



THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN INGÉNIERIE

PAR
VÉRONIQUE DASSYLVA-RAYMOND

ANALYSE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT DES AGRÉGATS
D'ALUMINE DANS LE PROCÉDÉ HALL-HÉROULT

MAI 2015

Directeur de thèse : László I. Kiss, Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)

Codirection : Sándor Poncsák, Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)

Soutenue le 11 mai 2015

Membres du Jury

Président du Jury :

Monsieur André Charrette, Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)

Examineurs :

Monsieur László I. Kiss, Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)

Monsieur Sándor Poncsák, Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)

Monsieur Benoit Bardet, Rio Tinto Alcan (RTA)

Doyen de la recherche et de la création : Monsieur Stéphane Allaire

RÉSUMÉ

La dispersion et la dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique sont des étapes critiques au bon fonctionnement du procédé Hall-Héroult. La présence d'agrégats d'alumine dans le bain ou dans la couche de métal nuit à la fois au taux de dissolution de l'alumine et à la stabilité de la cuve. L'objectif de ce projet est de développer un modèle mathématique décrivant le comportement des agrégats d'alumine dans une cuve d'électrolyse.

Les mécanismes de transfert de chaleur et de masse rencontrés durant la durée de vie d'un agrégat, tels que la solidification/fusion de la gelée, l'évacuation de l'humidité, l'infiltration par le bain, la transition γ - α , la dissolution interne et externe, ont été modélisés en utilisant la méthode des différences finies. La programmation du modèle mathématique a été effectuée dans le logiciel MatLab[®] et le logiciel FactSage[®] est utilisé pour les calculs d'équilibre thermodynamique.

Des séries de simulations ont été effectuées pour des agrégats de 2, 5 et 10 mm de rayon afin de déterminer les paramètres ayant le plus d'impact sur leur durée de vie. Ces modélisations ont permis d'obtenir des corrélations reliant les principaux paramètres (concentration d'alumine dans le bain, surchauffe, composition du bain, vitesse d'écoulement) au taux de dissolution de l'agrégat.

ABSTRACT

Dissolution and distribution of alumina in the electrolyte bath are critical steps for the proper functioning of the Hall-Heroult process. The presence of alumina agglomerates in the bath or in the metal pad affects both the alumina dissolution rate and the stability of the cell. The objective of this project is to develop a mathematical model describing the behavior of alumina agglomerate in an electrolysis cell.

The mechanisms of heat and mass transfer encountered during the lifetime of an agglomerate such as the solidification/melting of the freeze, moisture evolution, infiltration by the bath, γ - α transition, internal and external dissolution, were modelled using the finite difference method. The programming of the mathematical model was performed in MatLab[®] and the software FactSage[®] is used for thermodynamic equilibrium calculations.

A series of simulations were performed for agglomerates of 2, 5 and 10 mm radius to determine the parameters that have the greatest impact on their lifetime. These simulations have yielded correlations between the main parameters (alumina concentration in the bath, superheat, chemical bath composition, velocity) and the agglomerate dissolution rate.

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à adresser mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, le professeur László I. Kiss, qui m'a accompagné tout au long de ma formation aux cycles supérieurs. Je lui suis extrêmement reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de sa grande connaissance scientifique, de ses judicieux conseils ainsi que de son soutien moral lors des périodes plus difficiles.

Je souhaite ensuite remercier vivement mon co-directeur Sándor Poncsák pour sa participation active dans l'élaboration de cette thèse. Je remercie également professeur Patrice Chartrand pour son accueil lors de mes séjours à l'École Polytechnique de Montréal ainsi que pour sa contribution à ce projet. Je tiens aussi à souligner l'importante participation des assistants de recherche Alexandre Belley, Mélissa Fortin et François Michaud lors des études expérimentales.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du GRIPS pour la bonne ambiance de travail ainsi que pour les nombreux bons moments passés ensemble. Je tiens à remercier particulièrement Csilla Kaszás, Guillaume Bonneau, Sébastien Bolduc, Antoine Molin, Emmanuel De Varennes, Rémi St-Pierre, professeure Marie-Isabelle Farinas ainsi que les techniciens Patrice Paquette et Julien Tremblay avec lesquels j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Je tiens également à remercier Rio Tinto Alcan, le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada ainsi que le Fond national de recherche sur la nature et les technologies pour leur support financier.

Enfin, mes derniers remerciements, et non les moindres, vont affectueusement à ma famille et à mon entourage, particulièrement à mon père, Bernard, et à mon conjoint, Mario, pour leurs encouragements et leur soutien moral pendant ces interminables études au 3^{ième} cycle.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES SYMBOLES.....	xi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Le procédé Hall-Héroult	1
1.2 L'alumine.....	5
1.3 La dissolution de l'alumine.....	8
1.4 Formation des agrégats	10
1.5 Problématique	13
1.6 Objectifs	14
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	16
2.1 La croûte	17
2.2 Formation de la gelée et infiltration par le bain.....	18
2.3 Transition γ - α de l'alumine.....	24
2.4 Évolution de la température	25
2.5 Humidité de l'alumine	27
2.6 Dissolution de l'alumine.....	29
2.7 Modèle mathématique.....	31
CHAPITRE 3 MÉTHODE NUMÉRIQUE	33
3.1 Formulation des séries de Taylor, dérivée première et deuxième	34

3.2 Schémas de la méthode des différences finies	36
3.3 Système diffusif transitoire	37
3.4 Système convectif-diffusif transitoire.....	39
3.5 Méthode enthalpie.....	40
3.6 Critère de stabilité.....	42
3.7 Dépendance en température des propriétés thermophysiques	43
3.8 Discrétisation des équations de transfert de masse en différences finies.....	44
CHAPITRE 4 MODÉLISATION DES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES	45
4.1 Production et évacuation des gaz.....	46
4.2 Formation et fusion de la gelée avec diffusion de masse.....	51
4.3 Infiltration par l'électrolyte.....	59
4.4 Porosité, transformation γ - α et frittage.....	64
4.5 Dissolution interne.....	66
4.6 Dissolution après fusion complète de la gelée.....	69
4.7 Désintégration de l'agrégat.....	71
RÉSULTATS ET ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.....	73
5.1 Résultats.....	74
5.1.1 Validation.....	74
5.1.2 Formation/fusion de la gelée avec diffusion de masse	77
5.1.3 Infiltration par l'électrolyte et transition γ - α	85

5.1.4	Dissolution interne.....	92
5.1.5	Dissolution après fusion de la gelée.....	97
5.2	Étude expérimentale.....	107
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....		117
7.1	Principales conclusions.....	118
7.1.1	Solidification et fusion de la gelée.....	118
7.1.2	Infiltration par l'électrolyte.....	119
7.1.3	Transition γ - α de l'alumine.....	121
7.1.4	Dissolution interne de l'agrégat.....	122
7.1.5	Dissolution après fusion de la gelée.....	122
7.1.6	Désintégration de l'agrégat.....	123
7.2	Recommandations.....	124
RÉFÉRENCES.....		125
ANNEXE A : ÉQUATIONS EMPIRIQUES POUR LES PROPRIÉTÉS DU BAIN ...		133
A.1	Solubilité de l'alumine.....	133
A.2	Densité de l'électrolyte.....	133
A.3	Viscosité de l'électrolyte.....	134
A.4	Conductivité thermique du bain.....	134
A.5	Tension de surface du bain.....	135
A.6	Température du liquidus.....	135
ANNEXE B : CALCUL D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE (FACSTAGE®).		136

B.1 Composition de la gelée durant la fusion	136
B.2 Transition γ - α	142
ANNEXE C : MODÈLE MATHÉMATIQUE – GRAPHIQUES COMPLÉMENTAIRES	143
C.1 Validation du modèle	143
C.2 Solidification avec diffusion de masse.....	144
C.3 Effet de la vitesse de l'écoulement lors de l'infiltration	145
C.4 Effet de la température initiale lors de l'infiltration.....	149
C.5 Proportion d'alumine dissoute durant l'infiltration.....	152
C.6 Densité apparente	155
C.7 Impact de la concentration initiale d'alumine dans le bain sur la proportion de dissolution pour des agrégats de 2 et 10 mm de rayon	156
C.8 Impact de la concentration de AlF_3 et de CaF_2 sur la proportion de dissolution	157
ANNEXE D : PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES DE LA GELÉE PRODUITE SUR LES SONDES DE GRAPHITE.....	158
ANNEXE E : MICROSTRUCTURE DE LA GELÉE.....	159

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma du procédé Hall-Héroult	3
Figure 1.2 : Schéma du procédé Bayer, Grjotheim et al. [2], partiellement modifié.....	5
Figure 1.3 : Formation de radeau d'alumine, cas 1.....	11
Figure 1.4 : Formation de radeaux d'alumine, cas 2.....	12
Figure 1.5 : Formation d'un agrégat de forme sphérique, cas 3	12
Figure 1.6 : Formation d'un agrégats de forme sphérique, cas 4.....	13
Figure 1.7: Étapes de formation et impacts des agrégats sur le procédé Hall-Héroult.....	14
Figure 2.1: Images de croûte obtenues par microscopie électronique à balayage [5]	18
Figure 2.2 : Température à l'interface (t^*) et composition massique d' Al_2O_3 à l'interface (ω^*) et dans le solide (ω_{sol}), Solheim et al. [9].....	19
Figure 2.3 : a – Agrégat formé expérimentalement, Østbø [4], b – Diagramme de phase $Na_3AlF_6-AlF_3$ incluant la composition de chaque couche, Walker [8]	21
Figure 2.4 : Évolution de l'épaisseur de la gelée et du front d'infiltration, a- alumine γ , b- alumine α , Walker [8].	22
Figure 2.5 : Profondeur de pénétration dans l'alumine, Gerlach et al. [7]	23
Figure 2.6: Représentation schématique des plaquettes, Østbø [4]	25
Figure 2.7 : Évolution de la température dans un agrégat cylindrique de 50 mm de diamètre, Kobbeldt et al. [10] (La courbe 4 représente le thermocouple au centre de l'agrégat et la courbe 1 celui à la surface.)	26
Figure 2.8 : Évolutions de la température (agrégat cylindrique de 65mm de diamètre), a- alumine γ , b- alumine α , Walker [8].	27
Figure 4.1 : Schéma du modèle mathématique	46
Figure 4.2 : Représentation schématique des phases d'évacuation de gaz	47

Figure 4.3 : Fraction liquide en % massique pour un bain standard (5% massique de CaF_2 et 3% massique d' Al_2O_3) en fonction de la teneur en fluorure d'aluminium.....	54
Figure 4.4 : Diagramme de phase $Na_3AlF_6 - AlF_3$	59
Figure 4.5 : Différentes zones au front d'avancement, Damronglerd [28], partiellement modifié	61
Figure 4.6 : Solubilité maximale de l'alumine pour une gamme de concentration en AlF_3 élevée	67
Figure 4.7 : Types de désintégration.....	71
Figure 5.1 : Profil de température (adimensionnel) – agrégat de 5 mm (ligne pleine - modèle mathématique, pointillé – solution analytique).....	75
Figure 5.2 : Profil de température (adimensionnel) – agrégat de 5 mm (ligne pleine - modèle mathématique, pointillé – solution analytique).....	75
Figure 5.3 : Convergence de la température au centre de l'agrégat, a- évolution de la température sur 30 secondes, b- grossissement de (a)	76
Figure 5.4 : Effet de la taille de l'agrégat sur l'évolution de l'épaisseur de la gelée a- en fonction du temps, b- en fonction du nombre de Fourier, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α),	78
Figure 5.5 : Effet de la surchauffe du bain sur l'évolution de l'épaisseur de la gelée ($r_0 = 5mm$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	79
Figure 5.6 : Effet de la vitesse de l'écoulement sur l'évolution de l'épaisseur de la gelée ($r_0 = 5mm$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	80
Figure 5.7 : Effet de la vitesse de l'écoulement sur l'évolution de l'épaisseur de la gelée ($r_0 = 5mm$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02m/s$, alumine α).....	80
Figure 5.8 : Taux de solidification de la gelée pour un agrégat de 2 mm de rayon.....	81
Figure 5.9 : Profil de concentration d'alumine dans la gelée obtenue pour chaque modèle	82
Figure 5.10 : Concentration d'alumine dans la gelée en fonction du taux de solidification pour chacun des modèles	83

Figure 5.11 : Profil de concentration d' AlF_3 en excès dans la gelée	84
Figure 5.12 : Profil de température du liquidus dans la gelée	84
Figure 5.13 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 2 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	85
Figure 5.14 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	86
Figure 5.15 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 10 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	86
Figure 5.16 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 5^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	88
Figure 5.17 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 15^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	88
Figure 5.18 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 20^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	89
Figure 5.19 : Profil de température et évolution du front d'infiltration avec solidification du front a- $r_0 = 20\text{ mm}$, b- $r_0 = 30\text{ mm}$, ($\Delta T_{sur} = 15^\circ C$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	90
Figure 5.20 : Évolution de la densité apparente pour un agrégat d'un rayon de 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$)	91
Figure 5.21 : Impact de la transition γ - α sur le profil de température pour un agrégat d'un rayon de 5 mm (20% d'alumine α – lignes pleines, alumine α –lignes pointillées) ($\Delta T_{sur} = 15^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$)	92
Figure 5.22 : a- Profil de concentration du Al_2O_3 dans le liquide infiltrant et concentration du front, b- Proportion massique d' Al_2O_3 dissoute pour un agrégat d'un rayon de 2 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	94
Figure 5.23 : a- Profil de concentration du Al_2O_3 dans le liquide infiltrant et concentration du front, b- Proportion massique d' Al_2O_3 dissoute pour un agrégat d'un rayon 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	95

Figure 5.24 : a- Profil de concentration du Al_2O_3 dans le liquide infiltrant et concentration du front, b- Proportion massique d' Al_2O_3 dissoute pour un agrégat d'un rayon 10 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)	96
Figure 5.25 : Évolution de la masse d'alumine dans l'agrégat, du taux de dissolution et de la proportion d'alumine dissoute dans le bain, ($r_0 = 5mm$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α).....	98
Figure 5.26 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différents r_0 ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $\omega_{Al_2O_3, ini} = 3\%$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α)	100
Figure 5.27 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes concentrations initiales, ($r_0 = 5mm$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α)	101
Figure 5.28 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes surchauffes, ($r_0 = 5mm$, $\omega_{Al_2O_3, ini} = 3\%$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α) ...	102
Figure 5.29 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes vitesses d'écoulement autour de l'agrégat, ($r_0 = 5mm$, $\omega_{Al_2O_3, ini} = 3\%$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α).....	103
Figure 5.30 : a- Exemple d'image de formation de la glace, b- Exemple d'évolution de glace sur une sonde d'argent.....	108
Figure 5.31 : Effet Workman-Reynolds pour différentes températures initiales d'immersion, a- Évolution de la température au centre de la sonde, b- Évolution du potentiel Workman-Reynolds	109
Figure 5.32 : Schéma du montage expérimental RDCCell, Molin [31]	110
Figure 5.33 : a - Sonde de graphite de 2 pouces d'épaisseur, b - Sonde de graphite recouverte de gelée après 60 secondes d'immersion	111
Figure 5.34: Analyse MEB de gelée obtenue sur la sonde d'alumine ($t_{im}=35s$).....	113
Figure 5.35: Analyse MEB de gelée obtenue sur la sonde de cuivre ($t_{im}=25s$).....	113
Figure 5.36 : Images MEB de la gelée près de la surface de la sonde d'alumine.....	114
Figure 5.37: Microstructure au centre des échantillons de gelée.....	115

Figure 5.38 : Mesure température du liquidus pour une sonde de graphite, a- Évolution de la température au centre de la sonde, b- Évolution de la dérivée temporelle 116

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Taux de dissolution d'alumine, pour un bain à 1025°C, Thonstad et al. [18]	30
Tableau 3.1 : Résumé des schémas de discrétisation temporelle.....	36
Tableau 3.2 : Analogie entre les paramètres de diffusion de chaleur et de masse.....	44
Tableau 4.1 : Mesures expérimentales de porosité obtenues par Walker [8]	65
Tableau 5.1: Corrélations tf en fonction des différents paramètres.....	106
Tableau 5.2: Corrélations F en fonction des différents paramètres	106
Tableau 5.3 : Épaisseur de gelée obtenue sur les sondes de graphite	112
Tableau 5.4 : Épaisseur de gelée obtenue sur les sondes d'alumine et de cuivre	112

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Définition, Unité
A	Surface, m ²
A_0	Surface spécifique, m ² /m ³
C_p	Chaleur spécifique, J/(kg·K)
D_{ab}	Coefficient de diffusion, m ² /s
d_p	Diamètre moyen des particules, m
d_{pore}	Diamètre des pores, m
e	Épaisseur de la couche de gelée, m
f_{liq}	Fraction liquide (V_{liq}/V_{total}) de la gelée
$f_{s/f}$	Fraction de la réaction de sol./fusion du front infiltrant
\dot{g}	Génération de chaleur, W/m ³
h_c	Coefficient de transfert de chaleur, W/(m ² ·K)
h_m	Coefficient de transfert de masse, m/s
Δh_{diss}	Enthalpie de dissolution, kJ/kg
Δh_{H_2O}	Enthalpie de vaporisation, kJ/kg
$\Delta h_{\gamma\alpha}$	Enthalpie de réaction γ - α , kJ/kg
$\Delta h_{sol/fus}$	Enthalpie de solidification, kJ/kg
k	Conductivité thermique, W/(m·K)
k_e	Coefficient de partition à l'équilibre
k_{ne}	Coefficient de partition en non-équilibre
K	Constante expérimentale (équation Johnson-Mehl-Avrami)
K	Perméabilité intrinsèque, m ²

m	Masse, kg
$\dot{m}_{Al_2O_3}$	Taux de dissolution de l'alumine, kg/s
n	Constante expérimentale (équation Johnson-Mehl-Avrami)
P	Pression, kPa
\dot{q}	Flux de chaleur, W/m ²
r	Rayon, m
$R_{contact}$	Résistance de contact, m ² °C/W
\dot{r}	Taux de solidification, kg/(m ² s)
\dot{r}_{ag}	Taux de dissolution de l'agrégat, kg/(m ² s)
T	Température, °C
T_{bain}	Température du bain, °C
T_{diss}	Température de dissolution, °C
$T_{diss.int}$	Température de dissolution interne, °C
T_{liq}	Température du liquidus, °C
ΔT_{sur}	Surchauffe, °C
u	Vitesse, m/s
u_D	Vitesse de Darcy, m/s
u_f	Vitesse moyenne entre les pore, m/s
V	Volume, m ³
\dot{V}_g	Débit volumique, m ³ /s
X	Degré de transformation γ - α
\dot{X}	Vitesse de transformation γ - α , m ⁻¹
%H ₂ O	Pourcentage d'eau dans l'alumine, % massique
% α	Pourcentage d'alumine α , % massique

Symbole grec	Définition, Unité
α	Diffusivité thermique, m ² /s
γ	Fraction liquide (V_{liq}/V_{total}) du liquide infiltrant
δ	Couche limite, m
ε	Porosité
μ	Viscosité dynamique, Pa·s
ρ	Densité, kg/m ³
σ	Tension de surface, N/m
σ_u	Contrainte ultime, MPa
τ	Tortuosité
ω	Concentration, % massique
$\omega_{Al_2O_3}^*$	Concentration d'alumine dans le bain, % massique
$\omega_{satAl_2O_3}$	Solubilité maximale de l'alumine, % massique

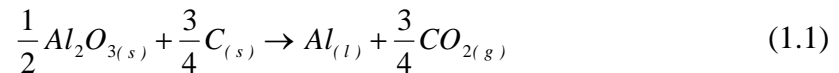
Nombre adimensionnel		Indice	Définition
	Définition	<i>ag</i>	Agrégat
<i>Bi</i>	Nombre de Biot	<i>b</i>	Bain
<i>Fo</i>	Nombre de Fourier	<i>f</i>	Fluide (espace entre les grains)
<i>Nu</i>	Nombre de Nusselt	<i>g</i>	Gaz
<i>Pe</i>	Nombre de Péclet	<i>i</i>	Indice spatial
<i>Pr</i>	Nombre de Prandtl	<i>j</i>	Indice temporel
<i>Re</i>	Nombre de Reynolds	<i>l</i>	Liquide
		<i>s</i>	Solide

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Le procédé Hall-Héroult

Le procédé Hall-Héroult consiste à électrolyser de l'alumine dissoute dans un bain de sels fondu à l'aide d'un courant continu afin de produire de l'aluminium sous forme liquide. Le courant électrique, de l'ordre de 100 à 600 kiloampères, passe entre les anodes de carbone consommables et la cathode pour produire la réaction suivante :



L'aluminium liquide se dépose sur la cathode et l'oxygène de l'alumine réagit avec le carbone des anodes pour produire principalement du dioxyde de carbone (CO_2). La cryolite (Na_3AlF_6) fondue, principal constituant du bain électrolytique, se dissocie en ions Na^+ et $AlF_x^{(3-x)-}$ où x varie de 4 à 6. L'alumine est dissoute en différents ions complexes, principalement en $Al_2OF_6^{2-}$, $Al_2OF_6^{4-}$ et $Al_2O_2F_4^{2-}$. Thonstad et al. [1] présente une vue d'ensemble de la structure ionique des systèmes $NaF-AlF_3$, $NaF-AlF_3-Al_2O_3$ ainsi que celle des divers additifs et impuretés. Bien que la structure ionique du

bain électrolytique soit étudiée depuis plus de 80 ans, elle demeure toujours un sujet complexe et controversé.

L'alumine, extraite de la bauxite par le procédé Bayer, est introduite dans la cuve à un taux de 0.5 à 2 kg/min dans le canal central ou en différents points de la cuve, généralement de 2 à 5 points. L'alimentateur utilise un cylindre pneumatique, nommé piqueur, afin de briser la croûte permettant ainsi à l'alumine d'atteindre le bain. Le système de contrôle d'alimentation utilise un algorithme relié à la résistance électrique de la cuve pour maintenir la concentration d'alumine dans le bain entre 2 et 4% massique.

Le bain est principalement composé de cryolite (Na_3AlF_6), d'alumine (Al_2O_3) et de différents fluorures (fluorure d'aluminium (AlF_3), fluorure de calcium (CaF_2), fluorure de magnésium (MgF_2), fluorure de lithium (LiF), fluorure de potassium (KF)), ajoutés dans le but de réduire la température du liquidus du bain. La composition chimique typiquement utilisée en industrie est de 11% massique en excès d' AlF_3 , de 5% massique de CaF_2 et de 3% massique d' Al_2O_3 . Les fluorures de magnésium, de lithium et de potassium ne sont pas toujours utilisés et leur concentration se chiffre à moins de 4% massique. Le bain électrolytique, chauffé uniquement par effet Joule, est maintenu à une température comprise entre 940 et 970°C. La surchauffe, un des paramètres opérationnels importants du procédé, est définie comme la différence entre la température du bain et celle du liquidus et varie typiquement entre 5 et 20°C.

La production et l'évacuation du dioxyde de carbone aux anodes et l'effet magnétohydrodynamique ayant lieu dans la couche de métal, créent un écoulement dans le bain électrolytique et dans la couche de métal liquide. Les bulles de CO_2 formées aux anodes contribuent grandement à l'homogénéisation de la concentration d'alumine dans le bain. L'effet magnétohydrodynamique produit une déformation de l'interface bain-métal (roulis de la nappe de métal).

La cuve d'électrolyse est principalement constituée d'anodes précuites de carbone ou d'une anode dans le cas des cuves Söderberg, d'un bain électrolytique, d'une couche de métal, d'un système d'alimentation d'alumine et de fluorure d'aluminium ainsi que du bloc cathodique qui inclut le bloc de carbone, les barres collectrices, un bloc d'isolation et une coquille d'acier, voir figure 1.1.

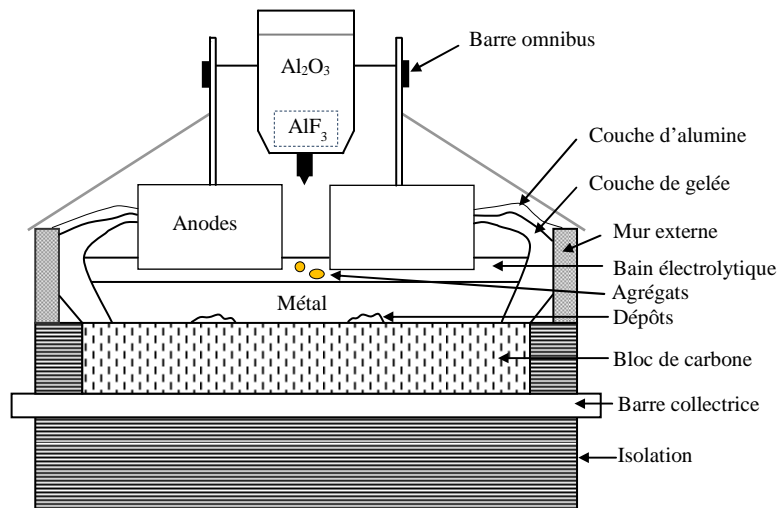


Figure 1.1 : Schéma du procédé Hall-Héroult

Une cuve à anodes précuites contient généralement 20 anodes qui doivent être remplacées, une à une, tous les 22 à 26 jours. La distance anode-cathode, définie comme la distance entre le bas des anodes et la cathode électrochimique (interface bain-métal), est d'environ 4 à 5 cm. La hauteur du bain est d'environ 20 cm et celle de la couche de

métal est comprise entre 15 et 25 cm. Une ligne de cuves modernes est généralement constituée de 150 à 288 cuves connectées en série. La chute de voltage, causée par les réactions électrochimiques, les surtensions de concentration et de réaction, ainsi que les différents résistances ohmiques, est comprise entre 4 et 4.5 volts.

Le procédé Hall-Héroult possède deux types de rendement ; un rendement de production, nommé efficacité de courant et un rendement énergétique. L'efficacité de courant correspond à la quantité réelle de métal produit dans la cellule sur la quantité théorique possible de produire selon la loi de Faraday. Il existe trois principales catégories de causes de perte d'efficacité de courant ; les pertes par réactions d'oxydoréduction, les pertes par chemins parasites du courant ainsi que les pertes physiques de métal. La plus importante perte d'efficacité de courant est reliée à la réoxydation du métal dissous dans le bain électrolytique. Dans la définition traditionnelle, la réaction de réoxydation du métal impliquait l'aluminium dissous tandis que dans la description plus moderne du phénomène, le métal responsable de la perte d'efficacité de courant serait le sodium dissous dans le bain électrolytique. L'efficacité de courant des cuves modernes se situe entre 90 et 95%.

Le rendement énergétique du procédé Hall-Héroult correspond à la quantité d'énergie utilisée pour la production de métal sur la quantité réelle consommée. Le procédé nécessite de 13-14 kWh pour produire 1kg d'aluminium et 50% de cette quantité d'énergie est évacuée de la cuve sous forme de perte de chaleur.

1.2 L'alumine

La bauxite contient de 40 à 60% d'alumine sous forme de gibbsite ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) et de boehmite ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). Le procédé Bayer, permettant l'extraction de l'alumine de la bauxite, est basé sur la dissolution sélective de l'alumine. Il comporte sept étapes, dont les trois plus importantes sont la digestion, la précipitation et la calcination, voir le schéma à la figure 1.2.

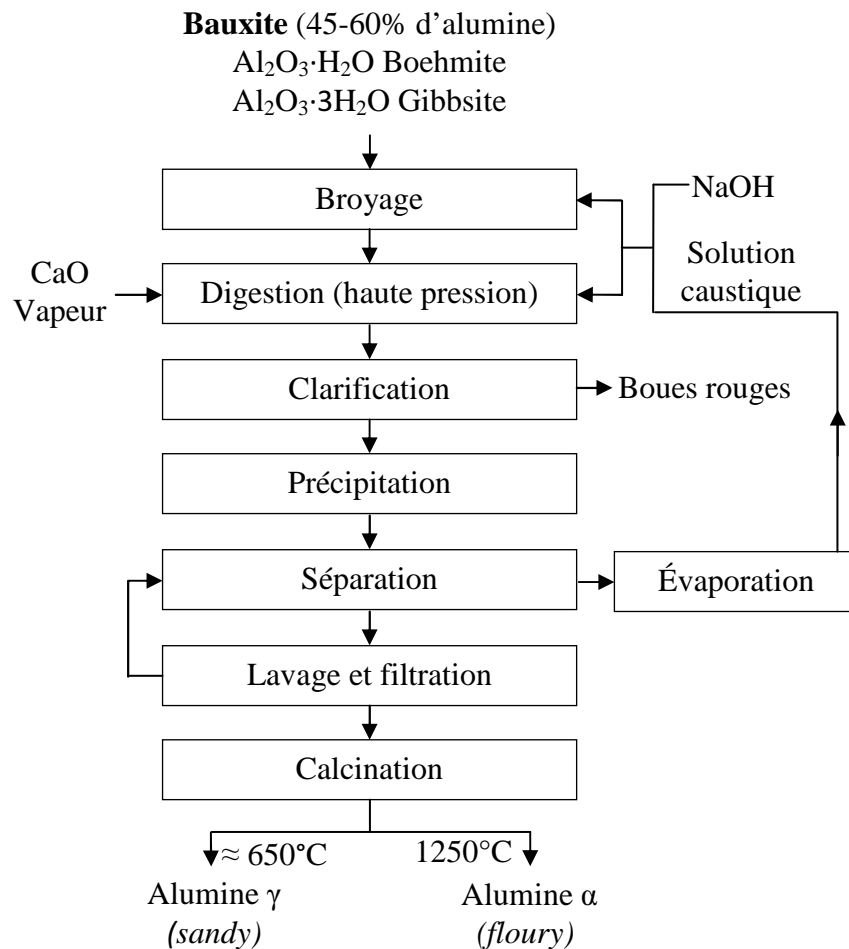
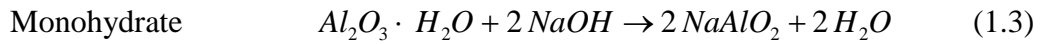
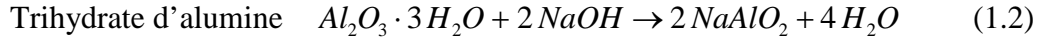
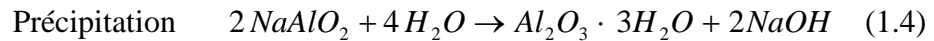


Figure 1.2 : Schéma du procédé Bayer, Grjotheim et al. [2], partiellement modifié

La bauxite broyée est dissoute dans une solution caustique (CaO , $NaOH$) et digérée à haute pression et haute température selon les réactions suivantes :



Le liquide provenant de la digestion, l'aluminate de sodium, est ensuite filtré, dilué, refroidit et précipité selon la réaction suivante :



Avant d'effectuer la dernière étape, la calcination, on lave et sèche le produit afin de réduire sa concentration en caustique. On chauffe par la suite la matière dans un four rotatif pour obtenir une forme métastable d'alumine, l'alumine γ . La forme la plus stable d'alumine, le corindon (alumine α), est obtenue avec une plus haute température de calcination, soit autour de 1250°C.

La concentration en alumine α dépend principalement de la température de calcination et est comprise entre 10 et 30% massique pour l'alumine utilisée dans les cuves industrielles. La teneur en alumine α affecte la formation de la croûte sur le dessus du bain en raison de son rôle sur le mécanisme de frittage (formation des plaquettes). La concentration doit être en dessous de 30% d'alumine α pour permettre la production d'une couche de croûte stable et résistante. L'alumine contient différentes impuretés, principalement des oxydes, dont la plus importante en masse est l'oxyde de sodium avec 0.5%. On retrouve aussi de l'oxyde de calcium, du silicium, du titane, de l'oxyde de fer, du phosphore ainsi que du vanadium.

L'alumine en poudre, aussi appelée en vrac a une densité comprise entre 900 et 1150 kg/m³ tandis que sa densité réelle, c'est-à-dire sans porosité, se situe autour de 3550 kg/m³. La porosité est définie comme le rapport entre le volume d'espace vide du milieu poreux sur le volume totale occupé par la matrice solide et l'espace vide. La porosité de l'alumine peut être mesurée expérimentalement par porosimétrie par intrusion de mercure et se chiffre autour de 0.75. La surface spécifique de l'alumine est calculée à partir de la technique Brunauer-Emmett-Teller (BET) basée sur la physisorption de l'azote. Cette propriété, particulièrement importante pour l'étude des réactions dans l'épurateur à sec et pour le mécanisme de dissolution, permet de quantifier la surface interstitielle entre le solide et le fluide. La surface spécifique BET varie grandement selon la teneur en alumine α et est comprise entre 5 et 100 m²/g.

La taille moyenne des particules d'alumine est d'environ 100 μm de diamètre et varie de 20 à 150 μm . Les particules trop fines (moins de 45 μm) ou trop grosses (plus de 100 μm) ont des impacts négatifs sur le procédé. Les particules fines produisent de la poussière durant les opérations tandis que celles de grande taille diminuent le taux de dissolution.

L'humidité est présente dans l'alumine sous trois différents niveaux, soit l'humidité, le LOI et le MOI. Le premier correspond au pourcentage de perte massique entre 0°C et 110°C et est associée aux molécules d'eau condensées dans les pores ainsi que celles physiquement adsorbées. Les deux autres, le LOI (*Loss On Ignition*) et MOI (*Moisture On Ignition*), correspondent respectivement à la perte massique de 110 à 300°C et de 300 à 1000°C. Les molécules d'eau libérées dans ces gammes de température correspondent à

l'eau chimiquement adsorbée sous forme d'hydrates d'alumine (*structural water*). L'humidité, généralement comprise entre 0 et 1.5% massique de l'alumine en poudre, réagit avec le bain électrolytique pour former du *HF* mais a par contre un effet bénéfique sur la dissolution de l'alumine jusqu'à une certaine limite autour de 1% massique. La désorption explosive de l'humidité produit un effet de dispersion des grains d'alumine dans le bain ce qui accroît le taux de dissolution, tandis qu'une haute teneur en alumine γ peut entraîner des problèmes lors de l'alimentation de la cuve en alumine (formation d'un volcan).

En plus d'être la matière première du procédé, l'alumine est utilisée dans le système d'épuration à sec afin d'adsorber les gaz fluorés (*HF* et *NaAlF₄*) provenant de la cuve. Une couche d'alumine est aussi ajoutée sur le dessus de la croûte afin de réduire les pertes de chaleur par le dessus de la cuve et afin de réduire l'oxydation des anodes par l'air.

1.3 La dissolution de l'alumine

La dissolution des grains individuels d'alumine est contrôlée par le transfert de masse dans les conditions standards d'opération de la cuve, plus spécifiquement avec une surchauffe comprise entre 2 et 15°C. Le taux de dissolution ($\dot{m}_{Al_2O_3}$) contrôlé par transfert de masse, décrite par l'équation ci-dessous, est influencé par le coefficient de transfert de masse entre l'alumine et le bain (h_m), par la surface de contact (A) ainsi que par la différence entre la solubilité maximale et la concentration d'alumine dans le bain ($\Delta\omega$).

$$\dot{m}_{Al_2O_3} = h_m \rho_b A (\omega_{Al_2O_3}^* - \omega_{satAl_2O_3}) \quad (1.5)$$

Le coefficient de transfert de masse est principalement influencé par l'écoulement dans le bain et la surface contact varie en temps. La relation 1.5 permet de conclure que l'agglomération des grains d'alumine réduit la surface de contact entre l'alumine et le bain donc par le fait même le taux de dissolution. La force motrice est définie par la différence entre la concentration moyenne d'alumine dans le bain et la concentration à saturation aussi appelée solubilité maximale de l'alumine. L'ajout des différents additifs dans l'électrolyte permet de réduire la température du liquidus mais nuit à la dissolution car tous les additifs réduisent la solubilité de l'alumine.

Le taux de dissolution dépend de plusieurs facteurs tels que la méthode d'alimentation, la qualité de l'alumine et de bain ainsi que des conditions d'opération. Il existe deux méthodes d'alimentation en alumine, soit en un point dans le canal central ou en différents points de la cuve. La deuxième méthode est à privilégier car elle permet une meilleure dispersion de l'alumine.

L'alumine ayant une faible teneur en alumine α , associé à une haute teneur en humidité (LOI autour de 1% massique) et une grande surface spécifique BET, produirait un plus haut taux de dissolution. Bien que l'enthalpie de dissolution de l'alumine α soit moins élevée que l'alumine γ et que la transition γ - α soit une réaction exothermique, le taux dissolution de l'alumine γ est plus élevé en raison de la désorption des hydrates d'alumine. En ce qui concerne les conditions d'opération, on observe généralement qu'une faible concentration d'alumine en tout point du bain électrolytique, qu'une

surchauffe adéquate ainsi qu'un bon brassage du bain, permettent d'accroître le taux de dissolution. Ces paramètres doivent par contre être optimisés car ils influencent grandement le bilan thermique et l'efficacité de courant de la cuve. En absence de conditions favorables à une dissolution rapide, on peut s'attendre à la formation de dépôts durs (amas d'alumine non dissous) qui peuvent se déposer sur la surface du métal ou sur la cathode.

1.4 Formation des agrégats

Lors de l'injection, les agrégats d'alumine sont encapsulés par une couche de bain solidifié, nommée gelée, qui les maintient physiquement ensemble. Cette gelée, formée sous un fort gradient thermique, ne doit pas être confondue avec la gelée sur les parois latérales de la cuve qui est obtenue sous de plus faibles gradients, ni avec la croûte qui possède une composition chimique très différente. Durant la fusion de la couche de gelée, une certaine quantité de bain liquide infiltre l'amas d'alumine, nommé agrégat. Cette infiltration produit une augmentation de la densité apparente qui peut entraîner l'agrégat vers le fond du bain. Il est aussi possible, dans le pire des cas, qu'il soit en mesure de briser la tension de surface de l'interface bain/métal pour ensuite se déposer sur la cathode. La transition γ - α de l'alumine, catalysée par la présence de fluorure présent dans le liquide infiltrant, crée un réseau d'interconnexion (plaquettes) qui permet à l'agrégat de conserver sa forme après la fusion complète de la gelée.

Les hypothèses de départ de la formation des agrégats sont basées sur les phénomènes observés dans le montage RDCell, une cuve expérimentale du GRIPS (Groupe de

Recherche en Ingénierie des Procédés et des Systèmes), dans les cuves industrielles ainsi que sur les observations rapportées dans la littérature. Les figures 1.3, 1.4, 1.5, et 1.6 tentent de représenter, la première étape de la formation des agrégats.

La formation des agrégats peuvent être influencée par divers paramètres tels que la teneur en eau, la quantité de masse ajoutée, la vitesse de chute et la fréquence d'alimentation. Les différents cas hypothétiques de formation des agrégats présentés ci-dessous montrent l'influence de certains de ces paramètres. Dans le premier cas, on pose que la quantité de masse ajoutée est relativement faible et on néglige l'effet de l'humidité. Une faible quantité d'alumine sous forme de poudre libre tombe sur la surface du bain électrolytique. Dû à la différence de température, d'environ 800°C, entre l'alumine (préchauffée à 150°C) et le bain, une couche de bain se solidifie sous la couche d'alumine, créant un radeau. La présence de cette couche de gelée empêche le mécanisme de dissolution car elle limite le contact direct entre l'alumine et le bain liquide. Dans cette condition, la dissolution de l'alumine est limitée par le transfert de chaleur car elle ne débutera que lorsque le bain fournira une quantité suffisante d'énergie pour la fusion partielle ou complète de cette couche.

CAS 1 : Radeau

Hypothèses:

- faible masse ajoutée
- faible humidité et M.O.I./L.O.I.

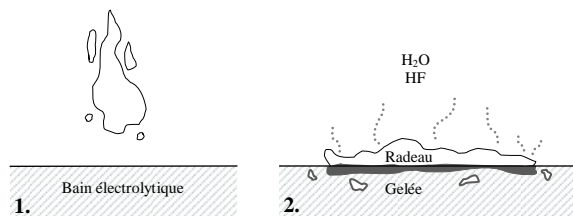


Figure 1.3 : Formation de radeau d'alumine, cas 1

Dans le second cas, on tient compte de l'effet de la teneur en eau qui produit grâce à sa désorption explosive un éparpillement de l'alumine sur la surface du bain. L'eau sous forme gazeuse extraite de l'alumine réagit par la suite avec le bain électrolytique pour former du fluorure d'hydrogène.

CAS 2 : Petits radeaux

Hypothèses:

- faible masse ajoutée
- haute teneur en humidité et M.O./L.O.I.

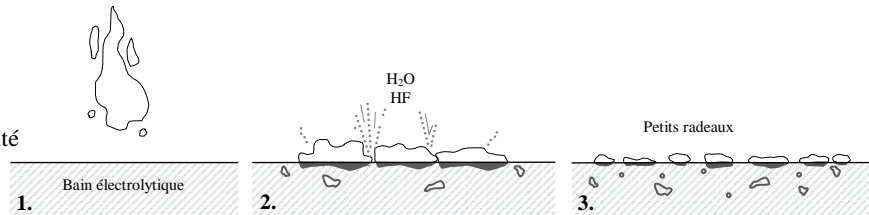


Figure 1.4 : Formation de radeaux d'alumine, cas 2

Avec l'ajout d'une masse d'alumine plus importante, on peut s'attendre à la formation d'agrégats complètement immergés dans le bain de forme plus au moins sphérique, voir figures 1.5 et 1.6. Lors du contact avec le bain, une certaine quantité d'alumine plonge plus profondément dans le bain et se retrouve par la suite isolé par une couche de gelée.

CAS 3 : Agrégat sphérique 1

Hypothèses:

- grande masse ajoutée
- sans tenir compte de l'effet de l'humidité

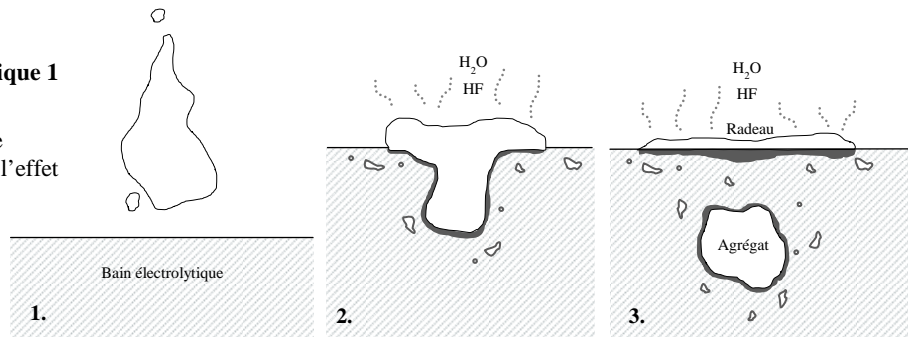


Figure 1.5 : Formation d'un agrégat de forme sphérique, cas 3

La fréquence d'alimentation peut aussi influencer la formation des agrégats. La figure ci-dessous présente un cas particulier où, à une haute fréquence d'alimentation, une quantité d'alumine pourrait atterrir sur un radeau existant. Sous le poids de l'alumine

nouvellement ajouté, le radeau pourrait couler ou casser, créant des amas d'alumine complètement immergés dans le bain.

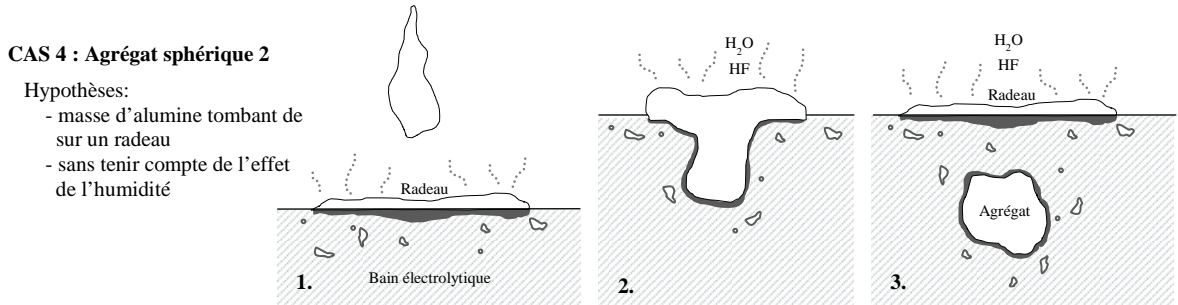


Figure 1.6 : Formation d'un agrégats de forme sphérique, cas 4

La teneur en eau de l'alumine pourrait permettre de réduire la taille des agrégats de forme sphérique. Durant la fusion de la gelée, l'évacuation des gaz crée une augmentation de pression interne dans l'agrégat qui serait en mesure de le diviser en plusieurs morceaux.

1.5 Problématique

La dispersion et la dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique sont des étapes critiques au bon fonctionnement du procédé Hall-Héroult. La présence d'agrégats d'alumine dans le bain électrolytique ou dans la couche de métal nuit à la fois au taux de dissolution de l'alumine et à la stabilité de la cuve. En effet, le taux de dissolution des agrégats est de plusieurs ordres de grandeur inférieur à celui de l'alumine dispersée librement sous forme de poudre. L'aspect le plus négatif relié à la formation des agrégats est la possibilité de former des amas d'alumine non-dissous infiltrés de bain (dépôts durs) sur la cathode. En plus de perturber le champ de vitesse et le champ électrique dans l'aluminium, la boue nuit au contrôle et à l'efficacité du procédé.

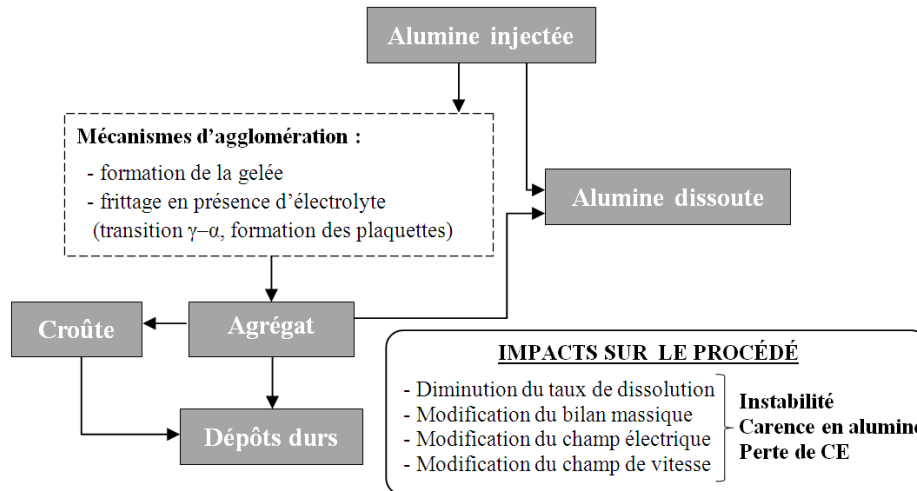


Figure 1.7: Étapes de formation et impacts des agrégats sur le procédé Hall-Héroult

Malgré ces aspects néfastes, résumés à la figure 1.7, le mécanisme d'agglomération de l'alumine est essentiel au bon fonctionnement du procédé. L'agglomération permet de produire la croûte sur le dessus du bain et des anodes qui joue un rôle primordial dans le bilan thermique. En plus de réduire les pertes de chaleur sur le dessus de la cuve, la croûte protège les anodes de l'oxydation et limite l'évacuation des gaz fluorés.

1.6 Objectifs

L'objectif de ce projet est de développer un modèle mathématique global, décrivant la formation et la dissolution d'un agrégat d'alumine. Le modèle inclura les différents mécanismes de transfert de chaleur et de transfert de masse ayant lieu depuis le premier contact entre l'alumine et le bain jusqu'à la dissolution complète de l'agrégat. Le développement de ce modèle mathématique permettra d'améliorer la compréhension des phénomènes entourant la formation et la dissolution des agrégats d'alumine et permettra en plus de cibler les paramètres ayant le plus d'impact sur leur durée de vie. De plus, le

modèle mathématique sera utilisé afin d'obtenir différentes relations reliant le taux de dissolution des agrégats aux principaux paramètres d'entrée du modèle.

$$\dot{r}_{ag} = f(r, \% \alpha, u, \omega_{i,bain}, \Delta T_{sur}, \dots) \quad (1.6)$$

Ces relations permettront de quantifier l'impact de la composition de l'alumine (teneur en alumine α , LOI) et des conditions d'opération de la cuve (température, composition du bain, etc....) sur le taux de dissolution des agrégats. De plus, les courbes de dissolution des agrégats obtenues par ce modèle mathématique pourront être utilisées dans un modèle numérique simulant l'ensemble du procédé Hall-Héroult.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

La formation d'agrégats d'alumine fut pour la première fois définie par Roselth et Thonstad [3] comme étant une combinaison de l'apparition d'une couche de bain solidifié (gelée) et de la transformation γ - α de l'alumine. Cette couche de bain solidifiée piège les grains d'alumine et les maintient physiquement ensemble, tandis que le changement de phase γ - α crée un réseau d'interconnexion (*interlocking network*). Le mécanisme d'agglomération de l'alumine, tel que détaillé par Østbø [4], résulte du rapide grossissement des grains et de la recristallisation durant le changement de la phase métastable γ à la phase stable α (corindon) en présence d'électrolyte.

La majorité des études menées en industrie concluent que la formation d'agrégats est principalement reliée à la méthode d'alimentation en alumine de la cuve. La désorption violente de l'humidité de l'alumine augmente la dispersion de l'alumine sur la surface du bain ce qui réduit le risque de formation d'agrégats et peut également fractionner d'autres amas. Une surchauffe de plus de 7°C, une faible surface spécifique BET et un fort écoulement dans le bain sont, selon Jain et al. [44], des conditions d'opération et des propriétés pouvant minimiser la formation d'agrégats.

2.1 La croûte

Les expériences de Townsend et Boxall [5] ont démontré que l'utilisation d'alumine ayant une faible teneur en phase α permet de former une croûte d'une grande résistance mécanique. À l'opposé, la croûte formée d'alumine riche en α est constituée de petits cristaux rapprochés et possède une faible résistance mécanique. Selon Johnston et Richards [6], la croûte formée à partir d'alumine à haute teneur en corindon se dissout plus rapidement que la croûte plus dure en cas de chute dans le bain.

La transition γ - α et la recristallisation produisent des cristaux, aussi appelés plaquettes, qui créent un réseau d'interconnexion en plus d'espacer les grains. La figure 2.1 montre la présence de plaquettes de deux différentes tailles sur une croûte immergée durant 3 minutes dans le bain. Les plaquettes de $1.5\mu\text{m}$ sont dues à la recristallisation tandis que celles de $0.5\mu\text{m}$ sont précipitées durant l'immersion et ne contribuent pas à la formation du réseau d'interconnexion.

L'augmentation de l'espacement entre les grains, causée par la formation des plaquettes facilite l'infiltration par l'électrolyte. L'infiltration du bain dans l'alumine augmente sa densité et par le fait même sa dureté. La teneur en électrolyte peut atteindre 50% massique pour une croûte industrielle [4].

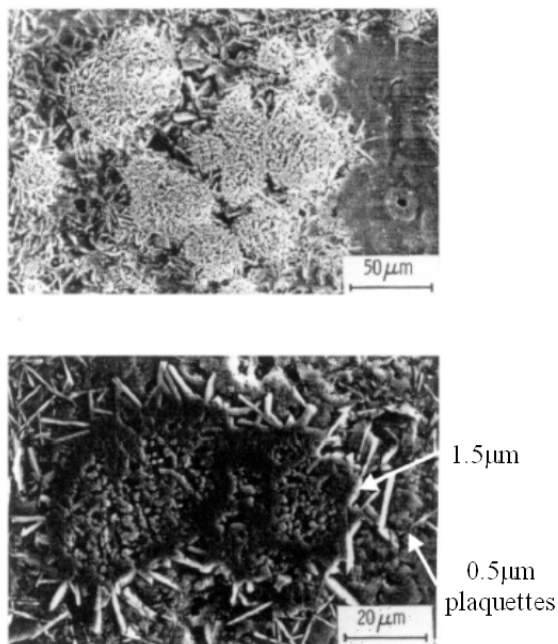


Figure 2.1: Images de croûte obtenues par microscopie électronique à balayage [5]

2.2 Formation de la gelée et infiltration par le bain

La formation et la fusion de la gelée sont les mécanismes, contrôlés par transfert de chaleur, les plus longs de la durée de vie de l'agrégat. Selon les expérimentations de Walker [8], la durée de vie de la gelée est d'approximativement 60 secondes pour un agrégat cylindrique de 15mm de diamètre et de 150 à 180 secondes pour un agrégat d'un diamètre de 65mm. Walker conclut également que la gelée serait un mélange d'électrolyte solide et liquide.

Solheim et al. [9] présentent un modèle de solidification d'électrolyte avec diffusion de masse (Al_2O_3 et AlF_3) incluant aussi l'étude de la formation de dendrites. Dans ce modèle le soluté est complètement rejeté de l'interface jusqu'à ce que la concentration du soluté soit égale à la concentration à l'eutectique. Une fois cette limite atteinte, le soluté

commence à être piégé (*solute trapping*) dans le solide. L'équation 2.1 permet de déterminer la concentration de soluté à l'interface (ω^*) et dans le solide (ω_{sol}) en fonction du taux de solidification (\dot{r}) et du coefficient de transfert de masse (h_m).

$$\frac{\omega^* - \omega_{sol}}{\omega^\infty - \omega_{sol}} = e^{\frac{\dot{r}}{\rho_b h_m}} \quad (2.1)$$

La figure ci-dessous présente un exemple de la composition massique d'alumine à l'interface solide/liquide et dans le solide, obtenues par le modèle de Solheim, en fonction du taux de solidification.

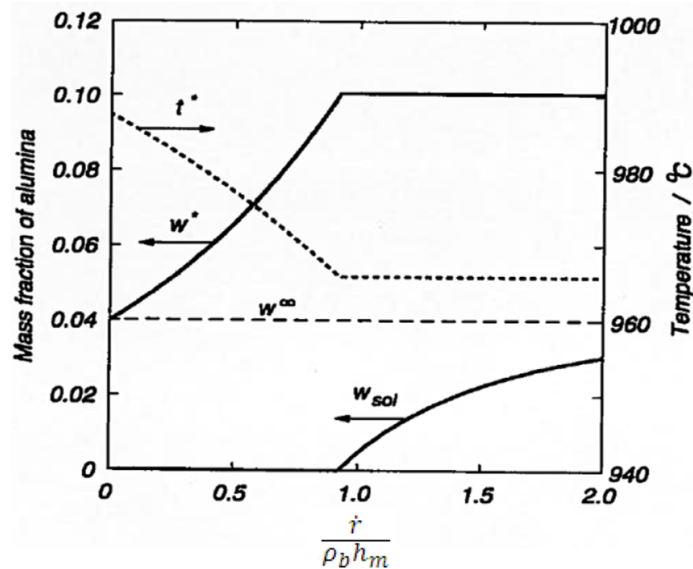


Figure 2.2 : Température à l'interface (t^*) et composition massique d' Al_2O_3 à l'interface (ω^*) et dans le solide (ω_{sol}), Solheim et al. [9]

On peut observer que pour des faibles taux de solidification, la totalité de l'alumine traverse l'interface ($\omega_{sol} = 0$) et la solidification se produit suivant l'équilibre thermodynamique. La concentration d'alumine à l'interface augmente jusqu'à la concentration eutectique selon l'équation 2.1 en posant $\omega_{sol} = 0$. On utilise ensuite cette

équation pour obtenir la concentration du soluté dans le solide en fixant la valeur de la concentration à l'interface.

Solheim et al. [9] mentionnent également qu'avec une vitesse de solidification inférieure à 1 mm/h, la gelée produite serait composée de cryolite pratiquement pure et que la température de l'interface serait égale à la température du liquidus. Les études expérimentales de Solheim et al. [9] ont aussi démontrées que la formation de dendrites était possible pour des taux de solidification inférieurs à $0.001 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$.

Walker [8] a observé que le phénomène d'infiltration par le bain avait lieu avant la fusion complète de la gelée. Étant donné l'imperméabilité de la gelée à l'électrolyte, Walker suppose que le liquide de la première infiltration pourrait provenir soit de fissures dans la gelée ou de la fusion d'une couche de gelée en contact avec l'alumine. La première hypothèse est moins probable selon Walker car aucune fissure n'a été observée lors de ses expérimentations.

Selon l'hypothèse de Walker, une mince couche d'électrolyte liquide, provenant de la fusion partielle de la gelée, entre en contact direct avec l'alumine et infiltre les pores de l'alumine. Le liquide infiltrant pénètre l'agrégat et peut se resolidifier si la température des grains est inférieure à la température du liquidus. Suite à la fusion complète de la gelée, un second front d'infiltration, ayant une composition chimique similaire à celle du bain, infiltre complètement l'agrégat qui se désintègre par la suite.

Walker a étudié l'avancement de ces deux fronts d'infiltration par immersion d'agrégats de forme cylindrique de 15mm et de 65mm de diamètre dans un bain électrolytique. Des expérimentations similaires ont été effectuées quelques années plus tard par Østbø [4].

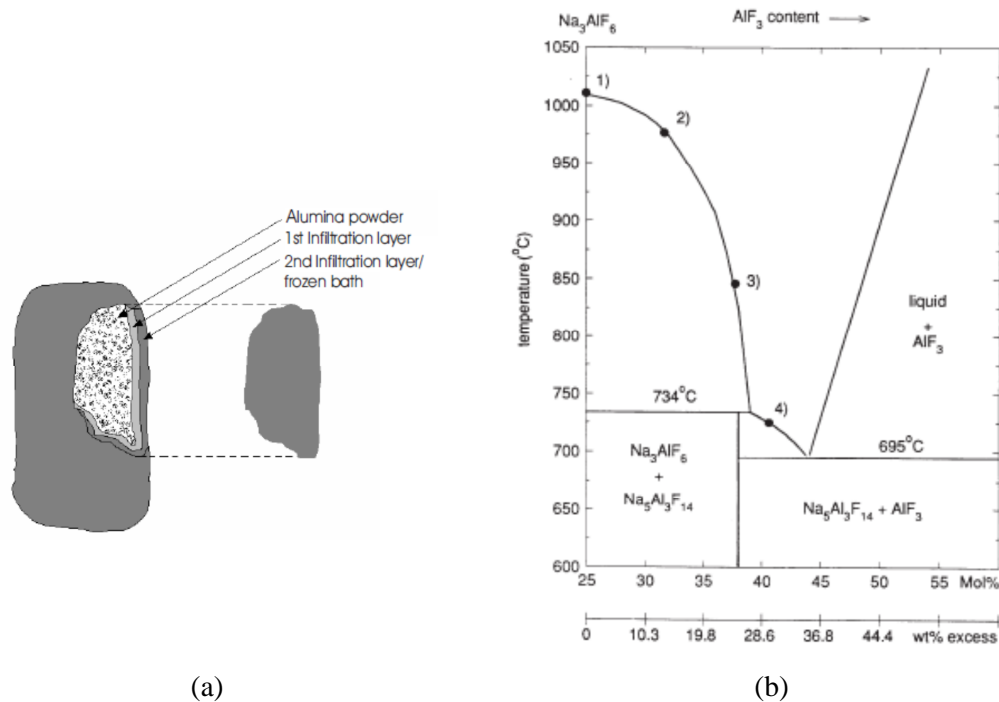


Figure 2.3 : a – Agrégat formé expérimentalement, Østbø [4], b – Diagramme de phase

Na_3AlF_6 - AlF_3 incluant la composition de chaque couche, Walker [8]

La concentration de chacune de ces couches est présentée à la figure 2.3. Le point 1 correspond à la cryolite pure, le point 2 à la gelée, le point 3 à la seconde infiltration et le 4 à la première infiltration. On constate que la température du liquidus du premier liquide s'infiltrant dans l'agrégat est beaucoup plus basse que celle de la seconde infiltration.

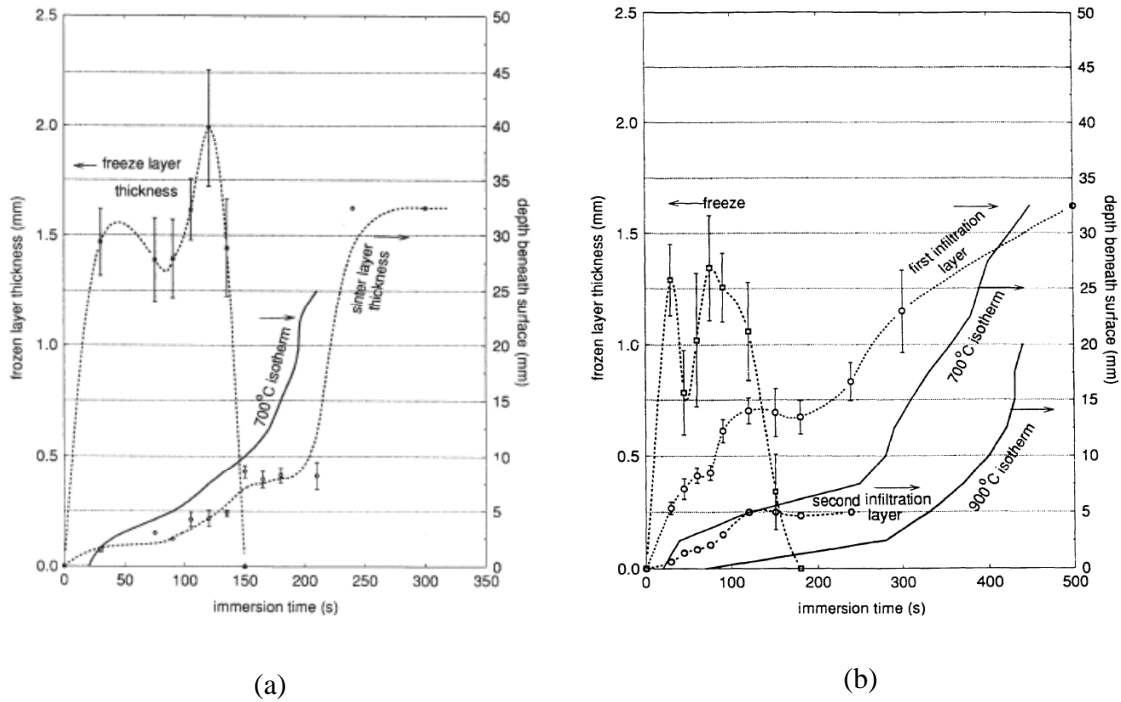


Figure 2.4 : Évolution de l'épaisseur de la gelée et du front d'infiltration,

a- alumine γ , b- alumine α , Walker [8].

Les résultats de Walker présentés à la figure 2.4 ont été obtenus en retirant les agrégats du bain électrolytique après un temps donné (moyenne de 10 essais par point). On remarque clairement que l'infiltration débute bien avant la fusion complète de la gelée. L'auteur a ajouté l'isotherme de 700°C, qui correspond à la température eutectique de l'électrolyte, afin de démontrer que l'infiltration est contrôlée par le transfert de chaleur. En effet, l'épaisseur de la couche infiltrée coïncide avec l'isotherme 700°C. La première infiltration contient plus de AlF_3 et possède une température du liquidus plus faible, tandis que la seconde est plus riche en Na_3AlF_6 . La seconde infiltration suit approximativement l'isotherme de 900°C.

L'infiltration de l'agrégat joue un rôle crucial dans le mécanisme d'agglomération. En effet, la formation de plaquettes/cristaux, créant le réseau d'interconnexion, est causée par le changement de phase γ - α en présence d'électrolyte liquide. Selon Østbø [4], l'étude de l'avancement du front d'infiltration est la clé de la compréhension des mécanismes d'interconnexion et de recristallisation. Gerlach et al. [7] estime la vitesse d'infiltration de l'électrolyte dans l'alumine à 0.1-1 mm/s, voir figure 2.5.

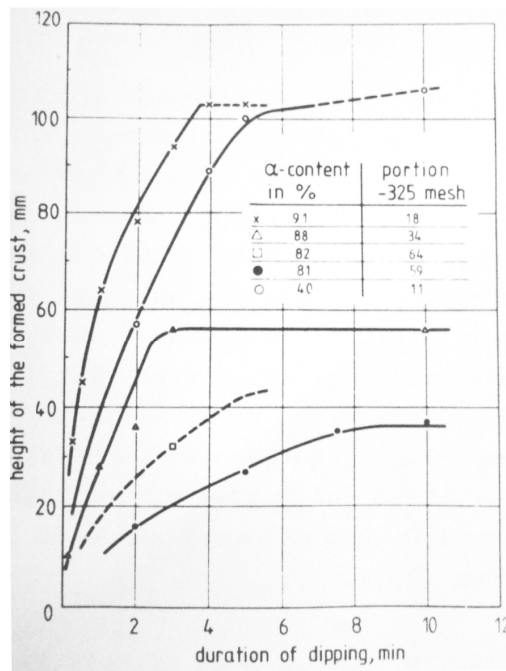
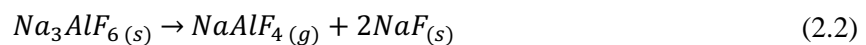


Figure 2.5 : Profondeur de pénétration dans l'alumine, Gerlach et al. [7]

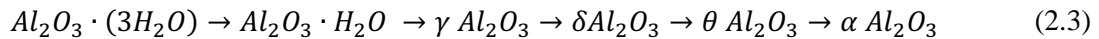
En plus de l'infiltration par l'électrolyte sous forme liquide, Walker [8] mentionne la possibilité d'une première infiltration du bain sous forme gazeuse. La réaction de sublimation du bain la plus probable serait la suivante :



Pour des températures comprises entre 850 et 950°C, la tension de vapeur du bain est comprise entre 0.002 – 0.005 atm (FactSage®).

2.3 Transition γ - α de l'alumine

Durant l'étape de calcination du procédé Bayer, l'alumine passe par une série de phases cristallines, nommées, phase de transition, avant d'aboutir à sa forme la plus stable, le corindon (alumine α).



La proportion des phases de transition δ et θ sont rarement mentionnées dans la littérature car elles sont difficilement détectables. Selon plusieurs auteurs (Rolseth et al. [3], Østbø [4], Kobbeltvedt et al. [10]), la transformation γ - α joue un rôle capital dans le mécanisme d'agglomération de l'alumine. Les travaux de Kobbeltvedt et al. [10] ont démontrés qu'il n'était pas possible de former un agrégat géométriquement stable à partir uniquement d'alumine α .

Selon Townsend et Boxall [5], Kobbeltvedt et al. [10] et Østbø [4], la formation de plaquettes résulte de la transformation γ - α en présence de cryolite liquide et est à l'origine de la création du réseau d'interconnexion entre les grains. La présence de plaquettes, voir figure 2.6, facilite le passage du liquide à travers la structure et contribue fortement à l'augmentation de la résistance mécanique. L'infiltration d'électrolyte liquide ayant une haute teneur en AlF_3 , a un effet catalyseur sur le changement de phase γ - α .

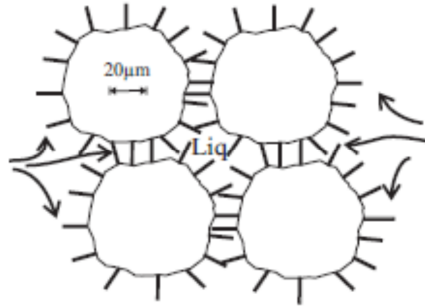


Figure 2.6: Représentation schématique des plaquettes, Østbø [4]

Le frittage de l'alumine est un phénomène complexe qui fait intervenir différents mécanismes tels que le grossissement des grains, la recristallisation et la formation des plaquettes. La cinétique de transformation γ - α peut être décrite par la théorie de Johnson-Mehl-Avrami. Le degré relatif de transformation γ - α peut être obtenu par l'équation suivante :

$$X = 1 - e^{-Kt^n} \quad (2.4)$$

Les coefficients K et n peuvent être obtenues par analyse XRD (diffractométrie de rayons X) et sont disponibles dans la littérature, dans Ostbo [4] par exemple. La réaction de transition γ - α est exothermique et son enthalpie de réaction se chiffre à -215.6 kJ/kg selon Thonstad et al. [1] et entre -224 kJ/kg et -233 kJ/kg selon FactSage® (voir calcul à l'Annexe B).

2.4 Évolution de la température

L'évolution de la température d'un agrégat cylindrique de 50 mm de diamètre immergé dans un bain électrolytique a été étudiée par Kobbeldt et al. [10] à l'aide de 4 thermocouples, voir figure 2.7

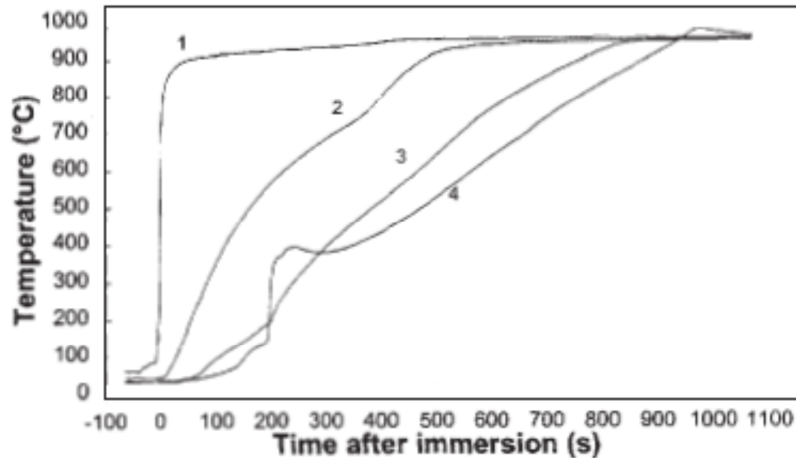


Figure 2.7 : Évolution de la température dans un agrégat cylindrique de 50 mm de diamètre, Kobbeldt et al. [10] (La courbe 4 représente le thermocouple au centre de l'agrégat et la courbe 1 celui à la surface.)

On remarque sur le thermocouple 2 une diminution du transfert de chaleur autour de 300 secondes due à la réduction du gradient thermique, suivi d'une augmentation subite qui serait selon l'auteur reliée à l'augmentation du transfert de chaleur causée par l'infiltration de l'électrolyte riche en AlF_3 . On note aussi un dépassement (*overshoot*) de la température sur le thermocouple 4 qui serait attribuable à la réaction exothermique de changement de phase γ - α . Les pentes négatives que l'on retrouve sur les thermocouples 3 et 4 seraient selon l'auteur causées par la réaction endothermique de dissolution de l'alumine.

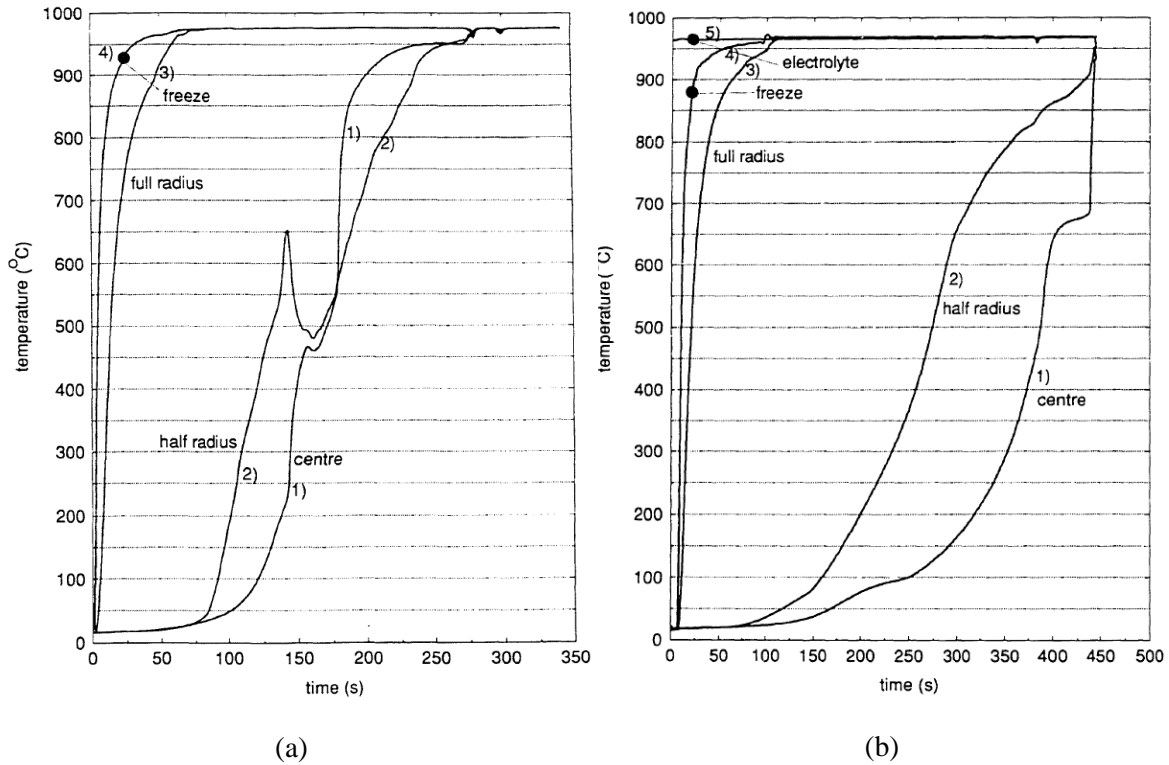


Figure 2.8 : Évolutions de la température (agrégat cylindrique de 65mm de diamètre),
a- alumine γ , b- alumine α , Walker [8].

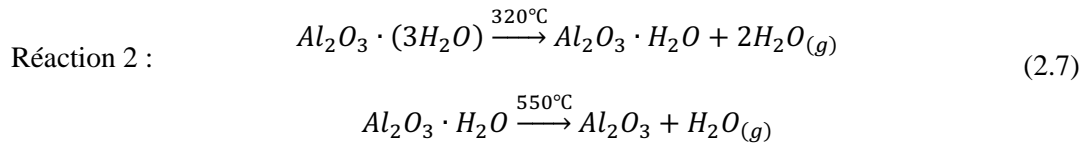
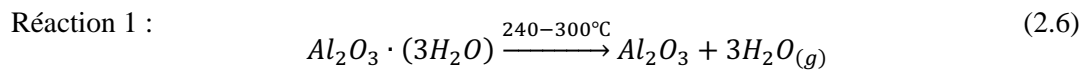
Les expérimentations de Walker sur les deux types d'alumine démontrent bien l'impact de la transition γ - α sur l'évolution du profil de température de l'agrégat. On constate, en observant la figure 2.8, que l'*overshoot* n'est présent que pour l'alumine γ et que la transition γ - α homogénéise la température interne de l'agrégat. On doit mentionner que la déshydratation de l'alumine contribue également à l'homogénéisation de la température interne et que la teneur en humidité est reliée à concentration d'alumine γ .

2.5 Humidité de l'alumine

La surface de l'alumine est polaire et a une forte affinité avec l'eau. La teneur en eau de l'alumine a un impact considérable sur le mécanisme d'agglomération et la cinétique de

dissolution. La désorption explosive de l'humidité disperse l'alumine sur la surface du bain ce qui limite l'agglomération et favorise la dissolution. Haverkamp et al. [11] ont démontré que l'alumine secondaire, celle provenant des épurateurs à sec et contenant un plus haut taux d'humidité, se dissout de 30 à 40% plus rapidement que l'alumine primaire.

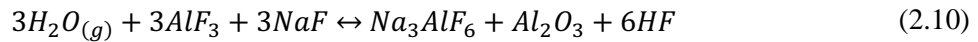
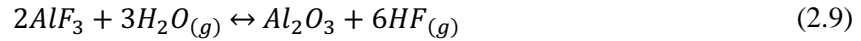
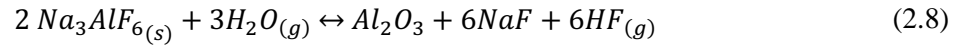
La déshydratation du trihydrate $Al_2O_3 \cdot (3H_2O)$ (*structural water*) peut se produire en une ou deux étapes.



Selon Llavona et al. [12], la seconde réaction est à privilégier dans le cas de l'alumine industrielle. On retrouve dans Patterson [13] une description détaillée des mécanismes d'hydratation de l'alumine.

La teneur en eau de l'alumine a un effet positif sur la dissolution mais ne doit pas dépasser 1% massique car elle peut aussi entraîner la formation de volcans. La présence de volcans sous l'alimentateur limite la dispersion de l'alumine qui au lieu de tomber comme une poudre libre tombe sous forme d'amas. La formation d'émissions gazeuses fluorées est aussi un aspect négatif important découlant de l'humidité de l'alumine. L'eau

sous forme gazeuse en présence d'électrolyte liquide forme du fluorure d'hydrogène HF selon les réactions 2.8, 2.9, 2.10.



Le fluorure d'hydrogène doit être ensuite récupéré par les épurateurs à sec pour des raisons environnementales et économiques.

2.6 Dissolution de l'alumine

Malgré la grande quantité d'énergie nécessaire au chauffage et à la réaction endothermique de dissolution de l'alumine, le taux de dissolution des agrégats est, selon plusieurs auteurs, limité par le transfert de masse. Le gradient de concentration, la surface de contact et de l'agitation du bain sont les facteurs les plus déterminants de la dissolution de l'agrégat. Le transfert de masse est généralement limité par la surface de contact et non par l'écoulement qui se chiffre autour de 5-10 cm/s dans le bain électrolytique. Selon Thonstad [14, 18] et al et Kobbeltvedt et al. [10], le taux de dissolution des agrégats est de 10^{-4} % massique/min comparativement à 0.3% massique/min pour des particules d'alumine dispersées.

L'observation du comportement de l'alumine après l'injection a été réalisée, à l'aide de creusets de quartz, par quelques équipes de recherche, Liu et al. [15] et Qui et al. [16]. Ces expérimentations ont permis de constater que l'alumine α tend à former un amas dans le fond du creuset tandis que l'alumine γ forme une croûte sur la surface du bain qui se brise et se dissout plus rapidement que l'amas d'alumine α . La bonne dispersion de l'alumine γ sur la surface de l'électrolyte serait due à sa plus forte teneur en humidité.

Thonstad et al. [18] ont étudié la cinétique de dissolution de tablettes d'alumine pressées et d'amas d'alumine non-dissous dans le fond du creuset de son montage expérimental (dépôts durs). Les échantillons ont été dissous avec différents niveaux d'agitation (*rotating disc*) et l'évolution de la concentration d'alumine a été mesurée par voltammétrie. Les taux de dissolution mesurés lors de ces expérimentations ainsi que ceux obtenues par Gerlach et al. [17] sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.1: Taux de dissolution d'alumine, pour un bain à 1025°C, Thonstad et al. [18]

	Vitesse RPM	$g Al_2O_3$ / $cm^2 min$	Référence
Tablette pressée, $\gamma - Al_2O_3$	200	0.11	Gerlach et al. [17]
Tablette pressée, $\alpha - Al_2O_3$	200	0.16	
Dépôts durs	39	0.086	Thonstad et al. [18]
Tablette pressée	39	0.035	
Tablette pressée	325	0.10	
Corindon frittée	325	0.04	

La dissolution de l'alumine dans la cryolite nécessite une quantité d'énergie considérable (réaction endothermique) soit d'environ 125kJ/mol (1225.5kJ/kg) pour la dissolution et de 94kJ/mol (921.57kJ/kg) pour le chauffage. Thonstad et al. [18] ont démontré qu'il était possible de dissoudre 1-2 % massique d'alumine dans une cuve ayant une surchauffe de

seulement 10°C, bien que la température du liquidus diminue de 5°C par % massique d'alumine ajoutée.

2.7 Modèle mathématique

Il n'existe pas dans la littérature de modèle mathématique ou numérique complet traitant de la formation et de la dissolution des agrégats. On retrouve par contre un certain nombre de modèles de dissolution de grains d'alumine individuels comme par exemple Hovland et al. [19] et Haverkamp et Welch [20] et Thonstad et al. [18].

Walker [8] a développé un modèle numérique utilisant la méthode des volumes finis afin de prédire la formation de la gelée sur des agrégats cylindriques et sphériques. Son modèle utilise la méthode de génération de chaleur interne afin de représenter le changement de phase. La comparaison entre les résultats de son modèle, présentés à la figure 2.9 et ses expérimentations sur les agrégats cylindriques a démontré que certains paramètres, tels que la transition γ - α et l'infiltration, ne pouvaient être négligés dans un modèle thermique. Taylor et Welch [21] ont également développé un modèle mathématique pour déterminer l'évolution de l'épaisseur de la gelée sur un bloc de graphite.

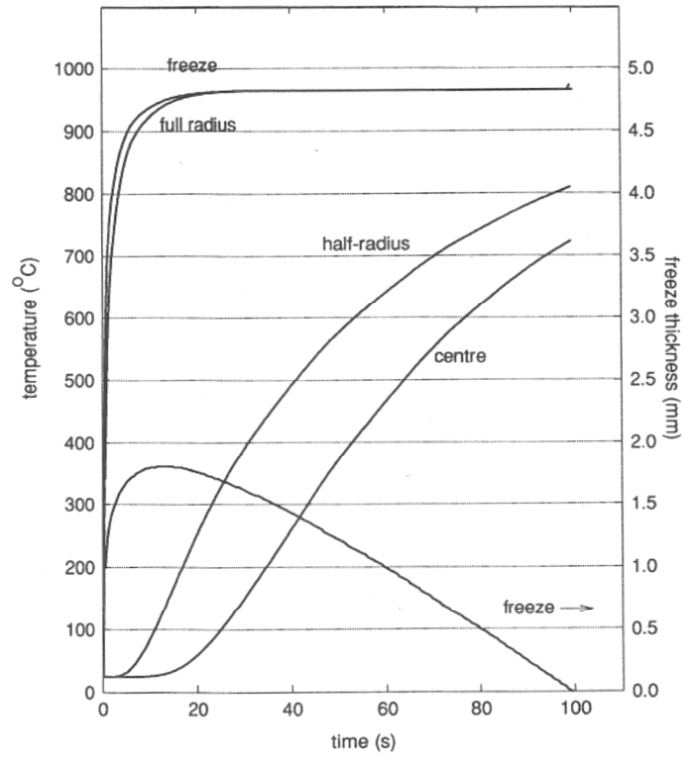


Figure 2.9 : Exemple de résultats obtenus par le modèle de Walker [8]

CHAPITRE 3

MÉTHODE NUMÉRIQUE

Les méthodes numériques telles que la méthode des différences finies (MDF), la méthode des volumes finis (MVF) et la méthode des éléments finis (MEF), sont utilisées afin de résoudre des équations à dérivées partielles qui ne possèdent pas de solution analytique exacte. La mise en œuvre de ces différentes méthodes numériques a lieu en quatre principales étapes, soit la mise en équation du modèle, la discrétisation des équations, l'élaboration du maillage et la résolution numérique du système.

La méthode des volumes finis est basée sur l'approximation des intégrales sur un volume de contrôle fini. Cette méthode, surtout utilisée pour résoudre les équations de mécanique de fluide, permet d'obtenir des approximations discrètes et conservatrices. Dans la méthode des éléments finis, les équations sont décrites sous une forme variationnelle, une forme dite "faible", tandis que la MVF utilise une formulation "forte". La MEF permet de solutionner les équations de dérivées partielles pour des géométries complexes. Sa complexité de développement et son coût en temps de calcul et en quantité de mémoire sont par contre des paramètres à considérer lors du choix de cette méthode.

La méthode des différences finies utilise les approximations des dérivés partielles (série de Taylor). La MDF est simple à formuler et a un temps de calcul raisonnable. Elle doit par contre se limiter à des géométries simples et une attention particulière doit être portée lors de l'application des conditions limites. Le choix de la méthode numérique s'est arrêté sur la méthode des différences finies étant donné la simplicité de la forme géométrique traitée dans cette étude ainsi qu'en raison du caractère intuitif de cette méthode.

Dans le chapitre 3, les principes de base de la méthode des différences finies seront présentés, soit la formulation des séries de Taylor, les différents schémas, les systèmes diffusifs et diffusif-convectif transitoire ainsi que les critères de convergence. L'ensemble des techniques reliées à la méthode des différences finies sont présentées dans Özisik [22].

3.1 Formulation des séries de Taylor, dérivée première et deuxième

La dérivée première d'une fonction $f(x)$ est définie comme suit :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x} \quad (3.1)$$

Selon la série de Taylor, la valeur de la fonction $f(x)$ autour de x correspond à l'équation 3.2 pour une valeur suivant x (vers l'avant) et par l'équation 3.3 pour une valeur précédant x (vers l'arrière).

$$f(x_0 + \Delta x) = f(x_0) + \left. \frac{df}{dx} \right|_0 \Delta x + \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_0 \frac{\Delta x^2}{2!} + \left. \frac{d^3 f}{dx^3} \right|_0 \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \quad (3.2)$$

$$f(x_0 - \Delta x) = f(x_0) - \left. \frac{df}{dx} \right|_0 \Delta x + \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_0 \frac{\Delta x^2}{2!} - \left. \frac{d^3 f}{dx^3} \right|_0 \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \quad (3.3)$$

En réorganisant ces deux équations, il est possible d'écrire l'approximation en différences finies de la dérivée première de la fonction $f(x)$:

$$f'_i = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad \text{vers l'avant} \quad (3.4)$$

$$f'_i = \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad \text{vers l'arrière} \quad (3.5)$$

$$f'_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad \text{centré} \quad (3.6)$$

Le terme $O(\Delta x)$ représente l'erreur de troncature et regroupe les dérivées d'ordre supérieur négligées dans l'approximation de la dérivée. Dans certain cas, pour être en mesure de traiter les conditions aux frontières on doit utiliser une formulation à trois points telle que présentée dans les équations 3.7 et 3.8.

$$f'_i = \frac{-3f_i + 4f_{i+1} + f_{i+2}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad \text{limite arrière} \quad (3.7)$$

$$f'_i = \frac{3f_i - 4f_{i-1} - f_{i-2}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad \text{limite avant} \quad (3.8)$$

De la même manière que pour la dérivée première, on isole la dérivée seconde de la série de Taylor pour obtenir les approximations suivantes :

$$f''_i = \frac{f_i - 2f_{i+1} + f_{i+2}}{\Delta x^2} + O(\Delta x) \quad \text{vers l'avant} \quad (3.9)$$

$$f_i'' = \frac{f_{i-2} - 2f_{i-1} + f_i}{\Delta x^2} + O(\Delta x) \quad \text{vers l'arrière (3.10)}$$

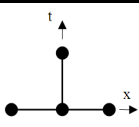
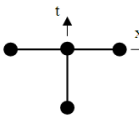
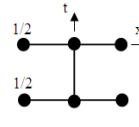
$$f_i'' = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{\Delta x^2} + O(\Delta x)^2 \quad \text{centré (3.11)}$$

On note que dans les deux cas, première et seconde dérivée, l'approximation centrée est plus précise car l'erreur de troncature est du second ordre $(\Delta x)^2$.

3.2 Schémas de la méthode des différences finies

Plusieurs types de schémas peuvent être utilisés pour la discrétisation en temps dans la méthode des différences finies. Les trois principales sont le schéma explicite, le schéma implicite et le schéma Crank-Nicolson mais on peut aussi mentionner le schéma combiné, le schéma *three-time level* et le schéma Runge Kutta. Le tableau ci-dessous résume les principaux schémas de discrétisation en différences finies.

Tableau 3.1 : Résumé des schémas de discrétisation temporelle

	Modèle x-t	Schéma	Stabilité	Ordre de précision*
Explicite		$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = f(u^n)$	Stable sous certaines conditions	$O(\Delta x^2, \Delta t)$
Implicite		$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = f(u^{n+1})$	Inconditionnellement stable	$O(\Delta x^2, \Delta t)$
Crank Nicolson		$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = \frac{1}{2}(f(u^n) + f(u^{n+1}))$	Inconditionnellement stable	$O(\Delta x^2, \Delta t^2)$

*Pour l'ordre de précision spatial, on utilise une approximation centrée.

En raison du grand nombre de non-linéarités rencontrées dans le modèle mathématique de formation des agrégats, le schéma qui a été retenu est le schéma explicite. Les non-linéarités du modèle proviennent principalement de la dépendance en température des propriétés thermophysiques ainsi que des différents couplages entre les mécanismes de transfert de masse et de chaleur. Bien que la stabilité du schéma explicite dépende de plusieurs conditions qui seront discutées dans la section 3.5, il offre la même précision qu'un schéma implicite.

3.3 Système diffusif transitoire

Dans la section 3.3 et 3.4, deux exemples de discrétisation par la méthode des différences finies de système diffusif et diffusif-convectif seront présentés. Ces systèmes d'équations sont directement reliés aux phénomènes physiques modélisés et présentés dans le chapitre 4. Il faut mentionner qu'à partir de ce point du document, les différentes équations différentielles et leurs formes discrétisées seront présentées en coordonnées sphériques étant donné la géométrie étudiée. L'équation de transfert de chaleur en régime transitoire 1D avec propriétés physiques constantes et en coordonnées sphériques s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\dot{g}}{k} \right) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\dot{g}}{k} \quad (3.12)$$

Étant donné la singularité au point $r = 0$, où le terme $\partial T / \partial r = 0$, on applique la règle de L'Hôpital et on obtient l'équation suivante :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 3 \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\dot{g}}{k} \quad (3.13)$$

L'équation de transfert de chaleur avec terme de génération de chaleur sous sa forme discrétisée, selon un schéma explicite, s'écrit comme suit :

$$\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\alpha \Delta t} = \left(\frac{T_{i-1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n}{\Delta r^2} \right) + \frac{1}{(i-1) \Delta r} \left(\frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + \frac{\dot{g}}{k} \quad (3.14)$$

Cette équation est valide pour les nœuds de $i = 2 \dots Ng + 1$ où $Ng + 1$ correspond au nombre total de nœuds et $\Delta r = R/(Ng)$ où R est le rayon de la sphère. Au point $r = 0$ ($i = 1$), on utilise l'équation 3.15.

$$\frac{T_1^{n+1} - T_1^n}{\alpha \Delta t} = 6 \left(\frac{T_2^n - T_1^n}{\Delta r^2} \right) + \frac{\dot{g}}{k} \quad (3.15)$$

La condition limite est appliquée à $i = Ng + 1$, et peut être soit :

1. une température imposée
2. un flux imposé (ou une frontière isolée, $\dot{q} = 0$)
3. un flux convectif ou radiatif ou convectif/radiatif
4. une condition d'interface entre deux solides

Dans le cas d'une température imposée, on remplace simplement la valeur de T_{Ng+1}^n par la température connue (T_{connue}) tandis que dans le cas d'un flux on isole T_{Ng+2}^n de l'équation suivante :

$$\dot{q} = k \frac{T_{Ng+2}^n - T_{Ng}^n}{2\Delta r} \quad (3.16)$$

On introduit ensuite T_{Ng+2}^n dans l'équation 3.14 évaluée au point $i = Ng + 1$. On effectue la même procédure dans le cas d'un flux convectif/radiatif mais en isolant le nœud fictif T_{Ng+2}^n de l'équation ci-dessous.

$$k \frac{T_{Ng+2}^n - T_{Ng}^n}{2\Delta r} = h_c(T_\infty - T_{Ng+1}^n) + \epsilon\sigma(T_{surr}^4 - T_{Ng+1}^n{}^4) \quad (3.17)$$

Pour la condition aux limites représentant l'interface entre deux solides, elle peut être traitée soit avec l'hypothèse d'un contact parfait entre les deux surfaces ou avec une résistance de contact. Dans le cas d'un contact parfait la température T_{Ng+1}^{n+1} est obtenue par l'équation suivante :

$$k_A \frac{T_{Ng+2}^{n+1} - T_{Ng+1}^{n+1}}{\Delta r} = k_B \frac{T_{Ng+1}^{n+1} - T_{Ng}^{n+1}}{\Delta r} \quad (3.18)$$

Pour tenir compte du fait que les solides en contact sont poreux et que les gaps d'air entre les deux surfaces agissent comme isolant, on introduit une résistance de contact dans le flux thermique de la façon suivante :

$$\dot{q} = \frac{\Delta T_{interface}}{R_{contact}} \quad (3.19)$$

où $R_{contact}$ est la résistance de contact en $m^2 \cdot C \cdot W^{-1}$ et doit être déterminée expérimentalement. On égalise le flux thermique présenté à l'équation 3.19 avec le flux discrétisé en deux ou trois points vers l'arrière pour obtenir la température de l'interface, T_{Ng+1}^{n+1} .

3.4 Système convectif-diffusif transitoire

L'étude de la formation et de l'évolution des agrégats fait intervenir des flux massiques infiltrant sous forme liquide ou gazeuse. Afin de considérer l'apport de chaleur de ces flux dans la matrice poreuse, le terme convectif doit être ajouté à l'équation de transfert de chaleur, voir équation 3.20.

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\dot{g}}{k} \right) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\dot{g}}{k} \quad (3.20)$$

On doit porter une attention particulière lors de la discrétisation du terme convectif afin de construire un schéma explicite stable. Pour ce faire, un schéma dit en amont (*upwind differencing*) sera utilisé pour discrétiser la première dérivée du terme convectif. Dans le cas où la vitesse u_i^n est supérieure à 0, le terme convectif est représenté par une différence vers l'arrière tel que présenté à l'équation 3.21.

$$\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = -u_i^n \left(\frac{T_i^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + \alpha \left(\left(\frac{T_{i-1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n}{\Delta r^2} \right) + \frac{1}{(i-1) \Delta r} \left(\frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + \frac{\dot{g}}{k} \right) \quad (3.21)$$

Tandis que dans le cas où la vitesse d'infiltration u_i^n est inférieure à 0, une différence vers l'avant est à préconiser.

$$\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = -u_i^n \left(\frac{T_{i+1}^n - T_i^n}{\Delta r} \right) + \alpha \left(\left(\frac{T_{i-1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n}{\Delta r^2} \right) + \frac{1}{(i-1) \Delta r} \left(\frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + \frac{\dot{g}}{k} \right) \quad (3.22)$$

Bien que l'ordre de précision du terme convectif soit du premier ordre, donc moins précis qu'une discrétisation centrée, le schéma en amont assure la stabilité du système.

3.5 Méthode enthalpie

Il existe plusieurs méthodes numériques pour tenir compte de la chaleur latente ou d'une enthalpie de réaction ou d'un changement de phase dans le bilan thermique, telle la méthode enthalpie, la méthode à capacité thermique équivalente et la méthode source. La méthode enthalpie a été sélectionnée pour traiter l'enthalpie de solidification du bain et pour l'enthalpie de dissolution de l'alumine. La méthode source (terme de génération de chaleur interne) sera aussi utilisée pour d'autres réactions comme celle de la

déshydratation de l'eau et celle de la transition γ - α . Les termes sources ou puits seront discutés plus en détails au chapitre 4.

La première étape de la méthode enthalpie consiste à réécrire les équations de transfert de chaleur sous une forme enthalpie en utilisant la relation suivante : $\Delta h = C_p \Delta T$.

L'équation 3.14 sous une formulation enthalpique devient :

$$\rho \left(\frac{h_i^{n+1} - h_i^n}{\Delta t} \right) = k \left(\frac{T_{i-1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n}{\Delta r^2} \right) + \frac{k}{(i-1)\Delta r} \left(\frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + \dot{g} \quad (3.23)$$

Le principe de base de la méthode enthalpique consiste à relier la température à l'enthalpie de la façon suivante:

$$T = \begin{cases} T_{réf} + h_i/C_p & \text{si } h_i < 0 \\ T_{réf} & \text{si } 0 \leq h_i \leq \Delta h \\ T_{réf} + (h_i - \Delta h)/C_p & \text{si } h_i > \Delta h \end{cases} \quad (3.24)$$

Les relations présentées en 3.23 sont applicables dans le cas où le changement de phase ou la réaction a lieu à une température finie correspondant à $T_{réf}$. L'algorithme débute par la résolution de l'enthalpie pour chaque nœud à l'aide de l'équation 3.23 et des conditions limites. On relie par la suite les enthalpies aux températures avec les relations en 3.24. Pour connaître la position exacte du front de solidification, on calcule la fraction liquide dans l'élément en changement de phase.

$$f_{liq} = \frac{h_i - C_p(T_i - T_{réf})}{\Delta h} \quad (3.25)$$

Étant donné que la température de référence ne se retrouve pas nécessairement sur le nœud de l'élément en changement de phase, on doit recalculer la température de ce nœud par interpolation.

3.6 Critère de stabilité

Pour assurer la stabilité de la méthode des différences finies utilisant un schéma explicite, différents critères doivent être respectés. Pour un maillage fixe correspondant à Δr , le pas de temps doit respecter le critère de stabilité de base qui est le suivant :

$$\frac{\alpha \Delta t}{\Delta r^2} \geq \frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad \Delta t \geq \frac{\Delta r^2}{2\alpha} \quad (3.26)$$

Ce critère est identique pour les coordonnées cartésiennes, cylindriques ou sphériques tel que démonté dans Özisik [22]. Bien que ce critère assure la stabilité de la solution, il est préférable d'utiliser $\Delta t \geq \frac{\Delta r^2}{6\alpha}$ au lieu de l'équation 3.26 afin de minimiser l'erreur de troncature. Ce critère doit être respecté dans chaque milieu et le matériau ayant la plus faible diffusivité thermique déterminera le pas de temps minimum à utiliser.

Pour les équations de transfert de chaleur incluant le terme convectif, le critère de stabilité relié à l'utilisation du schéma en amont s'écrit comme suit :

$$\Delta t \leq \left(\frac{6\alpha}{\Delta r^2} + \frac{|u|}{\Delta r} \right) \quad (3.28)$$

Le critère de convergence est relié à la condition limite de flux de chaleur convectif. Il doit satisfaire la condition suivante.

$$\frac{\alpha \Delta t}{\Delta r^2} \leq \frac{1}{2 \left(1 + \left(1 + \frac{1}{N_g + 1} \right) \frac{\Delta r h_c}{k} \right)} \quad \text{ou} \quad \Delta t \leq \frac{\Delta r^2}{2\alpha \left(1 + \left(1 + \frac{1}{N_g + 1} \right) \frac{\Delta r h_c}{k} \right)} \quad (3.27)$$

Ce dernier critère est présenté à titre informatif car la condition de flux convectif sera représentée par une conductivité équivalente dans le modèle mathématique.

3.7 Dépendance en température des propriétés thermophysiques

Les équations discrétisées dans les sections précédentes posaient comme hypothèse que les propriétés thermophysiques ne variaient pas avec la température. Pour tenir compte de la dépendance en température des propriétés, on utilise l'équation différentielle de conduction de chaleur en laissant la conductivité thermique dans la dérivée, voir 3.29.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(k(T) r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \dot{g} \quad (3.29)$$

On discrétise ensuite l'équation de la manière suivante :

$$(\rho C_p)_i \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = \left(\left(\frac{k_i^n + k_{i-1}^n}{2} \right) \frac{T_{i-1}^n - T_i^n}{\Delta r^2} + \left(\frac{k_{i+1}^n + k_i^n}{2} \right) \frac{T_{i+1}^n - T_i^n}{\Delta r^2} \right) + \frac{k_i^n}{(i-1) \Delta r} \left(\frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + \dot{g} \quad (3.30)$$

La dépendance en température crée une non-linéarité dans les schémas de différences finies du type implicite et Crank-Nicolson et peut être traitée par la technique de *lagging* des propriétés, qui permet de prédire la valeur de la propriété à partir de sa dérivée en température et de la dérivée temporelle de la température au point i . Ce problème n'est par contre pas rencontré avec l'utilisation d'un schéma explicite car les propriétés sont directement évaluées au temps n .

3.8 Discrétisation des équations de transfert de masse en différences finies

Pour les équations de diffusion de masse, il est possible d'utiliser l'analogie entre le transfert de chaleur et de masse du tableau 3.2, afin de réécrire les équations présentées dans la section 3.4 et 3.5.

Tableau 3.2 : Analogie entre les paramètres
de diffusion de chaleur et de masse

Transfert de chaleur	Transfert de masse
T	w
k	ρD_{ab}
\dot{q}	j
α	D_{ab}

En utilisant comme exemple l'équation 3.14 de conduction de chaleur, on obtient l'équation de continuité de l'espèce A (ω_a) :

$$\frac{\omega_i^{n+1} - \omega_i^n}{D_{ab}\Delta t} = \left(\frac{\omega_{i-1}^n - 2\omega_i^n + \omega_{i+1}^n}{\Delta r^2} \right) + \frac{1}{(i-1)\Delta r} \left(\frac{\omega_{i+1}^n - \omega_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + \frac{\dot{r}_A}{\rho D_{ab}} \quad (3.31)$$

Les analogies peuvent aussi être utilisées pour la description des conditions limites et le critère de stabilité de cette équation devient alors $\Delta t \geq \frac{\Delta r^2}{6D_{ab}}$.

CHAPITRE 4

MODÉLISATION DES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES

Le modèle mathématique d'évolution d'agrégats d'alumine, présenté dans ce chapitre, est divisé selon les sept principaux phénomènes physiques rencontrés lors de la durée de vie de l'agrégat, soit :

- la production et l'évacuation des gaz
- la formation et la fusion de la gelée avec diffusion de masse
- l'infiltration par l'électrolyte
- la transformation γ - α et le frittage
- la dissolution interne
- la dissolution après la fusion complète de la gelée
- la désintégration de l'agrégat

La méthode numérique sélectionnée pour résoudre le modèle mathématique est celle des différences finies qui est présentée en détails au chapitre 3. Le modèle utilise un schéma explicite centré et un maillage fixe. Le domaine est divisé en deux zones, la première représentant l'agrégat et l'autre représentant le bain. Le logiciel MatLab[®] a été choisi pour résoudre les bilans thermique et massique et le logiciel FactSage[®] sera utilisé pour les calculs d'équilibre thermodynamique.

La figure 4.1 représente la structure du modèle mathématique qui peut être divisé en six différents modules.

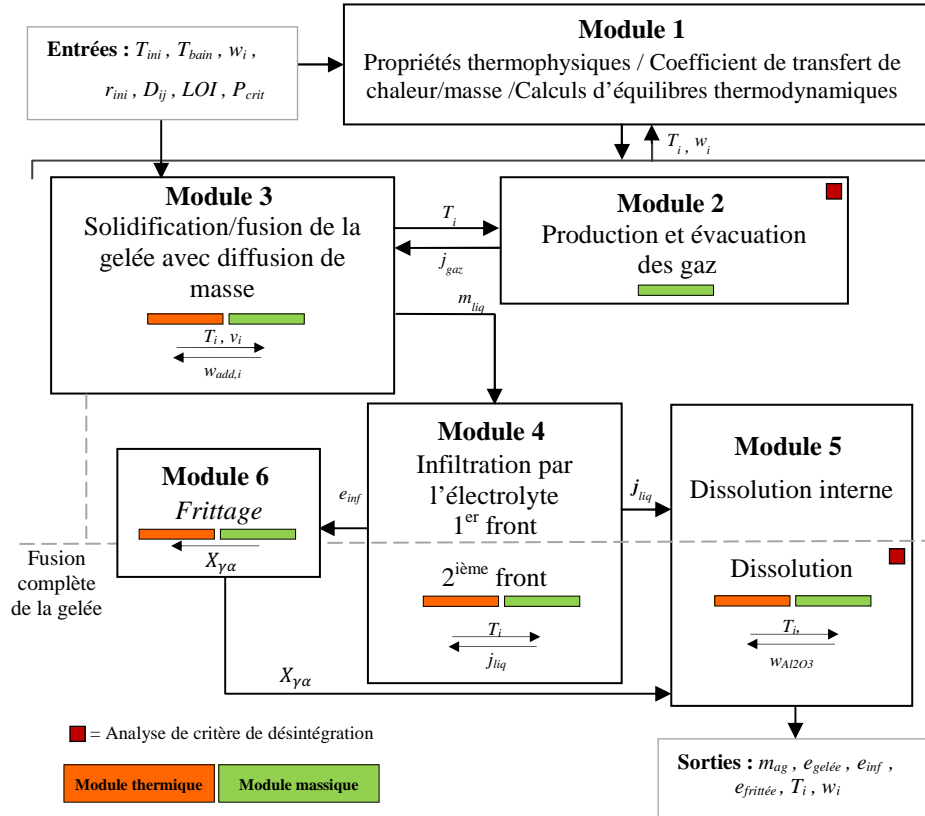


Figure 4.1 : Schéma du modèle mathématique

4.1 Production et évacuation des gaz

L'humidité de l'alumine peut grandement influencer le mécanisme d'agglomération et avoir un impact significatif sur le taux de dissolution de l'alumine. La désorption explosive permet de réduire la taille initiale des radeaux ainsi que des agrégats sphériques en plus de contribuer à l'homogénéisation de la température interne de l'agrégat.

Le mécanisme de formation et d'évacuation des gaz se produit en deux phases. Au début du chauffage, la production de vapeur d'eau crée une augmentation de la pression interne de l'agrégat qui est recouvert d'une couche de gelée. Lorsque la pression atteint une valeur critique, la gelée se fissure ce qui permet l'évacuation du gaz, voir figure 4.2.

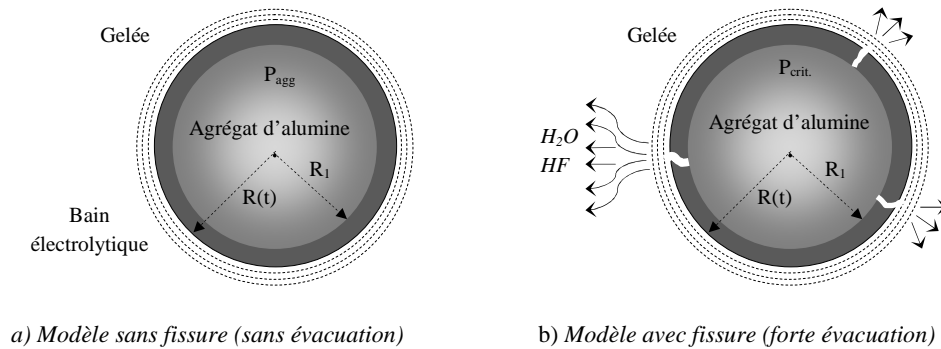


Figure 4.2 : Représentation schématique des phases d'évacuation de gaz

La pression critique dépend de l'épaisseur de la couche de gelée et peut être calculée par l'équation suivante :

$$P_{crit} = \frac{\sigma_u (r_e^2 - r_i^2)}{r_i^2} \quad (4.1)$$

La valeur de la contrainte ultime de la gelée (σ_u) à haute température ne se retrouve pas dans la littérature et est difficilement mesurable expérimentalement. Des calculs préliminaires, effectués avec une contrainte ultime de la gelée approximée à 2 MPa , valeur relativement élevée compte tenu de la température de l'électrolyte, ont permis de conclure que la première phase pouvait être négligée étant donné sa faible durée.

En présence d'un autre gaz, le transport de vapeur en milieu poreux fait intervenir deux mécanismes de transport différents, la diffusion et la filtration. La vitesse de filtration du gaz correspond à la loi de Darcy.

$$u_D = -\frac{K}{\mu_f} \frac{\partial P_f}{\partial r} \quad (4.2)$$

La perméabilité intrinsèque du milieu poreux (K) dépend de la porosité et du diamètre moyen des particules, supposées sphériques, et peut être obtenue par l'équation de Carman-Kozeny, présentée dans Kaviani [23].

$$K = \frac{\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} d_p^2 \quad (4.3)$$

L'équation de continuité dans l'agrégat s'écrit comme suit :

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho_f r^2 u_D) = 0 \quad (4.4)$$

L'équation de quantité de mouvement dans un milieu poreux incluant l'effet de Brinkman et le terme Ergun, s'écrit comme suit :

$$\frac{\rho_f}{\varepsilon} \left(\frac{\partial u_D}{\partial t} + u_D \cdot \frac{\partial u_D}{\partial r} \right) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 (r^2 u_D)}{\partial r^2} \right) - \frac{\mu}{K} u_D - \frac{0.55}{K^{0.5}} |u_D| u_D \quad (4.5)$$

Les équations 4.4 et 4.5 sont résolues numériquement (couplage pression-vitesse) pour obtenir le profil de vitesse dans l'agrégat à l'aide de la condition limite à l'interface agrégat-gelée.

Compte tenu du fait que le modèle mathématique est unidimensionnel, la condition limite (vitesse d'évacuation par les fissures) doit être approximée à partir de la différence de pression moyenne entre le bain et l'agrégat. La vitesse d'évacuation doit être ajustée de façon à représenter correctement le débit volumique d'évacuation de gaz ($\dot{V}_g = u_{fiss} A_{fiss}$). La vitesse d'évacuation effective peut être obtenue par l'équation suivante :

$$u_{eff} = u_{fiss} \frac{A_{fiss}}{A_{total}} \quad (4.6)$$

Durant la production et l'évacuation des gaz, le milieu solide et le fluide ne peuvent être considérés en équilibre thermodynamique. Pour traiter la conduction de chaleur dans les deux phases, le modèle *continuous-solid*, présenté dans Kaviany [23], a été utilisé. Ce modèle utilise un coefficient de transfert de chaleur interfacial pour représenter le transfert de chaleur entre les deux milieux. Les équations du bilan thermique dans les phases fluide (gazeux) et solide s'écrivent respectivement de la façon suivante :

$$\frac{\partial T^f}{\partial t} + u_f \frac{\partial T^f}{\partial r} = \frac{\alpha_f}{\varepsilon} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) + \frac{h_{fs} A_0}{\varepsilon (\rho C_p)_f} (T^s - T^f) \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial T^s}{\partial t} = \frac{\alpha_s}{(1 - \varepsilon)} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) + \frac{g_1}{(1 - \varepsilon) (\rho C_p)_s} - \frac{h_{fs} A_0}{(1 - \varepsilon) (\rho C_p)_s} (T^s - T^f) \quad (4.8)$$

Le terme convectif ne s'applique que dans la phase fluide et la vitesse moyenne dans les pores (u_f) est définie à l'aide de la vitesse de Darcy (u_D) de la façon suivante :

$$u_f = \frac{u_D}{\varepsilon} \quad (4.9)$$

Les propriétés thermophysiques du solide sont les propriétés de l'alumine sans porosité. Le couplage entre les deux phases apparaît dans le dernier terme de ces deux équations et fait intervenir la surface spécifique et le coefficient de transfert de chaleur interfacial. Ce dernier peut être déterminé par la corrélation obtenue expérimentalement par Wakao et Kaguei présenté dans Kaviany [23] pour des particules sphériques.

$$Nu = \frac{h_{sf}d}{k_f} = 2 + 1.1Re^{0.6}Pr^{1/3} \quad (4.10)$$

Le nombre de Reynolds peut être calculé à partir de la vitesse moyenne dans les pores ou celle de Darcy, $Re = \frac{\varepsilon u_f d}{\nu} = \frac{u_D d}{\nu}$. Les équations d'énergie discrétisées dans les deux phases sont présentées ci-dessous.

$$\begin{aligned} \frac{T_i^{f^{n+1}} - T_i^{f^n}}{\Delta t} = & -u_i^n \left(\frac{T_i^{f^n} - T_{i-1}^{f^n}}{\Delta r} \right) + \frac{\alpha_f}{\varepsilon} \left(\frac{T_{i-1}^{f^n} - 2T_i^{f^n} + T_{i+1}^{f^n}}{\Delta r^2} + \frac{T_{i+1}^{f^n} - T_{i-1}^{f^n}}{(i-1)\Delta r^2} \right) \\ & + \frac{h_{fs}A_0}{\varepsilon(\rho C_p)_f} (T_i^{s^n} - T_i^{f^n}) \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{T_i^{s^{n+1}} - T_i^{s^n}}{\Delta t} = & -u_i^n \left(\frac{T_i^{s^n} - T_{i-1}^{s^n}}{\Delta r} \right) + \frac{\alpha_f}{(1-\varepsilon)} \left(\frac{T_{i-1}^{s^n} - 2T_i^{s^n} + T_{i+1}^{s^n}}{\Delta r^2} + \frac{T_{i+1}^{s^n} - T_{i-1}^{s^n}}{(i-1)\Delta r^2} \right) \\ & - \frac{h_{fs}A_0}{(1-\varepsilon)(\rho C_p)_s} (T_i^{s^n} - T_i^{f^n}) + \frac{\dot{g}_1}{(1-\varepsilon)(\rho C_p)_s} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Durant toute la durée de la formation et de l'évacuation du gaz, on pose que l'infiltration par le liquide ne peut avoir lieu étant donné que la pression interne de l'agrégat est plus élevée que celle du bain. En absence d'électrolyte liquide dans l'agrégat, la chaleur latente des cycles de solidification/fusion du front d'infiltration et l'enthalpie de la transition γ - α ne doivent pas être considérées dans cette étape du modèle mathématique. Seule l'enthalpie de vaporisation des hydrates d'alumine doit être ajoutée par la méthode source développée par Voller et Swaminathan [24] dans l'équation de transfert de chaleur de la phase solide. Ce terme source se calcule de la façon suivante :

$$\dot{g}_1 = \frac{\%H_2O \cdot \rho_{ag} \cdot \Delta h_{H_2O} \cdot \Delta f_{r,g}}{\Delta t} \quad (4.13)$$

Les réactions de déshydratation de l'alumine ont lieu sur un intervalle de température ($\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1}$) et la proportion de la réaction ($\Delta f_{r,g}$) se calcule comme suit :

$$f_{r,g} = \begin{cases} 0 & \text{si } T_i \leq T_{g1} \\ \frac{(T_i - T_{g1})}{(T_{g2} - T_{g1})} & \text{si } T_{g1} < T_i < T_{g2} \\ 1 & \text{si } T_i \geq T_{g2} \end{cases} \quad (4.14)$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau physiquement absorbée est de 2257 kJ/kg d' H_2O à 100°C tandis que l'enthalpie de désorption est de 1260 kJ/kg d' $Al_2O_3(3H_2O)$ entre 240 et 300°C (FactSage®).

4.2 Formation et fusion de la gelée avec diffusion de masse

Durant la formation et la fusion de la couche de gelée, les particules d'alumine sont maintenues physiquement ensemble et ne peuvent se dissoudre en absence de contact direct avec la cryolite liquide. L'étude de la formation et de la fusion de cette couche de gelée est essentielle à la compréhension de la dissolution des agrégats car les principaux mécanismes responsables de l'agglomération se produisent durant sa durée de vie. Il est important de mettre l'emphasis sur le fait que durant la fusion de la couche de gelée, une certaine quantité de bain liquide infiltre l'agrégat ce qui catalyse, due à la présence des fluorures, la réaction de transition γ - α . Le changement de phase en présence de bain électrolytique produit les plaquettes, présentées à la figure 2.6, qui sont considérées dans ce modèle comme la principale cause de la création du réseau d'interconnexion. La durée de vie de la gelée a donc un impact direct sur le niveau de frittage de l'agrégat ainsi que sur sa résistance mécanique.

Durant la formation et l'évacuation des gaz, on traite la conduction dans le milieu solide et gazeux séparément à l'aide d'un coefficient de transfert de chaleur interfacial, tels que décrit dans les équations 4.7 et 4.8. Suite à la fin de l'étape d'évacuation des gaz (critère d'équilibre des pressions dans l'agrégat et le bain), on pose l'hypothèse d'équilibre thermique local entre les deux phases et l'équation d'énergie devient :

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + u(\rho C_p)_l \frac{\partial T}{\partial r} = k_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum \dot{g} \quad (4.15)$$

L'équation 4.15 discrétisée sous une forme enthalpique prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \rho_{eff} \left(\frac{h_i^{n+1} - h_i^n}{\Delta t} \right) = & -u_i^n (\rho C_p)_l \left(\frac{T_i^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + k_{eff} \left(\frac{T_{i-1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n}{\Delta r^2} \right) \\ & + \frac{k_{eff}}{(i-1) \Delta r} \left(\frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + \sum \dot{g} \end{aligned} \quad (4.16)$$

La forme enthalpique est utilisée afin de représenter l'enthalpie de dissolution de l'alumine et sera présentée plus en détails dans la section 4.6. Le terme convectif représente l'apport énergétique du liquide infiltrant. Les propriétés thermophysiques du milieu poreux tiennent compte de l'infiltration par le bain et sont définies dans la section 4.3. Les termes de génération de chaleur interne (\dot{g}) sont utilisés afin de représenter respectivement l'enthalpie de solidification/fusion du liquide infiltrant, l'enthalpie de changement de phase γ - α et l'enthalpie de dissolution lors de l'infiltration. Il faut préciser que ces termes sources ne sont pas tous actifs simultanément dans un élément. Les détails relatifs à ces différents termes sources seront présentés dans les sections qui suivent.

Dans la zone bain/gelée, l'équation de transfert de chaleur est discrétisée sous forme enthalpique et comme une sphère creuse, étant donné que le rayon intérieur de cette zone correspond au rayon de l'agrégat r_{ag} .

$$\rho_{g/b} \frac{h_i^{n+1} - h_i^n}{\Delta t} = k_{g/b} \left(\frac{T_{i-1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n}{\Delta r^2} \right) + \frac{k_{g/b}}{(r_{ag} + (i-1)\Delta r)} \left(\frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) \quad (4.17)$$

La densité et la conductivité peut être celle du bain (indice b) ou de la gelée (indice g) dépendamment de la position de l'interface solide/liquide. Elle peut également être effective (g, eff) dans le cas où l'élément comporte à la fois la phase solide et liquide.

La fusion partielle de la gelée débute à la température de l'eutectique (725°C). La couche de gelée devient un mélange solide/liquide, semblable à une *mushy zone*. La densité et la conductivité thermique de la gelée doivent être calculées en fonction de la fraction liquide f_{liq} (volume de liquide dans l'élément/ volume total de l'élément).

$$\rho_{g,eff} = [f_{liq}\rho_b + (1 - f_{liq})\rho_g] \quad (4.18)$$

$$k_{g,eff} = [f_{liq}k_b + (1 - f_{liq})k_g] \quad (4.19)$$

Afin de déterminer la proportion de liquide dans chaque élément durant la fusion, on doit préalablement effectuer un calcul d'équilibre thermodynamique à l'aide du logiciel FactSage®. À partir de la composition chimique de la gelée et en assumant un équilibre thermodynamique local durant la fusion, FactSage® calcule la proportion de liquide en fonction de la température pour différentes concentration d' AlF_3 , telle que présentée dans la figure 4.3. Des exemples de calculs effectués avec FactSage® sont présentés à l'annexe B.

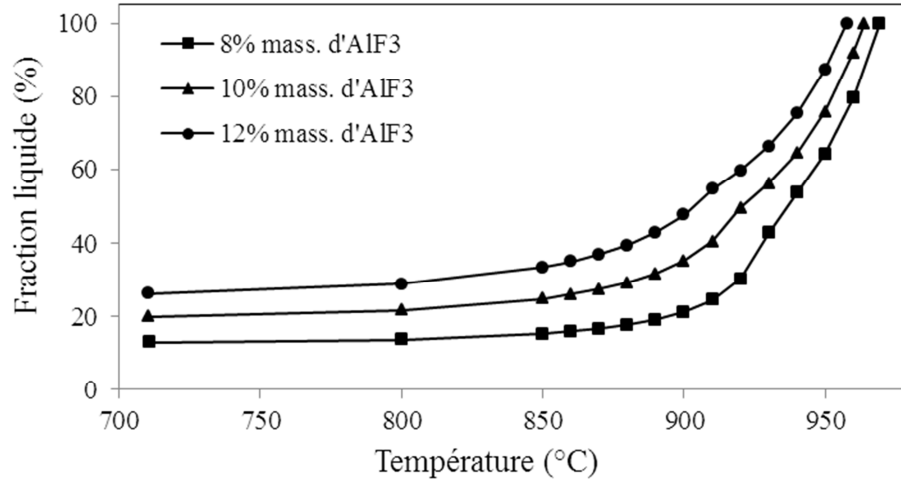


Figure 4.3 : Fraction liquide en % massique pour un bain standard (5% massique de CaF_2 et 3% massique d' Al_2O_3) en fonction de la teneur en fluorure d'aluminium

L'enthalpie de solidification/fusion du bain $\Delta h_{sol/fus}$ dépend de la composition du bain et correspond à environ 550 kJ/kg pour un bain standard (10% massique en excès d' AlF_3 , de 5% massique de CaF_2 et de 3% massique d' Al_2O_3). La température du liquidus est utilisée comme température de référence dans la méthode enthalpie, présentée à l'équation 4.20 et peut être obtenue à l'aide du logiciel FactSage® ou par l'entremise d'équations empiriques, telle que celle de Solheim et al. [25] à l'annexe A.

$$T = \begin{cases} T_{liq} + h_i/C_{p_b} & \text{si } h_i < 0 \\ T_{liq} & \text{si } 0 \leq h_i \leq \Delta h_{sol/fus} \\ T_{liq} + (h_i - \Delta h_{sol/fus})/C_{p_b} & \text{si } h_i > \Delta h_{sol/fus} \end{cases} \quad (4.20)$$

À partir du calcul de la fraction liquide (V_{liq}/V_{total}) au nœud en changement de phase, à l'aide de l'équation 3.25, il est possible de déterminer la position exacte du front de solidification. On doit par la suite effectuer une interpolation afin de recalculer la température pour ce nœud. Il faut mentionner que durant les premier temps de calcul la

différence de température entre les nœuds de chaque côté de l'interface est très grande ($\approx 700^\circ\text{C}$) ce qui peut produire une légère oscillation. Dans le but d'améliorer la stabilité numérique de la méthode durant ces premiers temps de calculs (durée inférieure à 1 seconde), la température du nœud de l'élément en changement de phase est fixée égale à la température du liquidus.

À l'interface agrégat/gelée deux types de conditions peuvent être appliquées; une condition d'égalité des flux, voir équation 4.21, ou en tenant compte de la résistance de contact entre les deux surfaces. Le flux par conduction dans l'agrégat peut être égalisé au flux à l'interface définit à l'équation 4.22.

$$\dot{q} = k_{ag} \frac{\partial T}{\partial r} = k_{bain} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (4.21)$$

$$\dot{q} = \frac{T_{\text{électrolyte}}^{n+1} - T_{\text{agrégat}}^{n+1}}{R_{\text{contact}}} \quad (4.22)$$

La résistance de contact entre l'alumine en poudre et la gelée doit être déterminée expérimentalement. À ce jour, aucune valeur de résistance de contact pour la gamme de température étudiée n'a été répertoriée dans la littérature. Walker [8] utilise par contre une valeur de $0.0005 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ dans son modèle mathématique sans en préciser la source.

Une condition de convection forcée est utilisée à l'interface gelée/bain. Étant donné que la taille du maillage dans la zone bain/gelée et le pas de temps sont fixes, une conductivité équivalente est utilisée pour représenter la convection forcée. La valeur de

cette conductivité est calculée pour chaque pas de temps par l'équation $k_{con} = h_c \cdot \Delta r_g$, pour s'assurer que le flux de chaleur à l'interface gelée/bain soit identique au flux convectif. La valeur Δr_g correspond à la zone dans laquelle la conductivité équivalente est appliquée et la température des nœuds au-delà de cette zone est égale à la température du bain. Le coefficient de transfert de chaleur peut être obtenu à partir de l'équation empirique de Whitaker, présentée dans Çengel [26], pour un écoulement forcé autour d'une sphère pour un nombre de Reynolds compris entre 3.5 et 80 000 et un nombre de Prandtl compris entre 0.7 et 380.

$$Nu = \frac{h_c D}{k} = 2 + (0.4Re^{0.5} + 0.06Re^{2/3})Pr^{0.4} \frac{\mu_\infty}{\mu_s} \quad (4.23)$$

Afin de mieux représenter le flux de chaleur à la surface de l'agrégat, pour les premiers pas de temps de calcul (durée totale comprise entre 1 et 2 secondes), la convection forcée sera négligée et le transfert de chaleur dans le bain se produira uniquement par conduction pure. Durant cette période, la condition à l'interface correspond à la température entre deux surfaces semi-infinies en contact.

$$T_{int}^{n+1} = \frac{\sqrt{(k\rho C_p)_{ag}} T_{ag,i}^{n+1} + \sqrt{(k\rho C_p)_{bain}} T_{bain,i}^{n+1}}{\sqrt{(k\rho C_p)_{ag}} + \sqrt{(k\rho C_p)_{bain}}} \quad (4.24)$$

Bien que l'hypothèse de solides semi-infinis ne soit pas exacte, l'utilisation de l'équation 4.24 durant une faible période de temps permet de relier le flux de chaleur à l'interface bain/gelée aux propriétés de l'agrégat plutôt qu'uniquement aux caractéristiques de l'écoulement dans le bain. Ces deux conditions sont appliquées jusqu'à ce que le flux de chaleur à l'interface bain/gelée soit égal au flux de chaleur par convection $\dot{q} = h_c (T_{liq} -$

T_{bain}). La durée d'application de ces conditions est de moins de 1 seconde pour des agrégats de moins de 2 cm de diamètre.

La composition chimique de la gelée dépend à la fois de la température et du taux de solidification. Ce dernier est initialement élevé et diminue graduellement jusqu'à l'atteinte de l'épaisseur maximale de la gelée. Pour un faible taux de solidification, c'est-à-dire une faible vitesse de déplacement de l'interface bain/gelée (u_{int} tend vers zero), les potentiels chimiques de chaque côté de l'interface s'égalisent et le système devient en équilibre thermodynamique. Cette condition d'équilibre permet la diffusion de masse des espèces chimiques (additifs), considérés comme solutés dans le bain électrolytique, à l'interface solide/liquide. À l'opposé, si la vitesse de l'interface est plus rapide que la vitesse de diffusion sur une distance interatomique ($u_{int} \geq D_{ab}/\delta_i$), il en résulte une perte complète d'équilibre thermodynamique à l'interface ce qui empêche la diffusion de masse. Selon ce principe, on peut s'attendre à ce que la composition chimique de la gelée soit identique à celle du bain liquide pour la première couche en contact avec l'agrégat, étant donné son haut taux de solidification qui limite la diffusion de masse. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche de gelée tend vers sa valeur maximale, le taux de solidification diminue ce qui permet la diffusion des espèces chimiques non stables en équilibre thermodynamique à l'état solide.

Pour obtenir la concentration de soluté pour les deux types de solidification, soit avec ou sans transfert de masse, le modèle mathématique utilise le coefficient de partition en non-équilibre (k_{ne}) développé par Aziz [27]. Contrairement au modèle de Solheim et al. [9],

présenté au chapitre 3, qui utilise une concentration limite à l'interface comme critère de trappage de solutés, le modèle d'Aziz fait intervenir une vitesse limite permettant la diffusion. Le coefficient de partition en non-équilibre est défini comme la proportion de soluté dans le solide sur la concentration de soluté dans le liquide. Il est fonction de la vitesse de l'interface solide/liquide et permet de calculer la proportion entre la quantité de soluté piégé dans le solide et le soluté rejeté à l'interface.

$$\begin{aligned}
 k_{ne}(u_{int}) &= \frac{\omega_s}{\omega_l} = \frac{k_e(T, wt\%) + Pe_{int}}{1 + Pe_{int}} & \text{si } Pe_{int} = (u_{int}\delta/D_{ab}) < 1 \\
 k_{ne}(u_{int}) &= 1 & \text{si } Pe_{int} = (u_{int}\delta/D_{ab}) \geq 1
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

où $Pe_{int} = u_{int}\delta/D_{ab}$ est le nombre de Péclet à l'interface et $v_{limite} = D_{ab}/\delta$ représente la vitesse limite à laquelle la diffusion de masse est possible. Bien que le modèle d'Aziz ait été initialement développé pour l'étude de la solidification des alliages de métal, l'utilisation des paramètres propres au bain électrolytique (k_e et D_{ab}/δ) permet d'approximer la diffusion des additifs à l'interface bain/gelée. De plus, les résultats obtenus par le modèle d'Aziz seront comparés à ceux du modèle de Solheim au chapitre 5.

Les additifs étudiés dans le module de solidification/fusion de la gelée sont l'alumine et l'excès d' AlF_3 . Le coefficient de partition à l'équilibre du Al_2O_3 est nul tandis que celui du AlF_3 est fonction de la température de solidification et peut être déterminé à partir du diagramme de phase $Na_3AlF_6 - AlF_3$ de la figure 4.4.

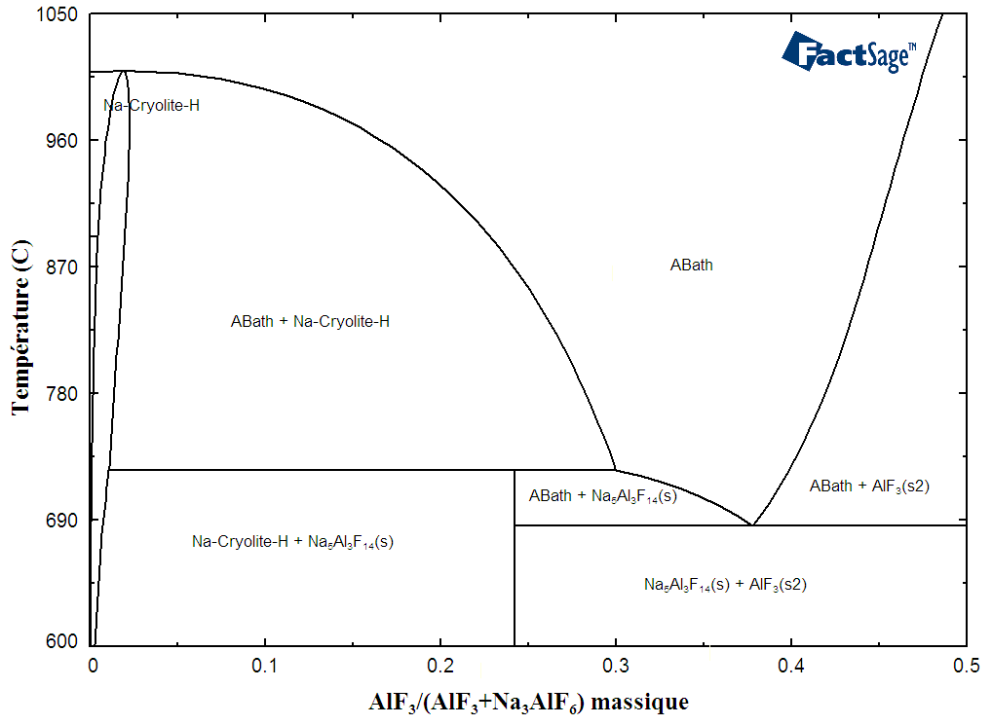


Figure 4.4 : Diagramme de phase $Na_3AlF_6 - AlF_3$

Les coefficients de diffusion des espèces dans le bain sont de $D_{Al_2O_3/b} = 1 \cdot 10^{-9} m^2/s$ et $D_{AlF_3/b} = 1 \cdot 10^{-8} m^2/s$ (Solheim et al. [9]). L'épaisseur de la couche limite dépend de la vitesse relative de l'écoulement.

4.3 Infiltration par l'électrolyte

Suite à l'évacuation complète du gaz, la pression interne de l'agrégat correspond à la pression du bain (somme de la pression hydrostatique et de la pression atmosphérique). Sous l'effet de la pression capillaire, le liquide provenant de la fusion partielle de la couche de gelée, s'infiltré graduellement entre les pores de l'agrégat. Le liquide du premier front d'infiltration, observé par Walker [8] dans des agrégats de forme cylindrique, a une composition chimique près de la composition à l'eutectique. La

température du liquidus du liquide infiltrant se situe autour de 725°C, tel que présenté dans le diagramme de phase de la figure 2.3 (b). Sa concentration en excès d' AlF_3 est élevée étant donné qu'en équilibre thermodynamique, la gelée fusionne partiellement à la température de l'eutectique. Durant la fusion, qui est relativement lente comparativement à la solidification, la gelée devient un mélange de solide riche en cryolite et de liquide riche en AlF_3 .

Par la suite, ce liquide est en quelque sorte drainé (imbibition) par le milieu poreux et se resolidifie s'il entre en contact avec des grains d'alumine ayant une température inférieure à sa température du liquidus. Au fur et à mesure du chauffage de l'agrégat, le front pénètre l'agrégat avec une vitesse approximative comprise entre 0.05 et 0.15 mm/s selon les expérimentations de Walker [8]. Dans le cas des agrégats de petite taille, on peut s'attendre à ce que la température interne soit suffisamment élevée lors de l'apparition du premier front pour que le liquide ne se resolidifie pas durant son parcours.

Après la disparition de la gelée, un mélange de bain et de liquide provenant de la fusion de la dernière couche de gelée infiltre l'agrégat. La composition du second front d'infiltration est plus riche en cryolite mais ne correspond pas à celle du bain. La présence de liquide dans l'agrégat, même à une faible température (750-850°C), permet la dissolution d'une faible quantité d'alumine. Ce sujet sera traité plus en détails dans la section 4.5.

Dans le cas où la température interne est supérieure à la température du liquidus du liquide infiltrant, le flux massique du front d'infiltration peut être calculé par la loi de Darcy, décrite ci-dessous.

$$\vec{J}_l = -\rho_l \frac{K}{\mu_l} \vec{\nabla} P_l \quad (4.26)$$

Si le front atteint une position au cœur de l'agrégat où la température est plus faible que la température du liquidus du liquide infiltrant, ce dernier se resolidifie et l'infiltration est alors limitée par le transfert de chaleur à l'intérieur du milieu poreux tel que présenté dans la figure 4.5.

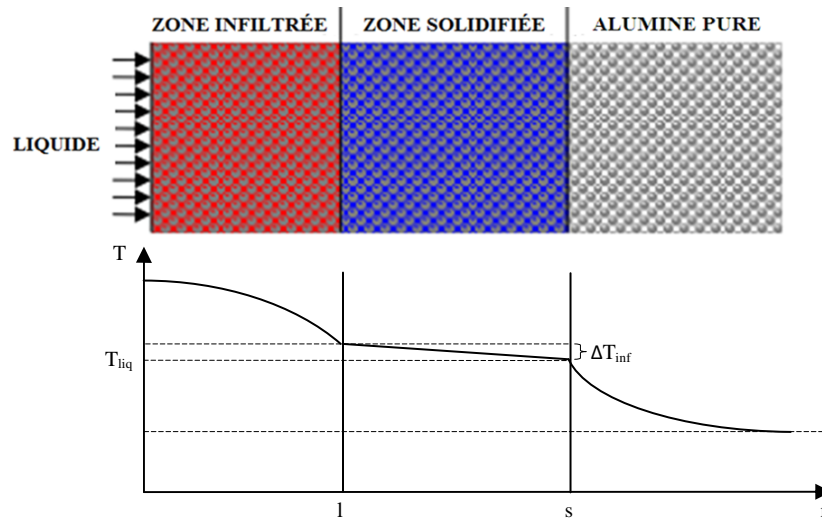


Figure 4.5 : Différentes zones au front d'avancement,
Damronglerd [28], partiellement modifié

Pour être en mesure de représenter la couche de bain solidifié qui limite l'infiltration dans le milieu poreux, la solidification/fusion du front d'infiltration aura lieu pour un intervalle de température (ΔT_{inf}). Lors de la solidification du liquide, la chaleur latente du liquide

infiltrant est transmise à l'alumine (apport d'énergie). La solidification du front d'infiltration contribue au chauffage des grains d'alumine à l'interface de la zone solidifiée et de l'alumine pure. La même quantité d'énergie devra être fournie par l'agrégat pour produire la fusion de cette couche solide à l'interface entre la zone infiltrée et solidifiée. Il y a donc de chaque côté de la zone solidifiée, un apport et une demande énergétique correspondant à la chaleur latente du liquide infiltrant. Durant la fusion de la zone solide, la frontière l se déplace graduellement vers la frontière s . Le front de solidification s reste à la même position tant que le solide ne sera pas complètement fusionné. Lorsque la température à l'interface s atteindra la température $T_{liq} + \Delta T_{inf}$, le liquide poursuivra son infiltration dans l'agrégat suivant la loi de Darcy (équation 4.2). Le front peut ensuite se resolidifier s'il entre de nouveau en contact avec l'isotherme T_{liq} . Ce cycle peut se répéter plusieurs fois dans le cas des agrégats de grande taille.

En assumant qu'il existe un équilibre thermique local entre les phases, tel que décrit dans Kaviany [23] ($T^l = T^s = T^g = T$), l'équation d'énergie dans le milieu, en négligeant la phase gazeuse, est définie comme suit :

$$\overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho C_p)_l u \frac{\partial T}{\partial r} = k_{eff} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) \pm \underbrace{\varepsilon \rho_l \Delta h_{sol/fus} \frac{\partial f_{s/l}}{\partial t}}_{\dot{g}_2} + \dot{g}_3 + \dot{g}_4 \quad (4.27)$$

Le terme convectif et les termes sources ne s'appliquent que dans la zone infiltrée (bain complètement liquide). Les termes sources \dot{g}_3 et \dot{g}_4 représentent respectivement l'enthalpie de réaction de la transition γ - α et l'enthalpie liée à la dissolution interne. Contrairement à la solidification/fusion de la couche de gelée, qui est traitée avec la méthode enthalpie, le changement de phase du front d'infiltration sera représenté

numériquement par la méthode source. Cette méthode permet d'inclure la réaction exothermique (solidification du liquide) et endothermique (fusion du liquide) par l'entremise d'un terme source. Le terme $f_{s/f}$ varie de 0 à 1 dans l'intervalle de température ΔT_{inf} .

Les propriétés thermophysiques équivalentes du mélange solide/liquide, la capacité thermique et la conductivité effective, sont fonction de la fraction liquide γ et peuvent être obtenues, selon Beckermann [29], par les équations suivantes:

$$\overline{\rho C_p} = \varepsilon \rho_f [\gamma C_{pl} + (1 - \gamma) C_{ps}] + (1 - \varepsilon) (\rho C_p)_{ag} \quad (4.28)$$

$$k_{eff} + \varepsilon \left[\frac{k_{ag} - k_f}{k_f^{1/3}} \right] k_{eff}^{1/3} - k_{ag} = 0 \quad (4.29)$$

où les indices f , l , s et ag représentent respectivement l'espace entre les grains (sous forme solide, liquide ou *mushy*), la phase liquide du bain, la phase solide du bain et l'agrégat. La densité et la conductivité du mélange solide/liquide (ρ_f) se calculent de la façon suivante :

$$\rho_f = [\gamma \rho_l + (1 - \gamma) \rho_s] \quad (4.30)$$

$$k_f = [\gamma k_l + (1 - \gamma) k_s] \quad (4.31)$$

L'équation 4.27 doit être réécrite sous la forme enthalpique pour tenir compte de l'enthalpie de dissolution de l'alumine suite à la fusion complète de la gelée.

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\rho C_p}}{(C_p)_{ag}} \left(\frac{h_i^{n+1} - h_i^n}{\Delta t} \right) &= -u_i^n (\rho C_p)_l \left(\frac{T_i^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + k_{eff} \left(\frac{T_{i-1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n}{\Delta r^2} \right) \\ &+ \frac{k_{eff}}{(i-1)\Delta r} \left(\frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{\Delta r} \right) \pm \varepsilon \rho_l \Delta h_{sol/fus} \frac{\Delta f_{s/f}}{\Delta t} + \dot{g}_3 + \dot{g}_4 \end{aligned} \quad (4.32)$$

L'équation 4.32 correspond à l'équation d'énergie dans le milieu poreux présentée dans la section 4.1 (équation 4.16) sous une forme plus explicite.

4.4 Porosité, transformation γ - α et frittage

La porosité peut être représentée par l'équation suivante :

$$\varepsilon(r, t) = 1 - \frac{\rho_{vrac}(r, t)}{\rho_{particle}} \quad (4.33)$$

où ρ_{vrac} est la densité réelle sous forme de poudre et $\rho_{particle}$ est la densité en considérant une seule particule (sans porosité). La valeur de $\rho_{particle}$ est constante durant l'ensemble de l'étude tandis que ρ_{vrac} varie en fonction du temps et de l'espace.

La porosité définie à l'équation 4.33 représente la quantité de volume occupée par le fluide sur le volume total. Elle est influencée principalement par trois phénomènes, soit la dilatation thermique, la dissolution interne et le frittage (formation des plaquettes). La variation de la porosité durant l'infiltration (dissolution interne) peut être calculée à partir du bilan de masse. Pour la dilatation thermique, on peut retrouver dans la littérature la dépendance en température pour les propriétés thermophysiques de l'alumine. Étant donné le manque d'information concernant l'impact de la formation de plaquettes sur la densité de l'alumine, ce phénomène ne sera pas considéré dans le calcul de la porosité. Il

n'existe pas de données expérimentales concernant l'évolution de la porosité dans un agrégat d'alumine sont publiées dans la littérature. On peut par contre mentionner les études de Walker [8] présentées dans le tableau ci-dessous, qui représentent la porosité dans les trois principales zones de l'agrégat.

Tableau 4.1 : Mesures expérimentales de porosité obtenues par Walker [8]

Location	ε
Alumine	0.75
Gelée	0.08
Zone frittée	0.174

Selon les mesures expérimentales de Walker, la couche de gelée a une très faible porosité et la porosité de la zone frittée, qui correspond à la zone infiltrée par le bain (présence de plaquettes et de bain solidifié dans les pores), ne serait pas nulle.

Les études expérimentales de Kobbeltvedt [4] et Walker [8] ont montré une soudaine augmentation de la température interne de l'agrégat autour de la température de l'eutectique, qui serait attribuable au premier front d'infiltration ainsi qu'à la réaction exothermique de la transition γ - α de l'alumine, voir les courbes de réponse en température, figures 2.7 et 2.8. Considérant ces observations, on pose que la transition γ - α débute lors de l'infiltration. De plus, le fait que les fluorures présents dans le liquide infiltrant catalysent la réaction de changement de phase γ - α , supporte aussi cette hypothèse.

La transition γ - α est une réaction exothermique et l'enthalpie de réaction ($\Delta h_{\gamma\alpha}$) se chiffre à 224 kJ/kg (FactSage®, annexe B.2). L'enthalpie de réaction de la transition γ - α est introduite dans l'équation d'énergie 4.32, selon la méthode source de Voller et Swaminathan [24]. Le terme de génération de chaleur \dot{g}_3 peut être obtenu par l'équation suivante :

$$\dot{g}_3 = (1 - \% \alpha) \rho_{ag} \Delta h_{\gamma\alpha} \dot{X}_{\gamma\alpha} \quad (4.34)$$

où $\% \alpha$ est la teneur en alumine α et $\dot{X}_{\gamma\alpha}$ est la vitesse de la réaction en s^{-1} . La teneur en alumine α dépend du type d'alumine utilisé (*sandy/floury*) et varie de 20 à 100% massique dans les différentes modélisations. La formation des plaquettes est considérée, dans cette étude, comme la principale cause de la création du réseau d'interconnexion entre les grains d'alumine. L'épaisseur de la zone frittée dépend par conséquent du front d'infiltration et de la transition γ - α .

4.5 Dissolution interne

La dissolution de l'alumine débute avant la fusion complète de la gelée. La présence d'électrolyte liquide dans l'agrégat durant le premier et second front d'infiltration permet la dissolution d'une faible quantité d'alumine. Le liquide infiltrant riche en AlF_3 pénètre graduellement l'agrégat et devient rapidement saturé en Al_2O_3 . Compte tenu de la température et de la composition du front d'infiltration, le taux de dissolution interne de l'alumine est faible. La force motrice de la dissolution interne correspond à la différence entre la concentration d'alumine dans le liquide infiltrant et sa solubilité maximale. Cette

dernière est fonction de la température et de la composition et peut être calculée à l'aide de la relation empirique de Skybakmoen et al. [30].

$$\omega_{sat_{Al_2O_3}} = A \left(\frac{T_b(^{\circ}C)}{1000} \right)^B$$

$$A = 11.9 - 0.062AlF_3 - 0.0031AlF_3^2 - 0.2CaF_2 - 0.5LiF - 0.3MgF_2 + \frac{42AlF_3 \cdot LiF}{2000 + AlF_3 \cdot LiF}$$

$$B = 4.8 - 0.048AlF_3 + \frac{2.2LiF^{1.5}}{10 + LiF + 0.001AlF_3^3}$$
(4.35)

La figure 4.6 présente la solubilité de l'alumine obtenue par l'équation 4.35 pour une gamme de concentration en AlF_3 observée dans les deux fronts d'infiltration (Walker [8]).

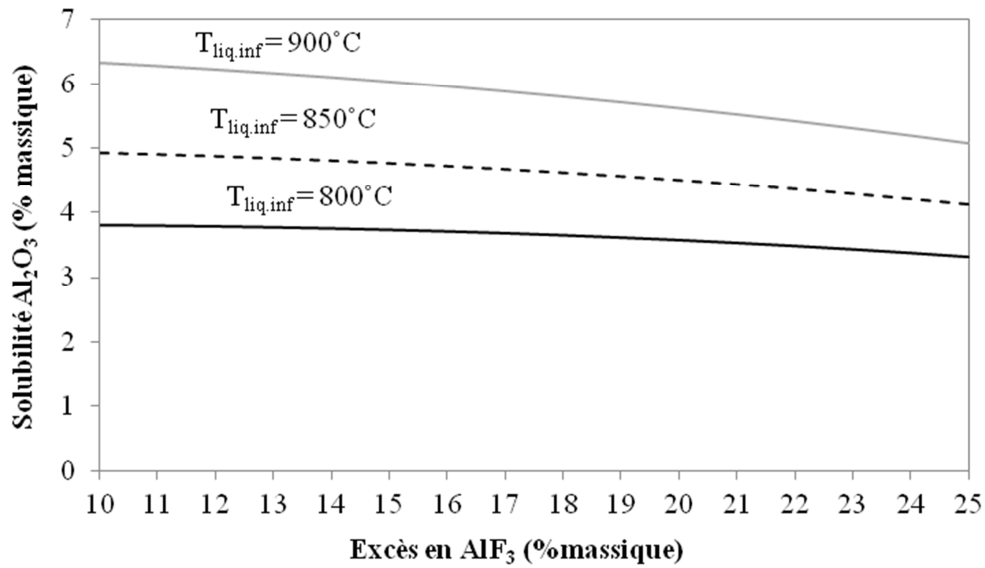


Figure 4.6 : Solubilité maximale de l'alumine pour une gamme de concentration en AlF_3 élevée

Pour obtenir l'évolution de la concentration dans le liquide infiltrant, on combine l'équation de continuité et l'équation de diffusion, tel que démontré dans Kaviany [23] et on obtient l'équation suivante:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i u) = \nabla \cdot D_{AB} \rho \nabla \left(\frac{\rho_i}{\rho} \right) + \dot{r}_i \quad (4.36)$$

En substituant $\rho_i = \omega_i \rho$ dans l'équation 4.36, l'équation de continuité discrétisée d' Al_2O_3 dans l'agréat sphérique poreux devient :

$$\varepsilon \frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial r} = D_{Al_2O_3/b} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \omega}{\partial r} \right) + \frac{\dot{r}_{Al_2O_3}}{\rho_l} \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\omega_i^{n+1} - \omega_i^n}{\Delta t} = & -u_i^n \left(\frac{\omega_{i+1}^n - \omega_i^n}{\Delta r} \right) + D_{Al_2O_3/b} \left(\frac{\omega_{i-1}^n - 2\omega_i^n + \omega_{i+1}^n}{\Delta r^2} \right) \\ & + \frac{D_{Al_2O_3/b}}{(i-1) \Delta r} \left(\frac{\omega_{i+1}^n - \omega_{i-1}^n}{\Delta r} \right) + \frac{\dot{r}_{Al_2O_3}}{\rho_l} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Le taux de production $\dot{r}_{Al_2O_3}$ correspond au taux de dissolution de l'alumine entre les pores et peut être calculé par l'équation suivante :

$$\dot{r}_{Al_2O_3} = \rho_l A_0 h_m (\omega_{i+1}^n - \omega_{sat_{Al_2O_3}}) \quad (4.39)$$

où h_m est le coefficient de transfert de masse et A_0 est la surface spécifique (m^2/m^3) qui représente le rapport de la surface des grains sur le volume total $A_0 = A_{fs} / V_{total}$.

Dans le bilan thermique, l'enthalpie de dissolution de l'alumine est représentée par le terme source \dot{g}_4 , introduit à l'équation 4.32. On pose comme hypothèse que la dissolution

interne est un mécanisme contrôlé par transfert de masse compte tenu du faible gradient de concentration.

$$\dot{g}_4 = -\dot{r}_{Al_2O_3} \Delta h_{diss} \quad (4.40)$$

Le phénomène de dissolution par le front d'infiltration ne contribue que faiblement à la dissolution totale de l'agrégat. On estime que la dissolution interne ne permettrait que de dissoudre 5% de l'agrégat avec un gradient de concentration ($\omega_{liq.inf} - \omega_{sat_{Al_2O_3}}$) de 3% massique et de 10% pour un gradient de 6% massique (cas où le liquide infiltrant pénètre l'agrégat avec pratiquement la même concentration que le bain).

4.6 Dissolution après fusion complète de la gelée

La dissolution de l'agrégat après la fusion complète de la gelée est la majeure partie du temps limitée par le transfert de masse en raison de la faible surface de contact entre l'alumine et le bain. Le flux massique d'alumine dissoute à l'interface agrégat-bain et le taux de dissolution peuvent être calculés par les relations suivantes :

$$-D_{Al_2O_3/b} \left. \frac{\partial \omega_{Al_2O_3}}{\partial r} \right|_{r=R(t)} = h_m \left(\omega_{Al_2O_3}^* - \omega_{sat_{Al_2O_3}} \right) \quad (4.41)$$

$$\dot{m}_{Al_2O_3} = h_m 4\pi R(t)^2 \tau \left(\omega_{Al_2O_3}^* - \omega_{sat_{Al_2O_3}} \right) \quad (4.42)$$

où $R(t)$ est l'interface agrégat/bain, τ est le facteur de tortuosité et $\omega_{Al_2O_3}^*$ est la concentration moyenne en alumine dans le bain. On pose que la dissolution d'un seul agrégat n'affecte pas la concentration moyenne d'alumine dans le bain, $\omega_{Al_2O_3}^*$ (grand volume de contrôle). La diffusion de l' Al_2O_3 dans le bain n'est pas modélisée dans cette

étude. Le coefficient de transfert de masse peut être obtenu par l'analogie de Chilton-Colburn [26].

$$h_m = \frac{h_c}{(\rho C_p)_b} \left(\frac{D_{Al_2O_3/b}}{\alpha_b} \right)^{2/3} \quad (4.43)$$

On obtient la solubilité maximale de l'alumine à partir de la composition chimique du bain en utilisant la relation empirique de Skybakmoen et al. [30], présentée à l'équation 4.35.

L'enthalpie de dissolution peut être représentée dans le modèle, soit par la méthode enthalpie ou par la méthode source dépendamment du mécanisme qui limite la dissolution. En se basant sur les travaux de Haverkamp et al [20], on pose comme hypothèse que la dissolution n'est pas limitée par la vitesse de la réaction chimique. Dans le cas où la dissolution est limitée par le transfert de chaleur, cas le moins fréquent, le modèle utilise la méthode enthalpie, détaillée ci-dessous.

$$T = \begin{cases} T_{diss} + h_i/C_{p_b} & \text{si } h_i < 0 \\ T_{diss} & \text{si } 0 \leq h_i \leq \Delta h_{diss} \\ T_{diss} + (h_i - \Delta h_{diss})/C_{p_b} & \text{si } h_i > \Delta h_{diss} \end{cases} \quad (4.44)$$

Lorsque la dissolution est contrôlée par transfert de masse, un terme source (\dot{g}_5), similaire à celui utilisé lors de la dissolution interne est appliqué dans l'élément à la frontière entre le bain et l'agrégat.

$$\dot{g}_5 = \rho_b h_{Al_2O_3} \Delta h_{diss} \tau 4\pi R(t)^2 \left(\omega_{Al_2O_3}^* - \omega_{sat_{Al_2O_3}} \right) \quad (4.45)$$

L'équation d'énergie reste sous une forme enthalpique mais Δh_{diss} est appliquée uniquement dans le terme source 4.45. L'enthalpie de dissolution se chiffre à 1225.5kJ/kg d'alumine selon Grjotheim et al. [2].

4.7 Désintégration de l'agrégat

La désintégration joue un rôle crucial sur le taux de dissolution des agrégats. L'évacuation des gaz permet la dispersion de la poudre d'alumine sur la surface du bain, réduisant par le fait même la taille des radeaux et possiblement des agrégats de forme sphérique. En plus de la désorption explosive des gaz, la turbulence et le cisaillement dans le bain peuvent contribuer à augmenter de plusieurs fois le taux de dissolution en brisant l'agrégat en deux ou plusieurs morceaux.

On peut poser comme hypothèse trois étapes de la durée de vie d'un agrégat où il pourrait y avoir différents types de désintégration, voir figure 4.7.

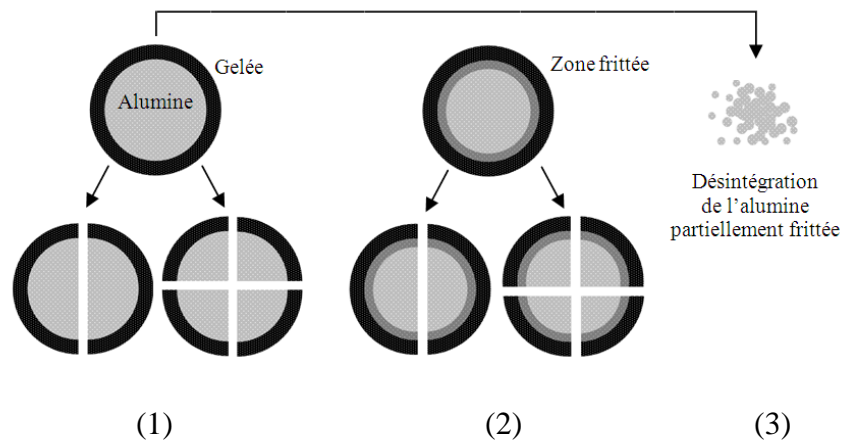


Figure 4.7 : Types de désintégration

Une première désintégration peut survenir lors de la solidification/fusion de la gelée soit sous l'effet de l'augmentation de la pression interne due à l'évacuation des gaz, du

cisaillement dans le bain ou de la turbulence (longueur caractéristique). Dans le second cas, la désintégration peut survenir après la fusion complète de la gelée, où la zone frittée maintient physiquement l'alumine ensemble. Pour ce type, les critères de désintégration demeurent les mêmes au niveau de l'écoulement. Dans les deux premiers cas la désintégration dépend aussi de la résistance mécanique de la gelée et de la zone frittée. Le dernier cas correspond aux grains d'alumine non-frittés qui peuvent librement se disperser et se dissoudre dans le bain. La désintégration des agrégats ne sera pas modélisée dans cette étude, par contre les principaux facteurs permettant la désintégration seront ciblés et détaillés dans la conclusion.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Les principaux résultats des simulations de la formation et de la dissolution des agrégats seront présentés dans ce chapitre. Le comportement des agrégats sphériques d'un rayon de 2, 5 et 10 mm dans un bain électrolytique (10% massique d'excès AlF_3 , 5% massique d' CaF_2 , 3% massique d' Al_2O_3) a été étudié. L'impact sur la durée de vie et sur le taux de dissolution des paramètres suivants a été observé:

- Surchauffe
- Concentration initiale d'alumine dans le bain
- Vitesse de l'écoulement
- Teneur en alumine α
- Concentration des additifs dans le bain
- Température initiale de l'alumine

De plus, une étude expérimentale de la formation de la gelée dans le montage RDCell sera aussi présentée à la fin de ce chapitre.

5.1 Résultats

5.1.1 Validation

Avant d'effectuer les différentes simulations, une étape de validation ainsi qu'une étude de convergence doivent être effectuées. La validation partielle du modèle a été effectuée en comparant les résultats de simulations à des solutions analytiques. Le modèle mathématique a été simplifié (divisé selon les mécanismes de transport) pour cette étape, car il n'existe pas de solution analytique pour les mécanismes couplés.

Le profil de température dans le milieu poreux obtenu par le modèle, en négligeant le terme convectif et les termes de génération de chaleur, peut être comparé à la solution analytique approximative (*one term approximation*) présentée dans Çengel [26].

$$\text{pour } r > 0 \quad \theta = \frac{T(r, t) - T_{\infty}}{T_{ini} - T_{\infty}} = A_1 e^{-A_2^2 \tau} \frac{\sin(A_2 r / r_0)}{A_2 r / r_0} \quad (5.1)$$

$$\text{pour } r = 0 \quad \theta = \frac{T(r, t) - T_{\infty}}{T_{ini} - T_{\infty}} = A_1 e^{-A_2^2 \tau} \quad (5.2)$$

où A_1 et A_2 sont fonction du nombre de Biot et listés dans Çengel [26], $Bi = \frac{h_c r_0}{k}$. Cette solution analytique est valide pour un nombre de Fourier (Fo), défini à l'équation 5.3, supérieur à 0.2.

$$\tau = \frac{\alpha t}{r_0^2} \quad (5.3)$$

La figure 5.1 présente le profil de température, sous une forme adimensionnelle, obtenue pour un agrégat sphérique de 5 mm de rayon. Le coefficient de transfert de chaleur est

fixé à $1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, la température initiale (T_{ini}) est de 200°C et la température du bain (T_∞) est de 973°C . La taille des éléments dans l'agrégat est $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

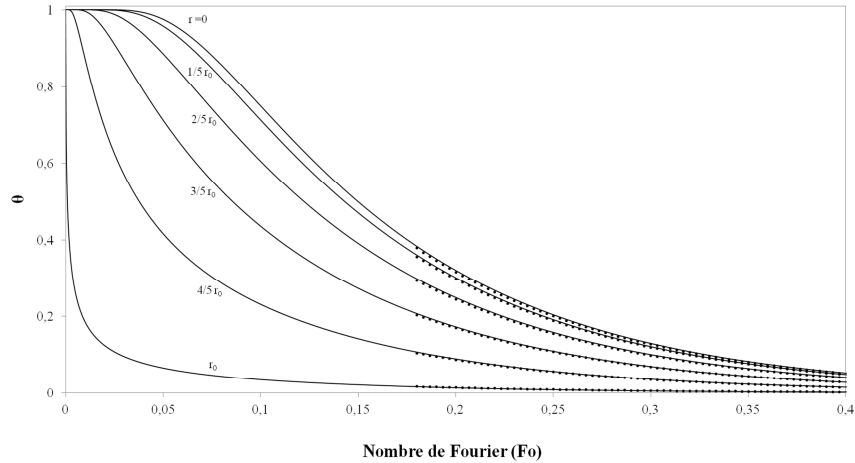


Figure 5.1 : Profil de température (adimensionnel) – agrégat de 5 mm
(ligne pleine - modèle mathématique, pointillé – solution analytique)

La conduction dans l'agrégat ne peut être validée que pour un nombre de Fourier supérieur à 0.2, voir figure 5.2.

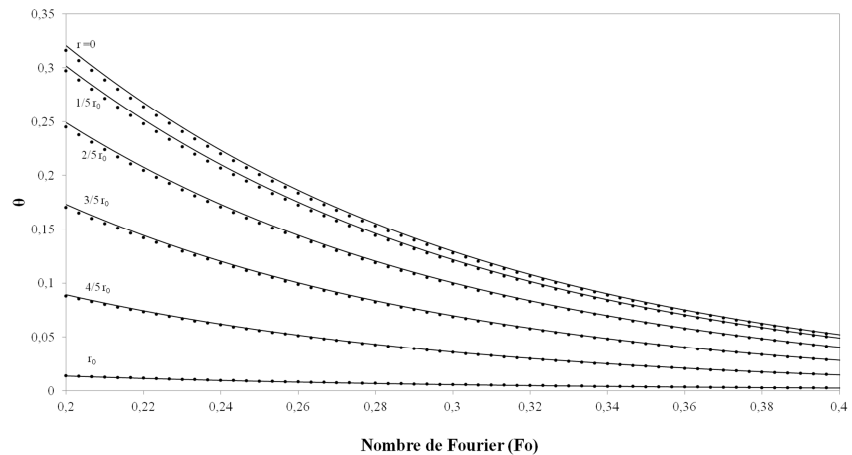


Figure 5.2 : Profil de température (adimensionnel) – agrégat de 5 mm
(ligne pleine - modèle mathématique, pointillé – solution analytique)

Le profil de température obtenu par modèle mathématique concorde assez bien avec la solution analytique. Malgré qu'on observe un faible écart pour les nœuds au centre de l'agrégat pour $Fo < 0.26$, on peut affirmer que la conduction dans l'agrégat est adéquatement modélisée. Le pourcentage d'erreur maximal pour la température à r_0 est de -0.5%. Les figures 5.1 et 5.2 sont présentés sous une forme non-adimensionnelle dans l'annexe C (figure C.1 et figure C.2). Étant donné que l'équation de continuité des espèces (équation 4.38) utilise le même schéma numérique que l'équation d'énergie, la diffusion est par le fait même validée.

Pour déterminer la taille du maillage, une étude de convergence a été réalisée sur un agrégat de 5 mm de rayon. L'étude de convergence consiste à effectuer la même simulation en augmentant la densité de maillage et à comparer les résultats, jusqu'à ce que ces derniers convergent. Cette étude a été effectuée pour des éléments allant de 20 à 500 μm . La figure 5.3 présente l'écart en température pour le nœud à $r=0$ pour différentes tailles de maillage.

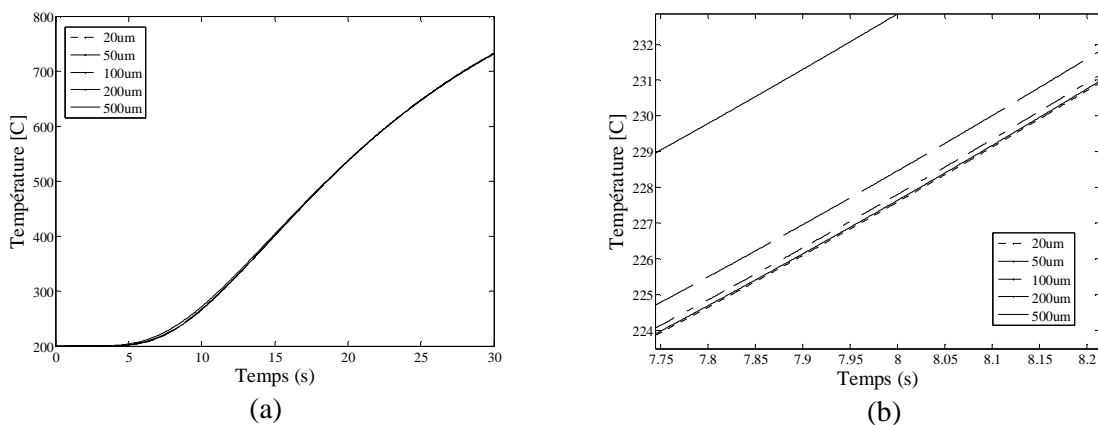


Figure 5.3 : Convergence de la température au centre de l'agrégat, a- évolution de la température sur 30 secondes, b- grossissement de (a)

Le même exercice a été réalisé sur le nœud à la frontière de l'agrégat et on peut constater qu'il y a un écart très faible, d'environ 0.02°C , entre le maillage de 20 et 50 μm , d'environ. Cette étude a mené à la conclusion qu'un maillage de 50 μm serait adéquat pour des simulations sur des agrégats de 2, 5 et 10 mm de rayon. En plus de respecter les différents critères de stabilité, présentés au chapitre 3, une étude de convergence du pas de temps a été effectuée. Durant l'évacuation des gaz, l'ordre grandeur du pas de temps doit être de $1 \cdot 10^{-4}$ seconde tandis que pour tous les autres mécanismes un pas de temps de $5 \cdot 10^{-3}$ seconde est jugé suffisant.

5.1.2 Formation/fusion de la gelée avec diffusion de masse

Les pages qui suivent traiteront de l'évolution de l'épaisseur de gelée ainsi que des paramètres qui affectent sa durée de vie. Le premier paramètre étudié est la taille de l'agrégat. La figure 5.4 représente le rapport entre l'épaisseur de la gelée et le rayon de l'agrégat en fonction du temps (a) et du nombre de Fourier (b).

On peut remarquer sur la figure 5.4 que le rapport $r_{\text{gelée}}/r_0$ diminue avec l'augmentation de la taille de l'agrégat. Ce constat implique que durant l'étape de formation/fusion de la gelée plus l'agrégat est petit plus sa densité apparente est élevée. L'épaisseur maximale de gelée augmente, de façon quasi linéaire, avec la taille de l'agrégat. La durée de vie augmente non-linéairement en fonction de la taille de l'agrégat.

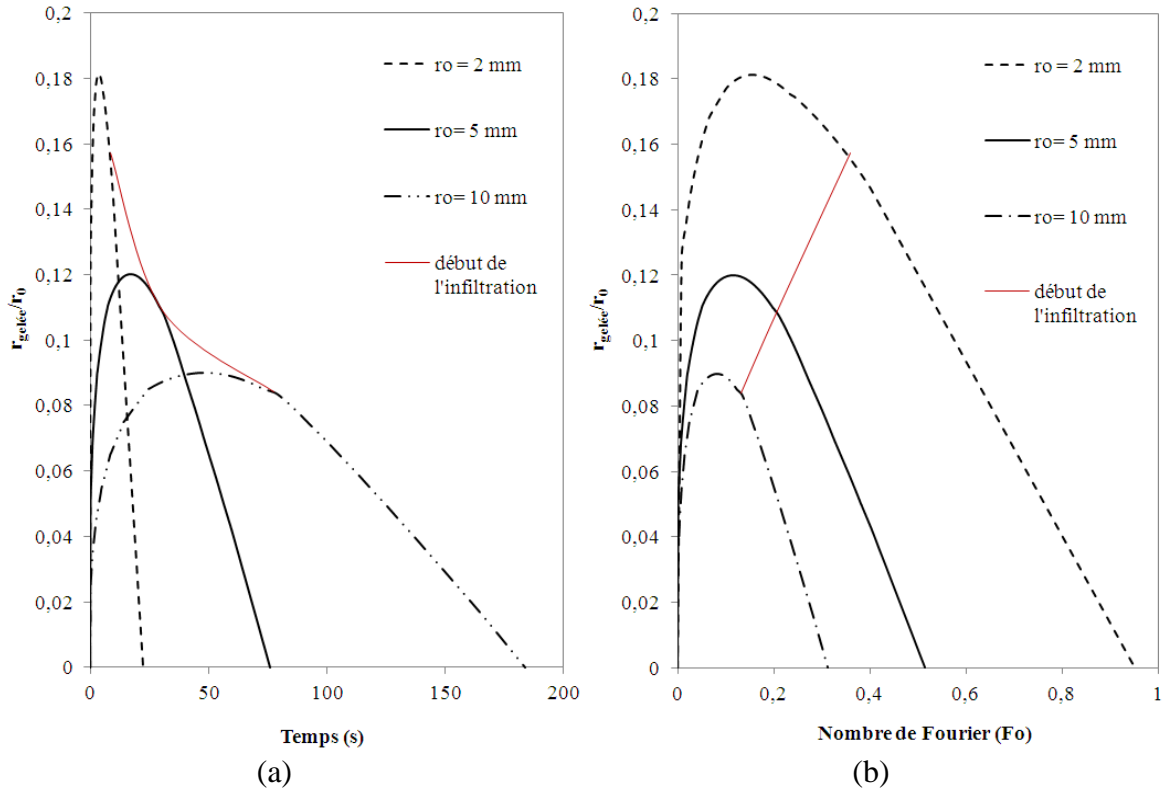


Figure 5.4 : Effet de la taille de l'agrégat sur l'évolution de l'épaisseur de la gelée

a- en fonction du temps, b- en fonction du nombre de Fourier,

$$(\Delta T_{sur} = 10^\circ\text{C}, u = 0.02\text{m/s}, T_{ini} = 200^\circ\text{C}, \text{alumine } \alpha),$$

On peut constater un changement dans le taux de fusion lors du début d'infiltration. La courbe représentant le début de l'infiltration est linéaire sur le diagramme 5.4 (b). Le fait que l'infiltration débute lorsque le bain fournit une quantité d'énergie suffisante pour fusionner partiellement la gelée (fraction liquide à la figure 4.3), peut expliquer ce comportement.

La figure 5.5 présente l'effet de la surchauffe sur l'évolution de l'épaisseur de la gelée. L'augmentation de la surchauffe réduit la durée de solidification et l'épaisseur maximale de gelée. La surchauffe a un effet fortement non-linéaire sur la durée de vie de la gelée.

L'augmentation du flux thermique sur la couche de gelée accélère le début de l'infiltration. Pour une haute surchauffe, le front d'infiltration pourrait se resolidifier dans l'agrégat dû à la réduction du temps de chauffage avant l'infiltration, malgré l'augmentation du flux thermique.

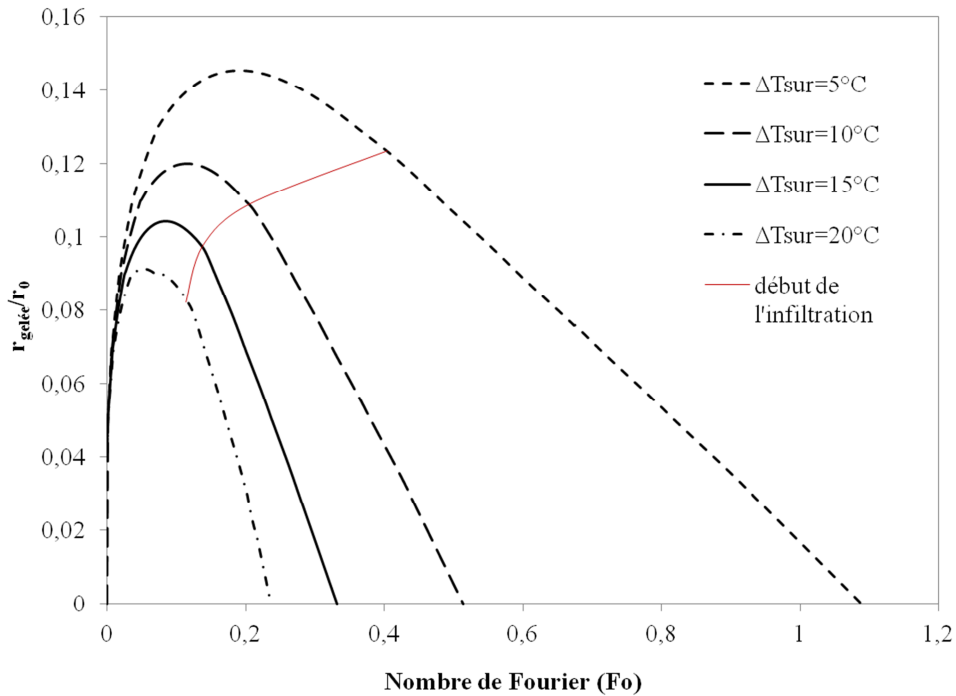


Figure 5.5 : Effet de la surchauffe du bain sur l'évolution de l'épaisseur de la gelée

$$(r_0 = 5\text{mm}, u = 0.02\text{m/s}, T_{\text{ini}} = 200^\circ\text{C}, \text{alumine } \alpha)$$

L'impact de la vitesse d'écoulement autour de l'agrégat est présenté à la figure 5.6. La vitesse varie de 0.02 à 0.1 m/s, ce qui correspond à une gamme de coefficient de transfert de chaleur allant de 1315 à 2955 W/(m²·K) pour un agrégat de 5 mm de rayon. L'augmentation de la vitesse d'écoulement produit le même impact sur l'évolution de la gelée que l'augmentation de la surchauffe mais avec une moins grande amplitude.

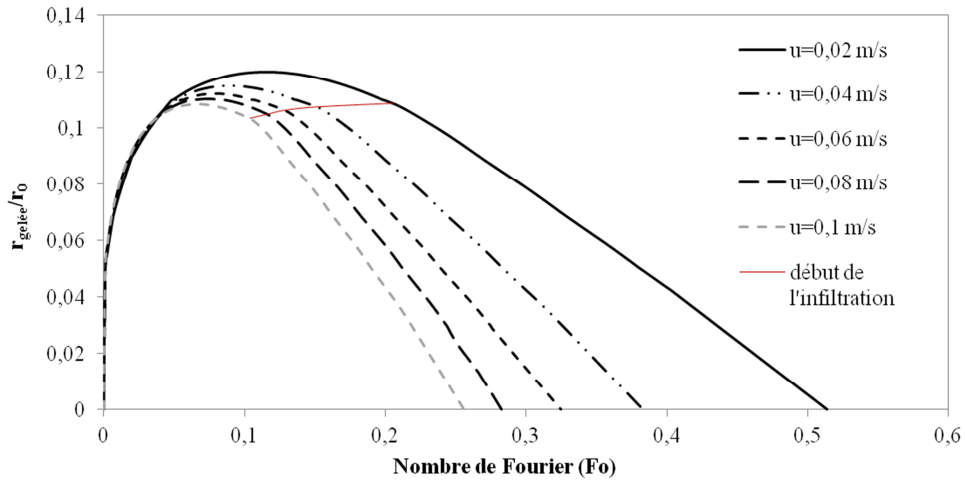


Figure 5.6 : Effet de la vitesse de l'écoulement sur l'évolution de l'épaisseur de la gelée

$$(r_0 = 5mm, \Delta T_{sur} = 10^\circ C, T_{ini} = 200^\circ C, \text{alumine } \alpha)$$

L'augmentation de la température initiale influence de façon linéaire tous les paramètres de la gelée, voir figure 5.7. L'effet de la teneur en alumine et de la composition du bain seront traités ultérieurement, dans la section concernant la dissolution.

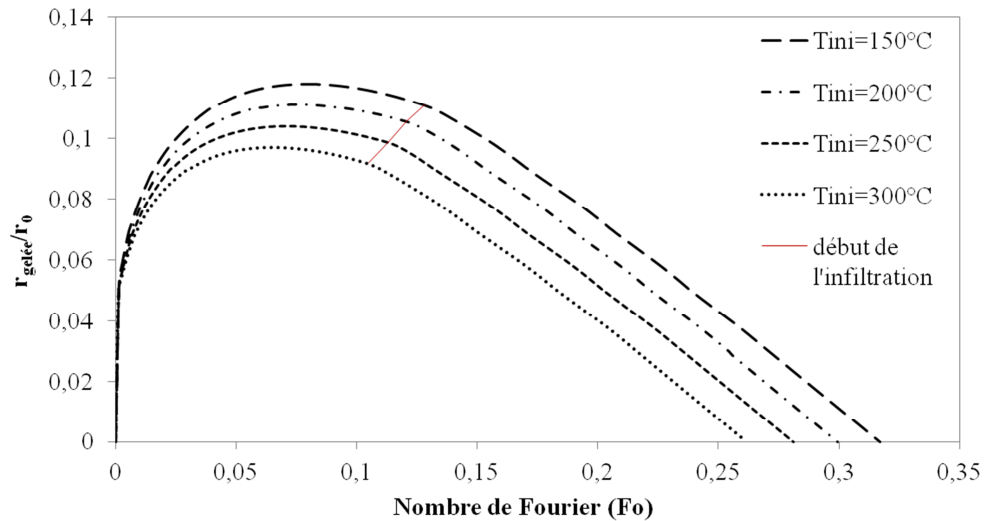


Figure 5.7 : Effet de la vitesse de l'écoulement sur l'évolution de l'épaisseur de la gelée

$$(r_0 = 5mm, \Delta T_{sur} = 10^\circ C, u = 0.02m/s, \text{alumine } \alpha)$$

Pour présenter un exemple d'étude de solidification de gelée avec diffusion de masse, une simulation a été effectuée sur un agrégat 2 mm de rayon avec une surchauffe de 15°C avec une température initiale de 200°C. Les coefficients de transfert de chaleur et de masse ont été fixés à $h_c = 800 W/(m^2 K)$ et $h_m = 1.7 \cdot 10^{-5} m/s$. Ce dernier est utilisé dans le modèle de Solheim et al. [9] dans l'équation 2.1. Les coefficients de diffusion des deux espèces chimiques étudiées sont de $D_{Al_2O_3/b} = 1 \cdot 10^{-9} m^2/s$ et $D_{AlF_3/b} = 1 \cdot 10^{-8} m^2/s$. L'évolution de l'épaisseur de la gelée est présentée en annexe C (figure C.3) sous la forme du ratio $e_{gelée}/e_{max}$ qui représente l'épaisseur de la gelée sur l'épaisseur maximale. La durée de solidification est d'environ 5 secondes et la figure ci-dessous représente le taux de solidification de la gelée en fonction du temps.

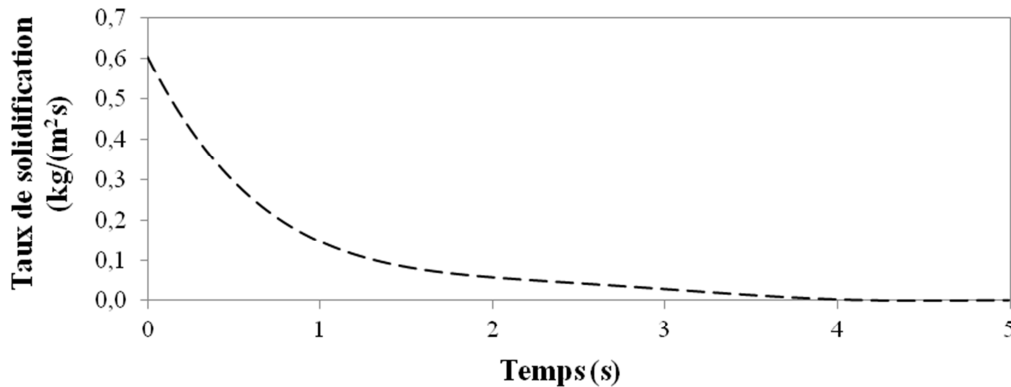


Figure 5.8 : Taux de solidification de la gelée pour un agrégat de 2 mm de rayon

Le taux de solidification est d'abord très élevé et diminue graduellement suivant le gradient thermique à l'interface. Le profil de concentration d'alumine dans la gelée a été obtenu à l'aide des modèles de Solheim et d'Aziz et sont comparés à la figure 5.9. Le coefficient en non-équilibre, utilisé dans le modèle Aziz, est présenté à la figure C.4 (annexe C) en fonction l'épaisseur de la gelée.

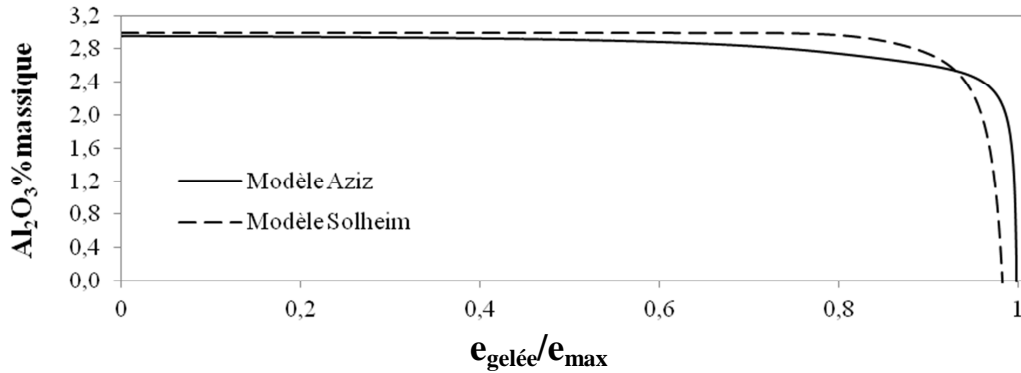


Figure 5.9 : Profil de concentration d'alumine dans la gelée obtenue pour chaque modèle

On peut constater que pour les deux modèles la diffusion de l'alumine commence à être significative autour 80% de son épaisseur maximale, ce qui implique que la concentration est pratiquement uniforme sur toute son épaisseur à l'exception des dernières couches formées avec un plus faible taux de solidification. Lorsque l'épaisseur atteint sa valeur maximale, le taux de solidification tend vers zéro et la concentration dans le solide correspond à celle à l'équilibre thermodynamique.

Les profils de concentration obtenus pour les deux modèles présentent les mêmes tendances mais ont des formes légèrement différentes. La concentration est obtenue à l'aide d'une équation exponentielle pour le modèle de Solheim et à l'aide d'une équation $x/(1+x)$ dans le cas du modèle d'Aziz. La différence entre les deux profils est aussi due au choix du critère de limitation de la diffusion à l'interface (*complet solute trapping*). Dans le modèle de Solheim, la diffusion du soluté est limitée par le gradient de concentration dans le bain tandis que dans le modèle d'Aziz, elle est limitée par la vitesse de solidification. Bien que la vitesse de diffusion dépende du gradient de concentration, il

est possible que la vitesse de solidification soit plus grande que la vitesse de diffusion maximale.

La figure 5.10 représente la concentration massique d'alumine en fonction du taux de solidification pour les deux modèles. On constate que le modèle d'Aziz permet la diffusion du soluté (faible taux) pour des taux de solidification plus élevés que celui de Solheim. On note aussi que la diffusion complète de l'alumine à l'interface est possible dans le modèle de Solheim pour un taux de solidification inférieur à $\rho_b h_m$. Dans le modèle d'Aziz, la diffusion complète est atteinte à l'équilibre thermodynamique, lorsque le taux de solidification tend vers zéro.

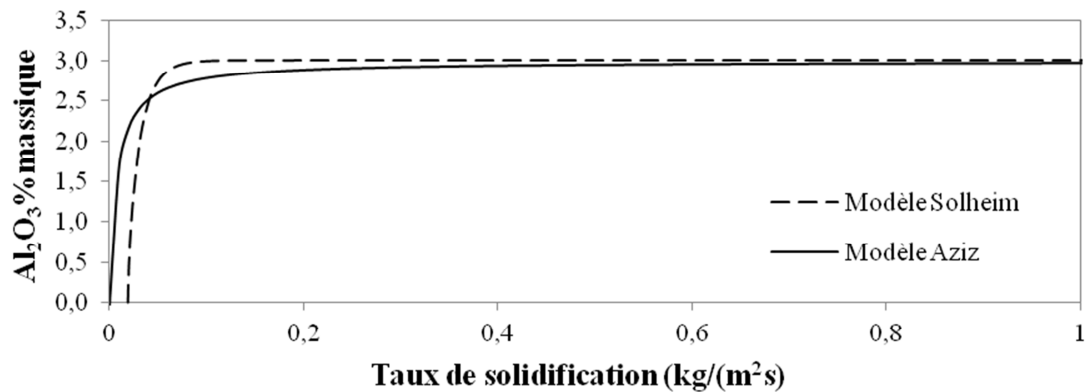


Figure 5.10 : Concentration d'alumine dans la gelée en fonction du taux de solidification pour chacun des modèles

Le profil de concentration du AlF_3 a aussi été obtenu en utilisant le modèle d'Aziz et est présenté dans la figure ci-dessous. La concentration d' AlF_3 dans le bain est de 11% massique et le coefficient de partition à l'équilibre a été obtenu à l'aide du diagramme de phase $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$.

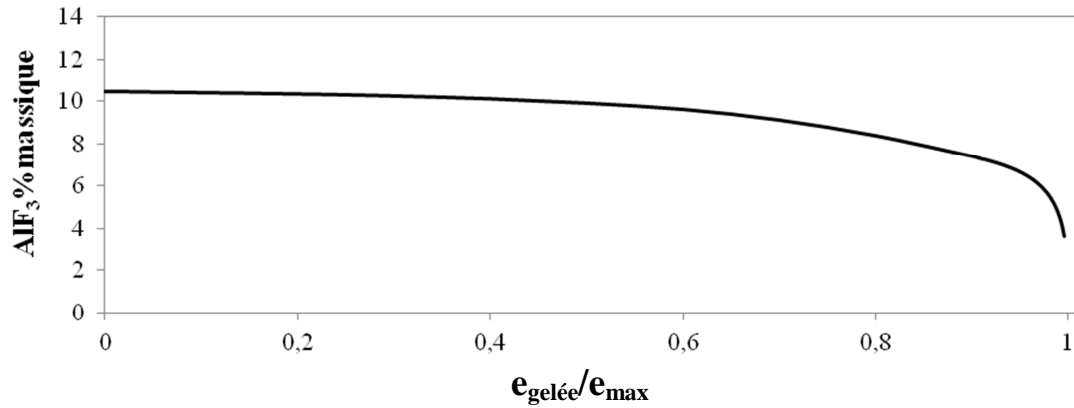


Figure 5.11 : Profil de concentration d' AlF_3 en excès dans la gelée

Étant donné que la concentration des additifs a un grand impact sur la température du liquidus, il est intéressant d'observer la variation de cette propriété dans l'épaisseur de la gelée, voir figure ci-dessous. La température du liquidus a été calculée avec l'équation empirique de Solheim et al. [9] (annexe A.6) à partir des profils de concentration obtenus avec le modèle d'Aziz.

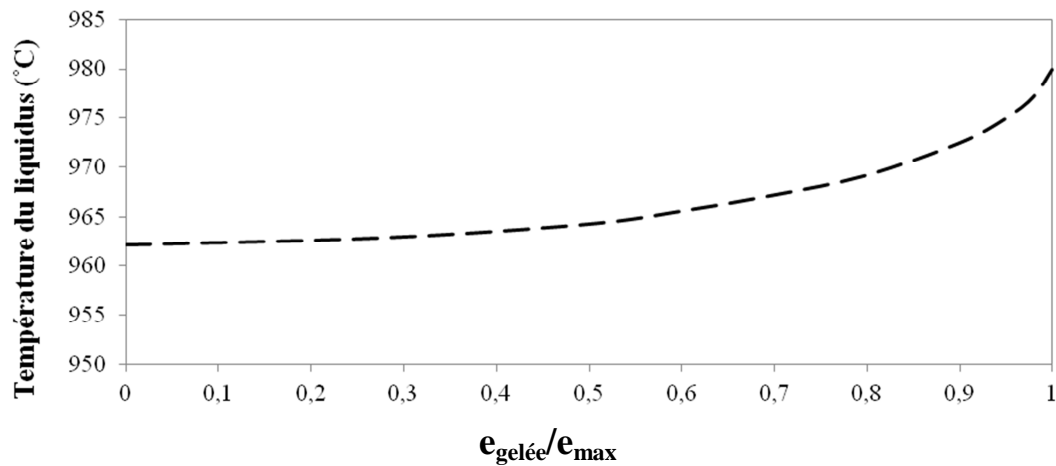


Figure 5.12 : Profil de température du liquidus dans la gelée

5.1.3 Infiltration par l'électrolyte et transition γ - α

L'infiltration de l'agrégat par le liquide débute lorsque la pression interne égale celle du bain (fin de l'évacuation des gaz) et qu'une quantité suffisante de la couche de gelée soit fusionnée. Il est important de rappeler que durant la fusion, la gelée est un mélange liquide/solide et que le liquide infiltrant ne provient pas uniquement de la fusion de la couche de gelée en contact avec l'agrégat. Les figures 5.13, 5.14, 5.15 présentent le profil de température et la position de l'interface dans le temps pour un agrégat de 2, 5 et 10 mm de rayon. Ces résultats ont été obtenus en utilisant uniquement de l'alumine α afin d'isoler l'impact du front d'infiltration sur le bilan thermique.

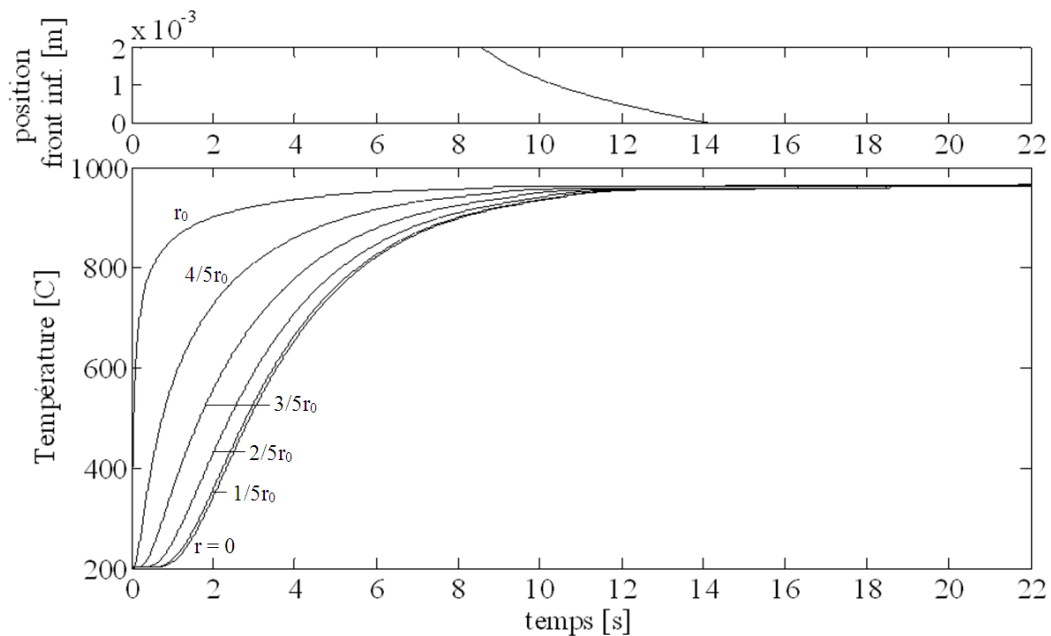


Figure 5.13 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat

d'un rayon de 2 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ\text{C}$, $u = 0.02\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, alumine α)

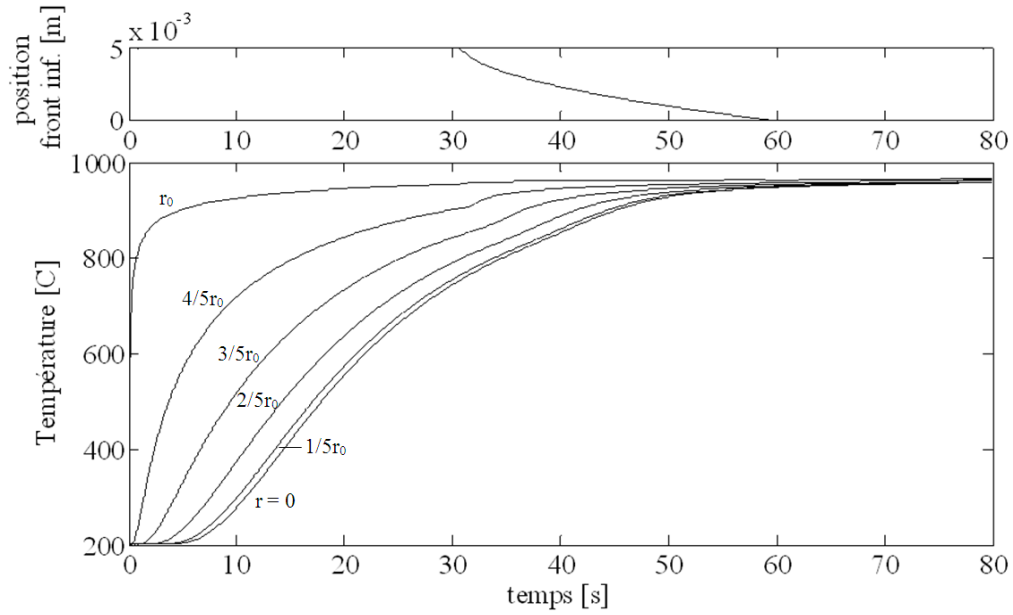


Figure 5.14 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ\text{C}$, $u = 0.02\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, alumine α)

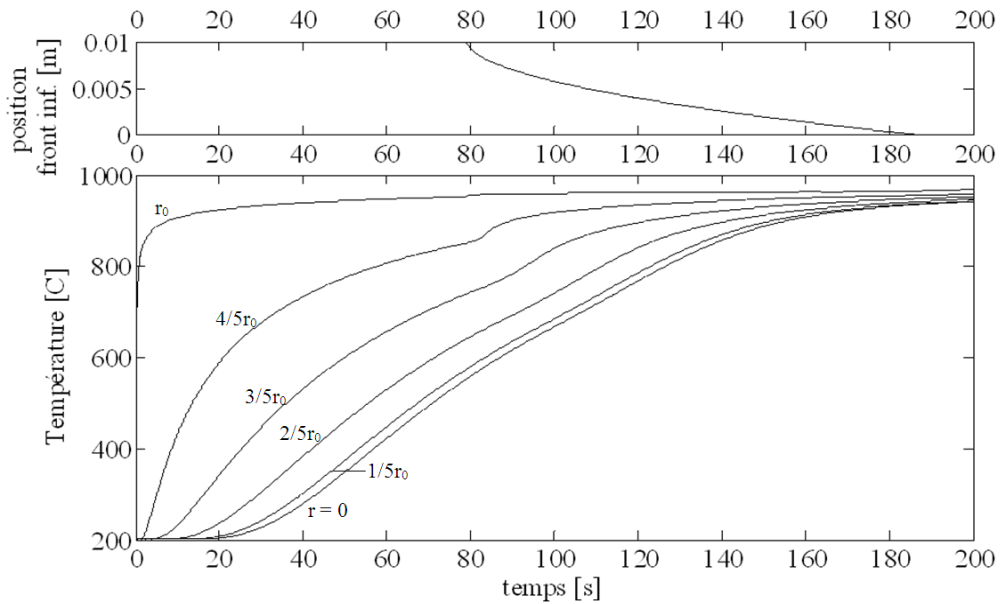


Figure 5.15 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 10 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ\text{C}$, $u = 0.02\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, alumine α)

On peut constater que la vitesse d'infiltration est plus élevée au début de l'infiltration et qu'elle diminue ensuite légèrement. La vitesse d'infiltration dépend dans un premier temps du gradient de pression (pression capillaire, phénomène d'imbibition) mais dépend aussi de la quantité de liquide disponible.

On peut observer sur le profil de température des agrégats de 5 et 10 mm de rayon l'augmentation de température causée par l'infiltration. L'augmentation de température est plus marquée pour l'agrégat de 10 mm étant donné que le gradient de température interne est plus élevé. Pour l'agrégat de 2 mm de rayon, le fait que le gradient de température lors de l'infiltration soit relativement faible et que sa température soit supérieure à celle du front d'infiltration, rend l'impact de l'infiltration sur le profil de température pratiquement imperceptible.

L'effet de différents paramètres (la surchauffe, la température initiale de l'alumine et la vitesse d'écoulement) sur l'infiltration de l'agrégat a été étudié et présenté dans les pages suivantes. Le profil de température et l'évolution du front d'infiltration des surchauffes de 5, 15 et 20°C pour un agrégat de 5 mm de rayon sont présentés aux figures 5.16, 5.17, 5.18 (voir figure 5.14 pour la surchauffe de 10°C). Les résultats pour les différentes températures initiales et vitesses d'écoulement sont présentés à l'annexe C.

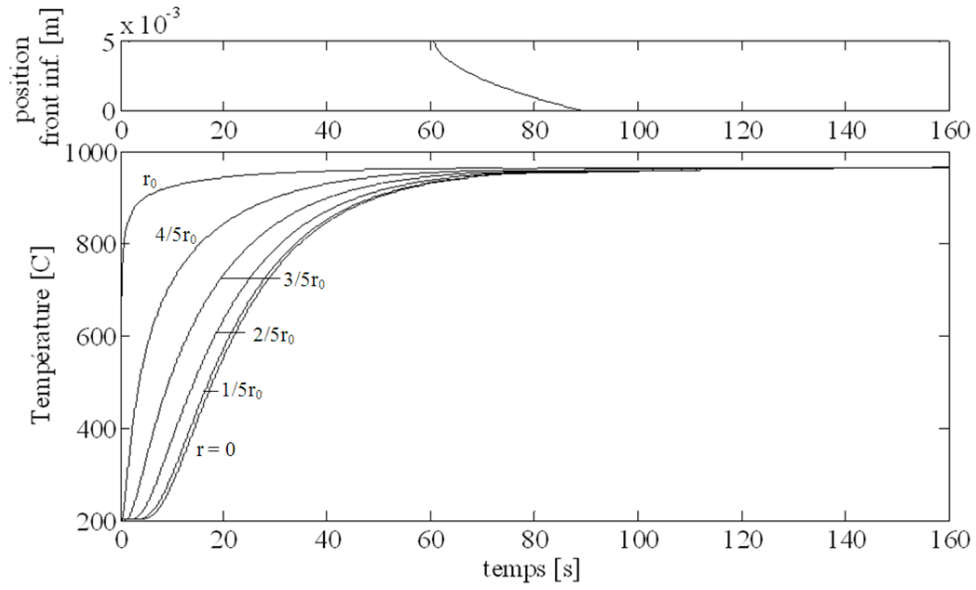


Figure 5.16 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 5^\circ\text{C}$, $u = 0.02\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, alumine α)

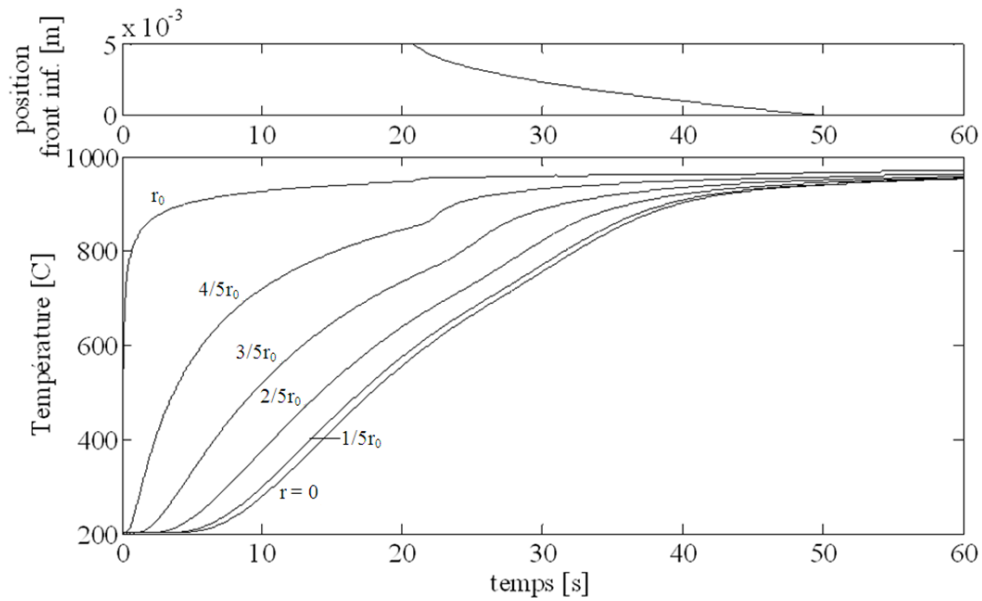


Figure 5.17 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 15^\circ\text{C}$, $u = 0.02\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, alumine α)

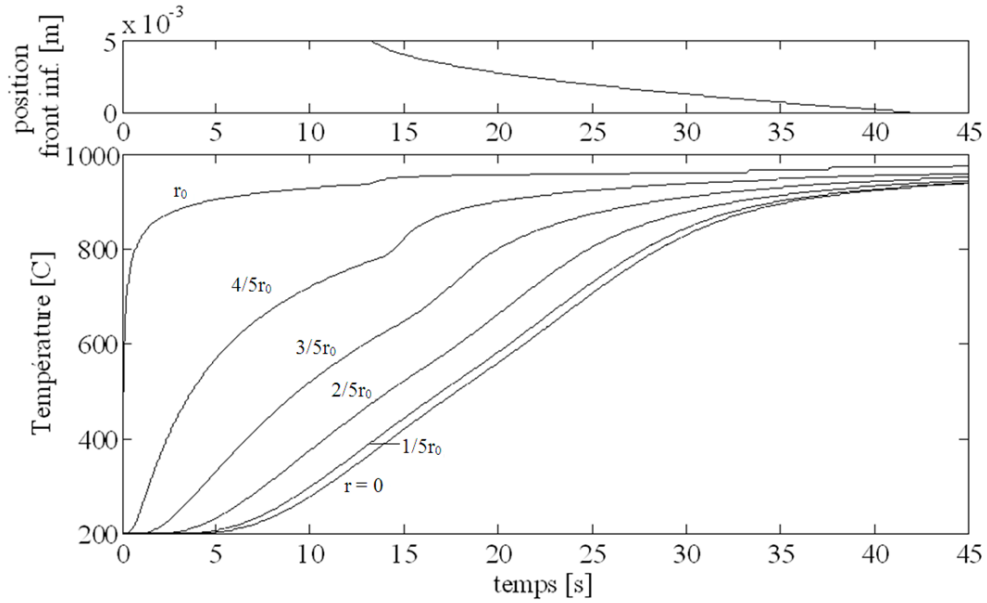


Figure 5.18 : Profil de température et évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 20^\circ\text{C}$, $u = 0.02\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, alumine α)

L'augmentation de la surchauffe accélère le début de l'infiltration car elle augmente considérablement le flux convectif responsable de la fusion de la gelée. La relation entre la surchauffe et le début de l'infiltration est fortement non-linéaire. Plus la surchauffe est élevée plus le front infiltrant contribue au chauffage de l'agrégat. L'augmentation de la vitesse de l'écoulement produit le même impact que la surchauffe mais à plus faible amplitude. La température n'influence que très légèrement et de façon linéaire le début de l'infiltration. L'accroissement du flux de chaleur réduit l'épaisseur de gelée, ce qui implique que pour des hautes surchauffes ou de grandes vitesses d'écoulement, la proportion de l'agrégat infiltré par le premier front d'infiltration (riche en AlF_3) est réduite.

Ces paramètres n'ont pas d'impact sur la vitesse d'infiltration du liquide étant donné que l'infiltration n'est pas limitée par le transfert de chaleur à l'intérieur du milieu poreux pour les tailles des agrégats étudiés. Dans les simulations qui ont été présentées jusqu'à présent, le liquide infiltrant ne se resolidifiait pas durant son parcours dans l'agrégat. Pour des agrégats de faible taille, le transfert de chaleur par conduction permet d'atteindre des températures suffisamment élevées pour éviter la solidification du front d'infiltration. Dans le cas des agrégats de plus grande taille, si le rapport entre le flux convectif, produisant la fusion de la gelée et le flux par conduction est trop grand, le front infiltrant pourrait être en mesure de se solidifier. La figure 5.19 présente deux cas de solidification du front pour des agrégats de 20 et 30 mm de rayon.

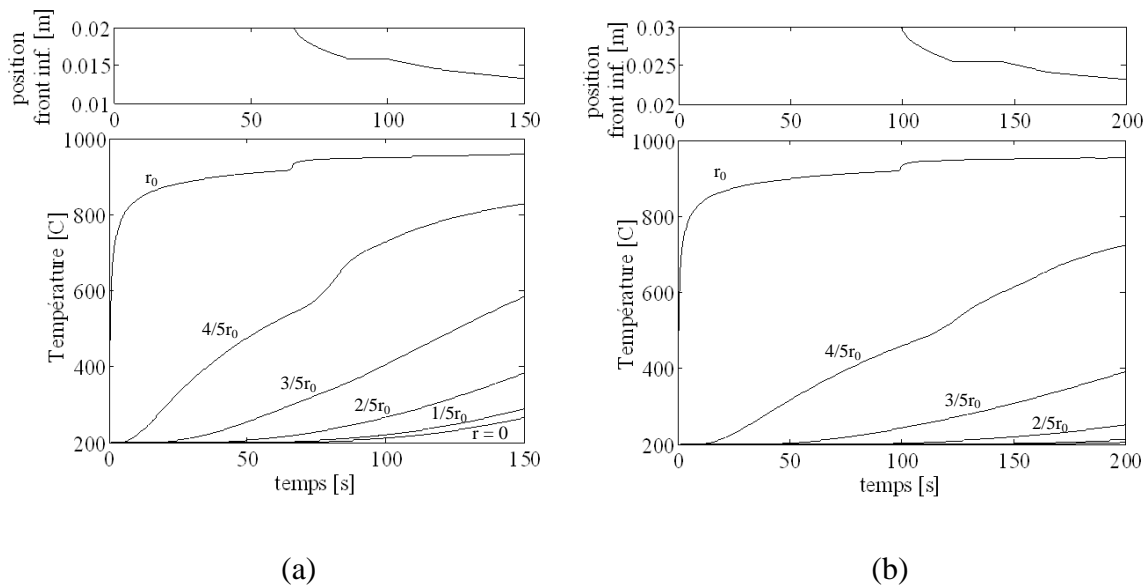


Figure 5.19 : Profil de température et évolution du front d'infiltration avec solidification

du front a- $r_0 = 20 \text{ mm}$, b- $r_0 = 30 \text{ mm}$,

($\Delta T_{sur} = 15^\circ\text{C}$, $u = 0.08 \text{ m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, alumine α)

Un des aspects les plus négatifs reliés à la présence des agrégats dans le procédé Hall-Héroult est la possibilité de formation de dépôts durs sur la cathode. La capacité de

l'agrégat à briser la tension de surface de l'interface bain/métal dépend de sa taille, de sa masse et de sa vitesse de descente. La formation de la couche de gelée et l'infiltration par le liquide affectent fortement la densité apparente de l'agrégat. La figure 5.20 présente l'évolution de la densité apparente pour un agrégat de 5 mm de rayon. Les mêmes résultats pour les agrégats de 2 et 10 mm sont présentés à l'annexe C. La première augmentation de la densité apparente est due à la formation de la couche de gelée, tandis que la seconde est reliée au phénomène d'infiltration par l'électrolyte.

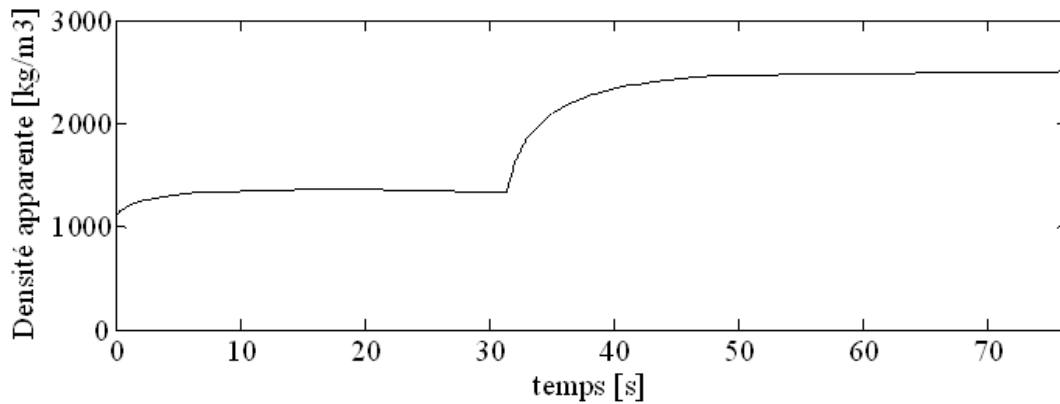


Figure 5.20 : Évolution de la densité apparente pour un agrégat d'un rayon de 5 mm,

$$(\Delta T_{sur} = 10^{\circ}\text{C}, u = 0.02\text{m/s}, T_{ini} = 200^{\circ}\text{C})$$

Durant la formation de la gelée, plus la taille de l'agrégat est petit plus la densité apparente est élevée en raison du rapport $r_{gelée}/r_0$ présentés dans la section 5.1.2. Lorsque l'agrégat est complètement infiltré sa densité apparente égale $\varepsilon\rho_b + \rho_{ag}$ pour toutes les tailles d'agrégats.

La transition $\gamma\text{-}\alpha$ est une réaction exothermique et débute lors de l'infiltration. Elle se produit à une vitesse $\dot{X}_{\gamma\alpha}$ et contribue grandement au chauffage de l'agrégat. L'impact du

changement de phase sur le profil de température pour un agrégat de 5 mm est présenté à la figure 5.21. Le modèle mathématique ne reproduit pas l'*overshoot* observé sur les profils de température expérimentaux (figure 2.7 et 2.8) dû à la vitesse de la réaction. Dans le cas d'une réaction très rapide, impliquant une grande quantité d'énergie, l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local n'est plus valide. La transition γ - α contribue à l'homogénéisation de la température et réduit la durée de vie de la gelée.

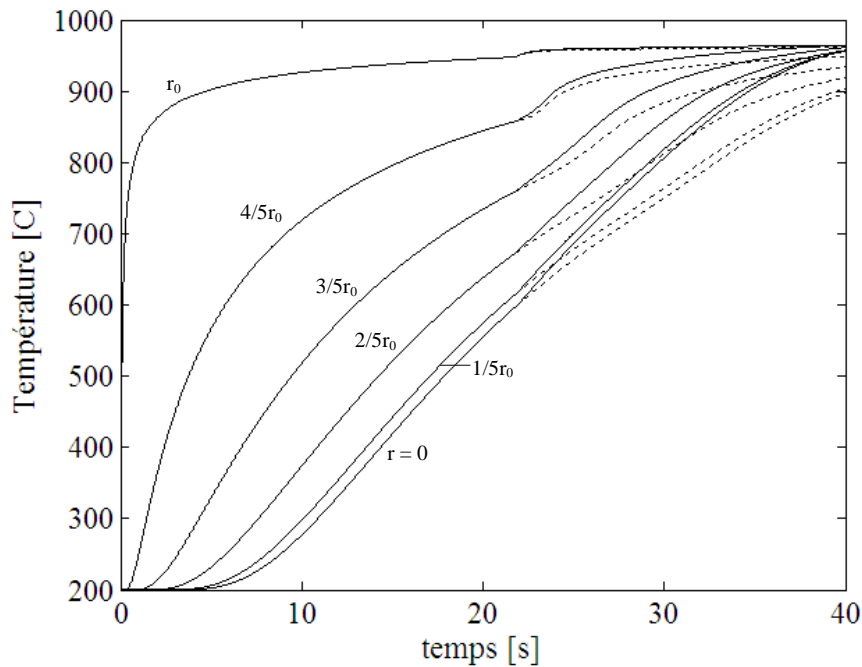


Figure 5.21 : Impact de la transition γ - α sur le profil de température pour un agrégat d'un rayon de 5 mm (20% d'alumine α – lignes pleines, alumine α –lignes pointillées)

$$(\Delta T_{sur} = 15^{\circ}\text{C}, u = 0.02\text{m/s}, T_{ini} = 200^{\circ}\text{C})$$

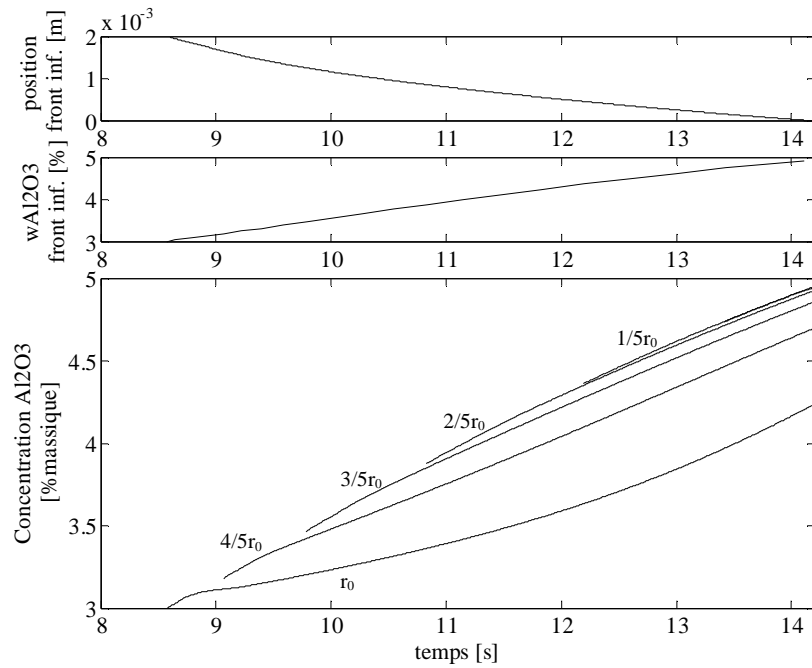
5.1.4 Dissolution interne

Les principaux résultats des simulations de la dissolution de l'alumine dans le liquide infiltrant (dissolution interne de l'agrégat) sont présentés dans cette section. La solubilité

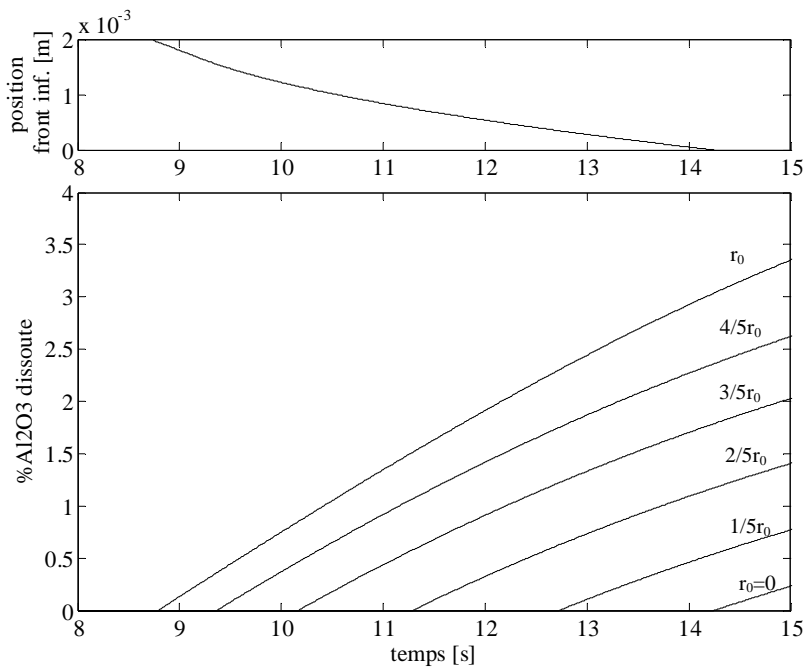
maximale ($\omega_{sat_{Al_2O_3}}$) du liquide infiltrant a été fixée à 6.8 % massique et la concentration d'alumine dans le liquide à la frontière gelée/agrégat ou bain/agrégat est de 3% massique. Les figures 5.22, 5.23, 5.24 présentent le profil de concentration d' Al_2O_3 dans le liquide infiltrant ainsi que la proportion d' Al_2O_3 dissoute dans l'agrégal durant l'infiltration, pour des agrégats d'un rayon de 2, 5, 10 mm respectivement.

On constate en observant le profil de concentration, obtenu à l'aide de l'équation de continuité de l' Al_2O_3 (équation 4.38), que la concentration à l'interface augmente rapidement lors du premier contact avec l'alumine en raison de la dissolution partielle des grains. Le taux de variation de la concentration diminue par la suite dû à la diffusion et la convection qui entraîne l'alumine vers le centre du milieu poreux. Lorsque le front d'infiltration atteint le centre de l'agrégal, le terme convectif s'annule et la diffusion devient le seul mécanisme de transport. On remarque la même tendance pour les différentes positions dans l'agrégal mais l'augmentation de concentration initiale est moins prononcée étant donné la réduction du gradient de concentration.

La concentration d'alumine au front d'infiltration augmente graduellement durant son parcours dans l'agrégal, voir figures 5.22, 5.23, 5.24 (a). Au fur et à mesure que le front avance dans le milieu poreux, son taux de dissolution diminue en raison de la réduction du gradient de concentration ($\omega_{front} - \omega_{sat_{Al_2O_3}}$). Plus l'agrégal est grand, plus le chemin à parcourir est long et plus la concentration au front d'infiltration tend vers sa valeur à saturation. On remarque sur les figures 5.22, 5.23, 5.24 (b) que le front d'infiltration ne dissout pas uniformément l'agrégal.

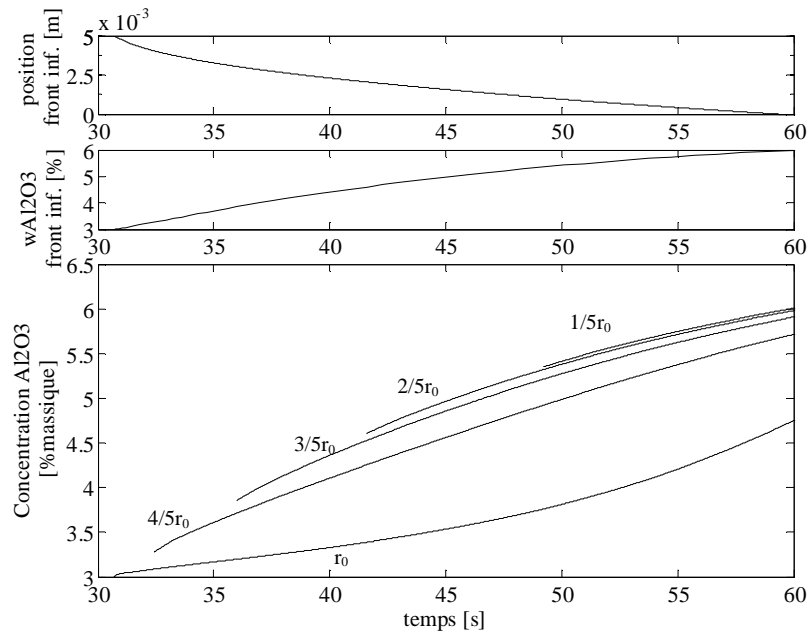


(a)

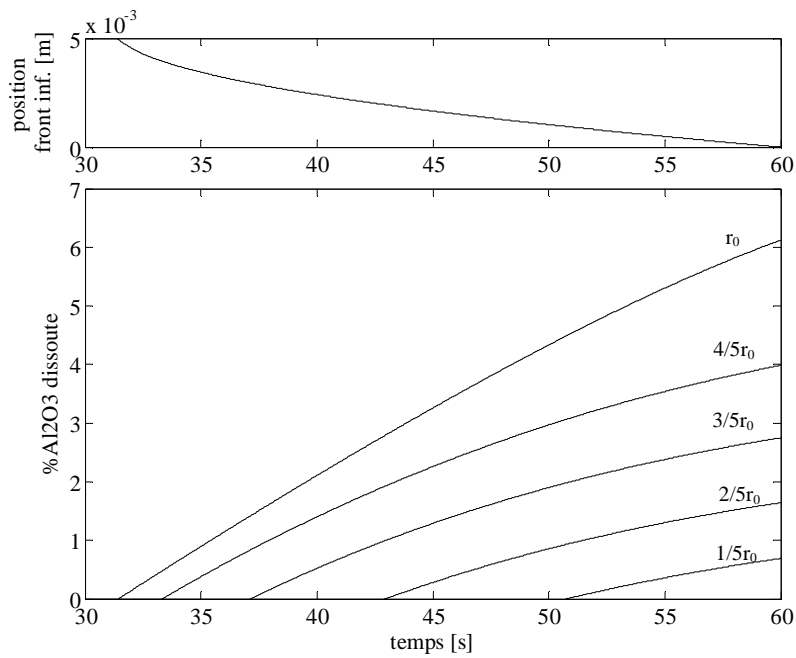


(b)

Figure 5.22 : a- Profil de concentration du Al_2O_3 dans le liquide infiltrant et concentration du front, b- Proportion massique d' Al_2O_3 dissoute pour un agrégat d'un rayon de 2 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02 m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)

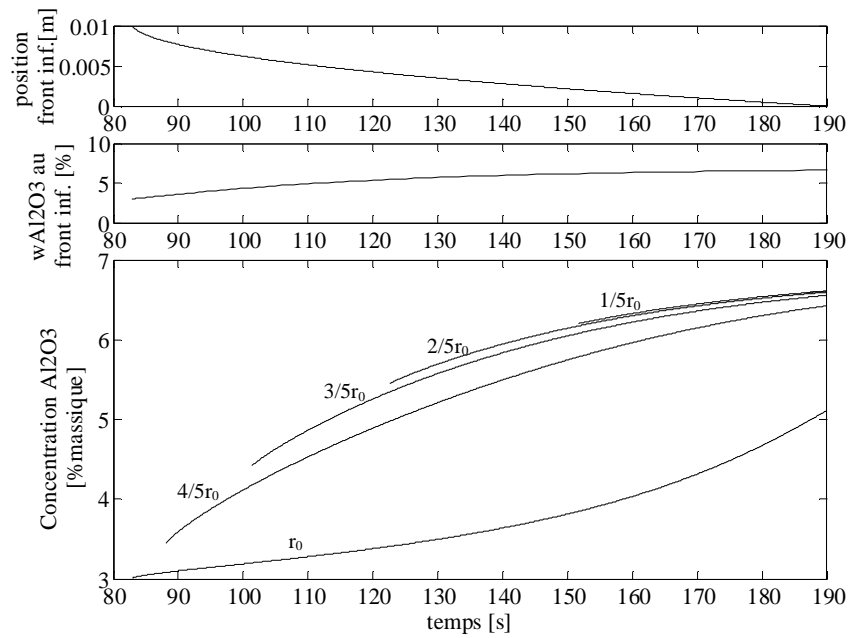


(a)

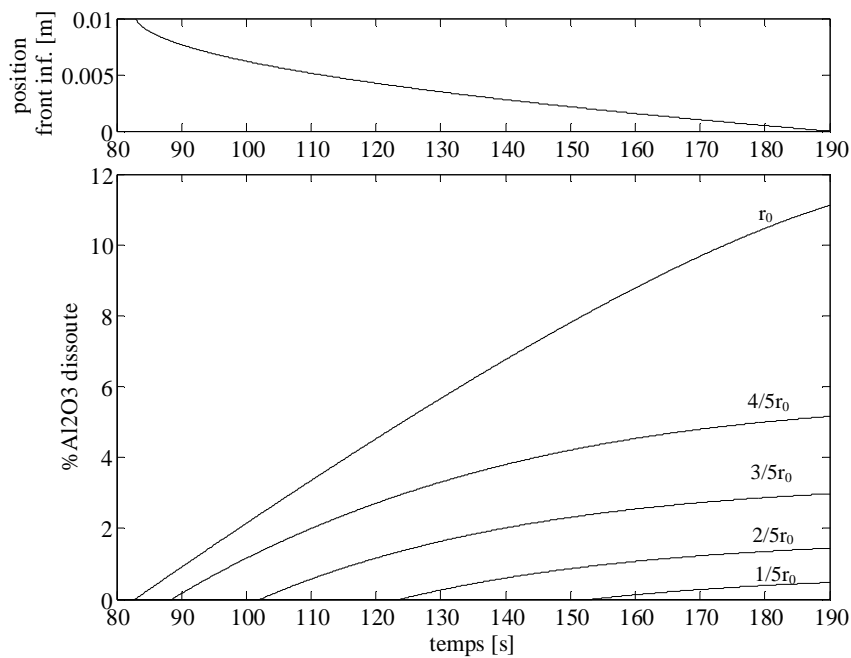


(b)

Figure 5.23 : a- Profil de concentration du Al_2O_3 dans le liquide infiltrant et concentration du front, b- Proportion massique d' Al_2O_3 dissoute pour un agrégat d'un rayon 5 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02 m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)



(a)



(b)

Figure 5.24 : a- Profil de concentration du Al_2O_3 dans le liquide infiltrant et concentration du front, b- Proportion massique d' Al_2O_3 dissoute pour un agrégat d'un rayon 10 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02 m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)

La proportion d' Al_2O_3 dissoute varie selon la position dans l'agrégat. La proportion est beaucoup plus élevée près de la surface étant donné qu'une plus grande quantité de liquide, à faible concentration d'alumine, le traverse. D'autre part, plus la taille de l'agrégat est grande, plus la quantité de liquide pénétrant dans le milieu poreux est importante. Indépendamment de la taille de l'agrégat, la proportion maximale pouvant être dissoute correspond à $\varepsilon(\rho_b/\rho_{ag})\Delta\omega_{Al_2O_3}$.

Les courbes d'évolution de la proportion d' Al_2O_3 dissoute après l'infiltration complète pour les différentes tailles d'agrégats sont présentées à l'annexe C. La quantité d'alumine dissoute selon ce mécanisme demeure physiquement dans l'agrégat et sera dispersée dans le bain durant la dissolution externe, c'est-à-dire après la fusion de la gelée.

5.1.5 Dissolution après fusion de la gelée

La dissolution de l'alumine infiltrée et frittée est le mécanisme le plus long de la durée de vie d'un agrégat. Pour les tailles d'agrégats simulées, elle représente en moyenne 90% de la durée totale. La figure 5.25 présente un exemple d'évolution de la masse d'alumine dissoute dans le bain, du taux de variation de la masse, du taux de dissolution et du pourcentage de dissolution de l'agrégat. Durant la formation et la fusion de la gelée, la quantité d'alumine dans l'agrégat demeure constante même si une certaine quantité d'alumine (environ 5% de la masse totale) est dissoute durant l'infiltration. La dispersion du liquide infiltrant se produit au fur et à mesure que la taille de l'agrégat diminue et augmente le taux de dissolution apparent.

Le taux de dissolution d'alumine dans le bain est nul durant toute la durée de vie de la couche de gelée. Après la disparition de la gelée, le taux de variation de la masse est maximal et diminue de façon quasi linéaire

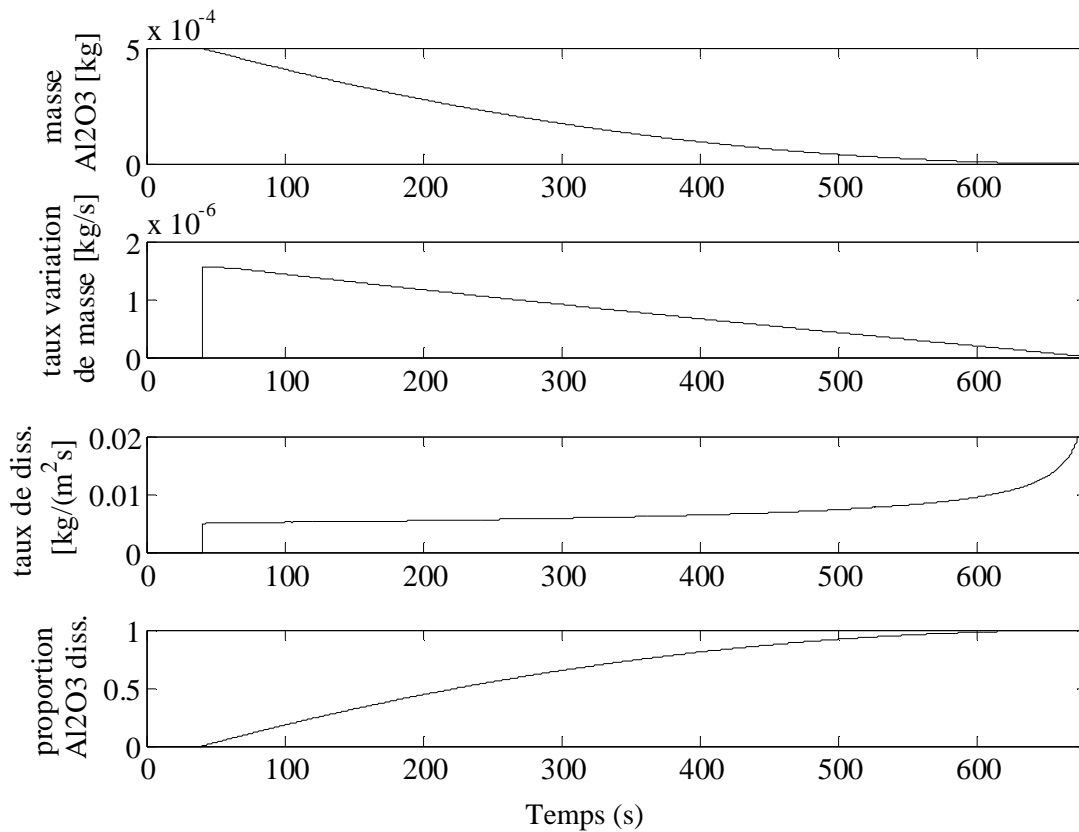


Figure 5.25 : Évolution de la masse d'alumine dans l'agrégat, du taux de dissolution et de la proportion d'alumine dissoute dans le bain,

$$(r_0 = 5\text{mm}, \Delta T_{sur} = 10^\circ\text{C}, u = 0.08\text{m/s}, T_{ini} = 200^\circ\text{C}, 20\% \text{ d'alumine } \alpha)$$

L'évolution de la proportion d'alumine montre sensiblement les mêmes tendances que les courbes de dissolution d'alumine dispersée présentées dans la littérature. La cinétique de dissolution de l'agrégat dans le modèle mathématique est légèrement différente en partie

en raison de la dispersion de l'alumine dissoute durant l'infiltration. De plus, dans la plupart des études de dissolution, la concentration d'alumine dans l'électrolyte tend vers sa valeur à saturation (après dissolution), ce qui n'est pas le cas pour la dissolution d'un petit agrégat dans un grand volume de contrôle (hypothèse initiale).

Des séries de simulations ont été effectuées afin de déterminer l'impact des principaux paramètres sur le taux de dissolution. La figure 5.26 montre l'évolution du rapport de la masse d'alumine dissoute sur la masse totale pour différentes tailles d'agrégats de 2, 5, 10 mm de rayon. La durée de dissolution est de 160, 640 et 1810 secondes (2.7, 10.7 et 30 minutes) pour des agrégats de 2, 5 et 10 mm respectivement. La taille initiale de l'agrégat influence fortement la durée de dissolution en raison du rapport entre la masse d'alumine à dissoudre et la surface de contact entre l'agrégat et le bain. Il faut mentionner que pour des agrégats de tailles supérieures à la longueur caractéristique de la turbulence dans le bain, le cisaillement pourrait briser l'agrégat en deux et ainsi réduire considérablement la durée de dissolution.

Le taux de dissolution moyen pour ces simulations est de $0.8 \cdot 10^{-2} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Ce taux est comparable à ceux obtenus par Thonstad et al. [18], tableau 2.1 qui correspondent à $0.58 \cdot 10^{-2} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ pour une tablette d'alumine pressée dans un bain faiblement agité, à $1.67 \cdot 10^{-2} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ pour une tablette dans un bain fortement agité et à $0.66 \cdot 10^{-2} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ pour de l'alumine α frittée dans un bain fortement agité. Étant donné que ces taux de dissolution ont été obtenus dans des conditions différentes de celles simulées, la comparaison ne permet que de valider l'ordre de grandeur du taux de dissolution.

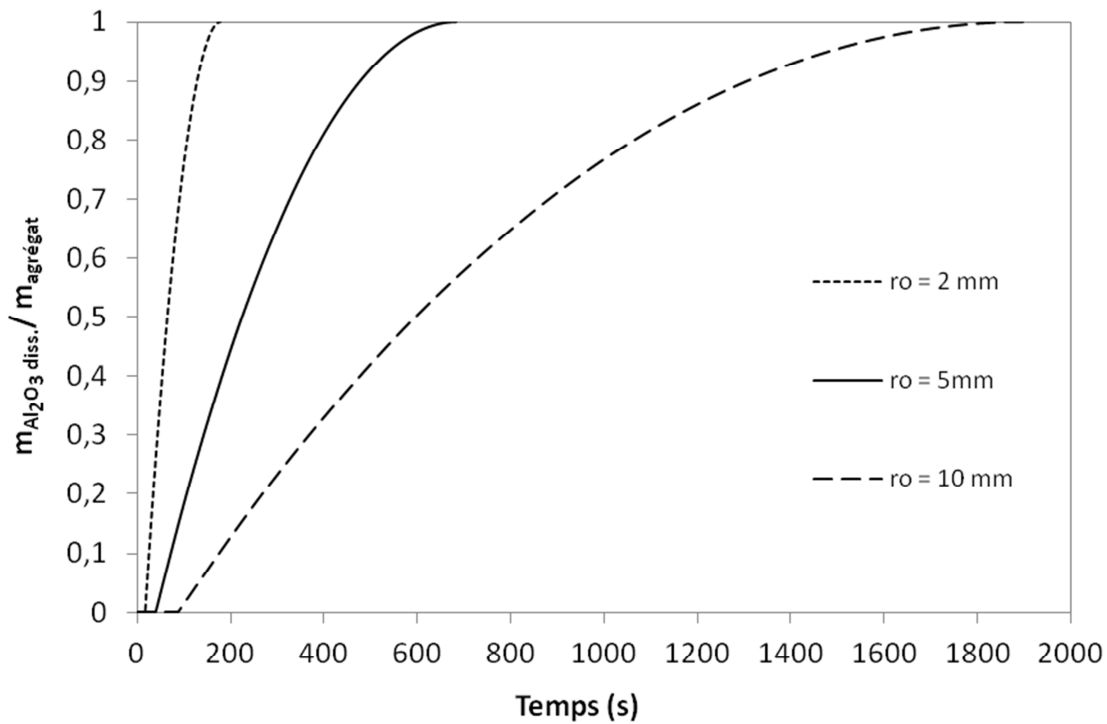


Figure 5.26 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différents r_o

($\Delta T_{sur} = 10^\circ\text{C}$, $\omega_{Al_2O_3,ini} = 3\%$, $u = 0.08\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, 20% d'alumine α)

Le paramètre ayant le plus d'influence sur le taux de dissolution est évidemment la concentration d'alumine dans le bain, car elle affecte directement la force motrice de dissolution. Des simulations avec différentes concentrations initiales d'alumine ont été effectuées pour les trois tailles d'agrégats et sont présentées à la figure 5.27 et aux figures C.17 et C.18 à l'annexe C.

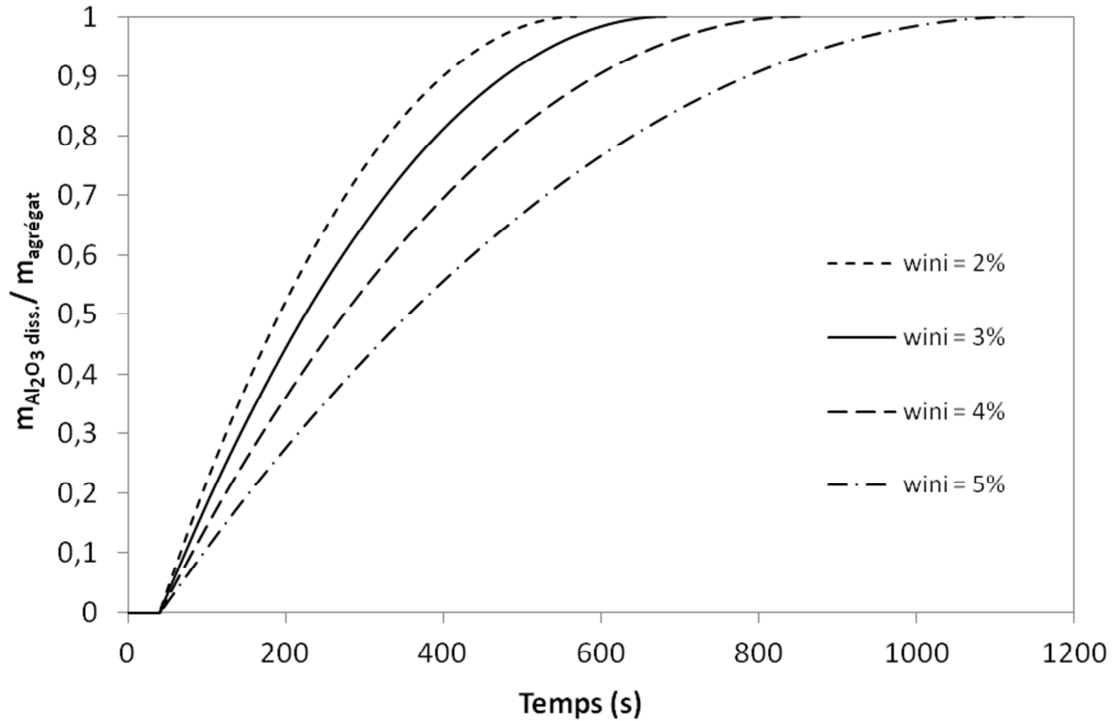


Figure 5.27 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes concentrations initiales, ($r_0 = 5mm$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α)

On constate que l'augmentation de la concentration initiale diminue le gradient de concentration et influence fortement, et de façon non-linéaire la durée de la dissolution. L'ajout de 1% massique d'alumine produit une augmentation de la durée de dissolution pour un agrégat de 5 mm de 100 secondes pour un bain à 2% massique d'alumine et de 300 secondes pour un bain à 4% d'alumine. La solubilité maximale a également un grand impact sur le taux de dissolution. Elle produit le même effet que la concentration initiale d'alumine et dépend de la composition chimique du bain et de la température.

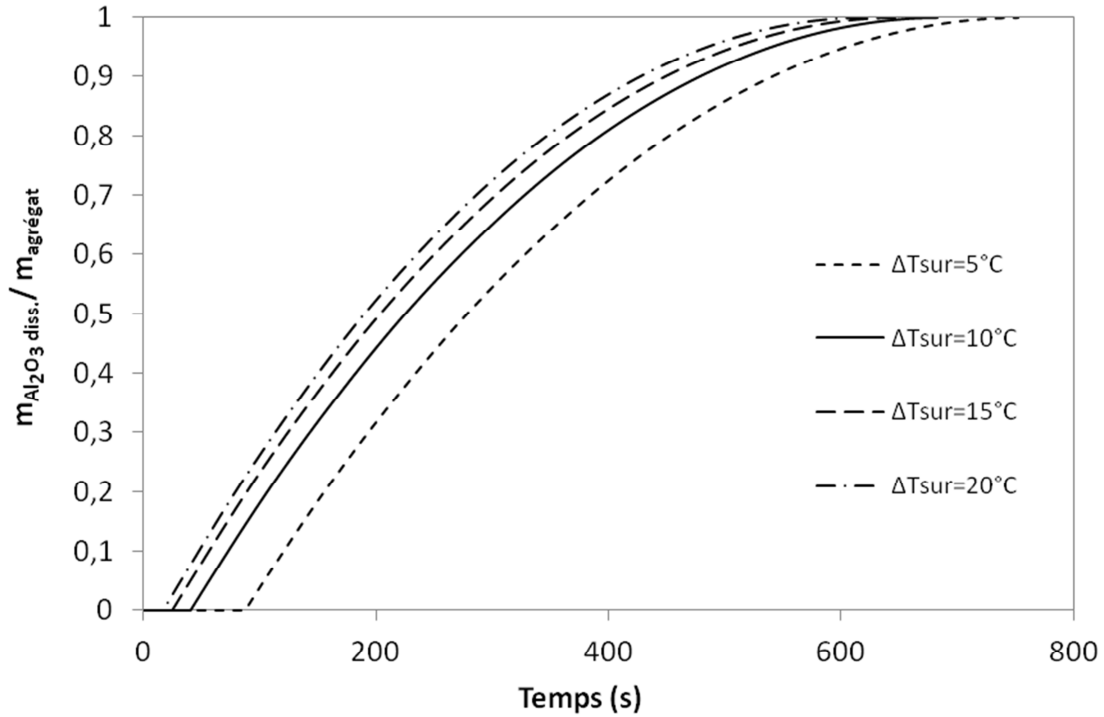


Figure 5.28 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes surchauffes,

($r_0 = 5\text{mm}$, $\omega_{Al_2O_3,ini} = 3\%$, $u = 0.08\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, 20% d'alumine α)

La surchauffe influence l'ensemble des propriétés du bain électrolytique, incluant la solubilité maximale. L'augmentation de la surchauffe accroît le taux de dissolution, voir figure 5.28, principalement en raison de son effet sur le gradient de concentration. Dans le cas où la dissolution est contrôlée par transfert de chaleur, la surchauffe joue un rôle plus important que la concentration initiale ou la solubilité maximale de l'alumine.

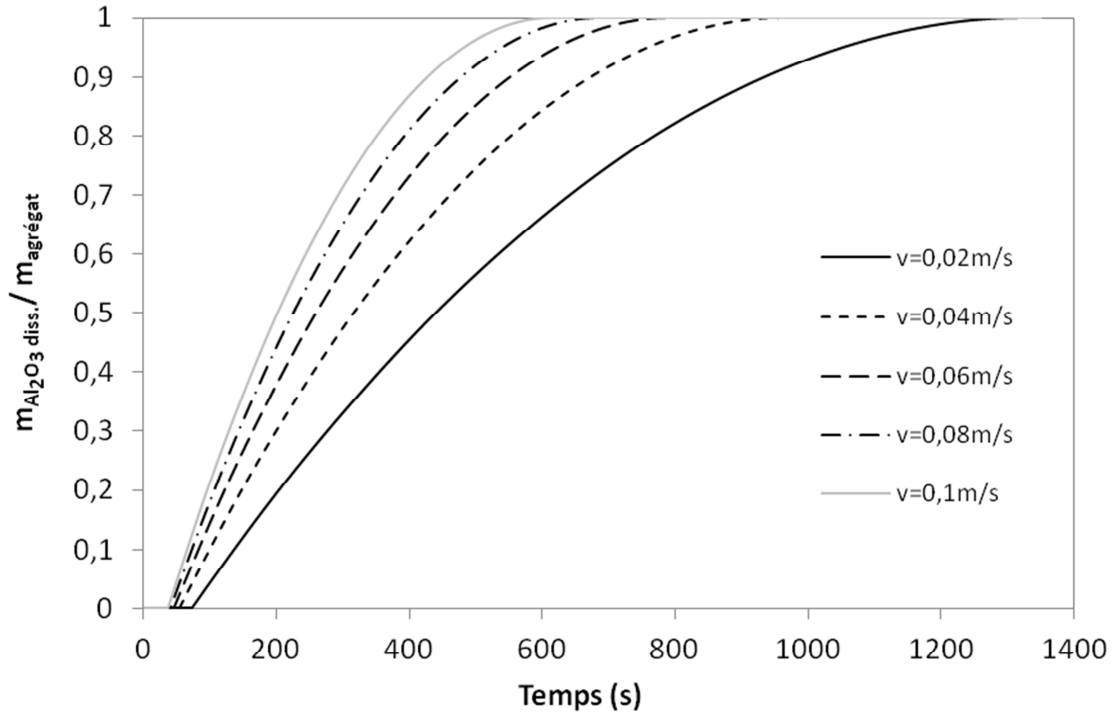


Figure 5.29 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes vitesses d'écoulement autour de l'agrégat,

$$(r_0 = 5\text{mm}, \omega_{Al_2O_3,ini} = 3\%, \Delta T_{sur} = 10^\circ\text{C}, T_{ini} = 200^\circ\text{C}, 20\% \text{ d'alumine } \alpha)$$

L'écoulement dans le bain électrolytique favorise la dispersion et l'homogénéisation de la concentration d'alumine. Dans le modèle mathématique, la vitesse de l'écoulement influence le coefficient de transfert de masse à l'interface agrégat/bain. On constate en observant la figure 5.29, que le niveau d'agitation dans le bain influence fortement le taux de dissolution. De plus, le niveau de turbulence dans le bain peut provoquer la désintégration de l'agrégat ce qui réduit considérablement la durée de la dissolution.

L'effet de la composition chimique du bain, plus précisément l'effet de la teneur en AlF_3 et en CaF_2 , a aussi été analysé. Étant donné le lien entre la composition chimique du bain

et la température du liquidus, l'étude des additifs peut être effectuée de deux façons différentes, soit à surchauffe constante ou à température du bain constante. Dans le premier cas, l'ajout d'additifs engendre une diminution de la température du bain et dans le second il augmente la surchauffe. Pour ces simulations, la seconde approche a été utilisée et température du bain a été fixée à 980°C. Les résultats sont présentés aux figures C.19, C.20 à l'annexe C. Tous les additifs utilisés dans le procédé Hall-Héroult réduisent la solubilité de l'alumine et diminuent le taux de dissolution. Ils ont par contre un impact positif sur le mécanisme de formation et fusion de la gelée car ils réduisent la température du liquidus. L'ajout de CaF_2 et du AlF_3 permet de réduire la durée de vie de la gelée, dans le cas où la température de la cuve demeure constante, ce qui peut réduire le niveau d'agglomération (épaisseur de la zone frittée au moment de la fusion complète de la gelée). Par contre, si la température du bain est ajustée de manière à maintenir la surchauffe constante, le flux thermique sur la gelée ne varie pas et sa durée de vie n'est pratiquement pas influencée par l'ajout des additifs. De plus, il faut mentionner que la température du bain influence aussi la solubilité maximale de l'alumine.

Il est connu que l'alumine γ se dissout plus rapidement que l'alumine α en raison de sa teneur en humidité. Dans le modèle mathématique, la production des gaz et la réaction exothermique de la transition γ - α contribue à l'uniformisation de la température et au chauffage de l'agrégat. Cependant l'impact de l'humidité et de la teneur en alumine α sur le taux de dissolution est sous-estimé. La désorption explosive de l'humidité disperse l'alumine dans le bain et contribue à la désintégration de l'agrégat (réduction considérable du temps de dissolution). Compte tenu de l'absence d'un module

(algorithme) de désintégration, l'impact réel de ces deux paramètres ne peut être obtenu par ce modèle mathématique. Cet aspect sera plus amplement traité dans la section des recommandations.

5.1.5 Corrélations du taux de dissolution

En plus d'améliorer la compréhension générale de la formation et de l'évolution des agrégats, le modèle mathématique permet d'établir la corrélation entre le taux de dissolution (\dot{r}_{ag}) et les principaux paramètres affectant sa durée de vie. Plusieurs séries de simulations ont été effectuées afin de déterminer l'impact individuel de chaque paramètre sur le taux de dissolution. Le taux dissolution a été obtenu à l'aide de l'équation 5.4 pour chaque pas de temps de calcul.

$$\dot{r}_{ag} = \frac{1}{A_{ag}} \frac{dm_{ag}}{dt} \left[\frac{kg}{m^2s} \right] \quad 5.4$$

Les corrélations du taux de dissolution doivent être divisées dans le temps afin de tenir compte de la présence de la couche de gelée. Le taux de dissolution d'alumine dans le bain est considéré nul jusqu'à la fusion complète de la gelée et la corrélation du taux de dissolution se formule de la façon suivante:

$$\begin{aligned} \dot{r}_{ag} &= 0 && \text{si } t \leq t_f \\ \dot{r}_{ag} &= F(r_0, \omega_{Al_2O_3,ini}, \Delta T_{sur}, u \dots) && \text{si } t > t_f \end{aligned} \quad 5.5$$

où t_f représente la fin de la fusion de la gelée, voir tableau 5.1, et F représente les différentes fonctions corrélant les principaux paramètres au taux de dissolution. Ces corrélations sont présentées au tableau 5.2.

Les simulations ont été effectués sur des agrégats 2, 5, 10 mm de rayon pour l'étude de l'effet de la taille et sur un agrégat d'un rayon de 5 mm pour l'étude de tous les autres paramètres. Les conditions de base utilisées sont les suivantes : $\omega_{Al_2O_3,ini} = 3\%$, $u = 0.08m/s$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $T_{ini} = 200^\circ C$ et 20% d'alumine α . Étant donné la relation entre la composition chimique et la température du liquidus, les simulations pour l'étude de l'excès d' AlF_3 et du CaF_2 ont été effectuées en fixant la température du bain.

Tableau 5.1: Corrélations t_f en fonction des différents paramètres

Paramètre	t_f
r_0 [mm]	$0.254r_0^2 + 5.78r_0 + 5.53$
$\omega_{Al_2O_3,ini}$ [%mass.]	$0.0116\omega^2 + 0.1484\omega + 40.27$
ΔT_{sur} [°C]	$595.37\Delta T_{sur}^{-1.174}$
u [m/s]	$14.12u^{-0.42}$
excès AlF_3 [%mass.]	$1.1948AlF_3^2 - 31.94AlF_3 + 227.05$
CaF_2 [%mass.]	$96.407e^{-0.221CaF_2}$

Tableau 5.2: Corrélation F en fonction des différents paramètres

Paramètre	F
r_0 [mm]	$1.64 \cdot 10^{-2} r_0^{-1/2}$
$\omega_{Al_2O_3,ini}$ [%mass.]	$-1.54 \cdot 10^{-3} \omega + 1.2 \cdot 10^{-2}$
ΔT_{sur} [°C]	$4.66 \cdot 10^{-5} \Delta T_{sur} + 6.87 \cdot 10^{-3}$
u [m/s]	$2.42 \cdot 10^{-2} u^{0.474}$
excès AlF_3 [%mass.]	$-1.18 \cdot 10^{-4} AlF_3 + 7.78 \cdot 10^{-3}$
CaF_2 [%mass.]	$-2.12 \cdot 10^{-4} CaF_2 + 7.61 \cdot 10^{-3}$

L'ensemble des coefficients de régression des fonctions t_f et F est supérieure à 0.98. Ces corrélations sont valides pour :

- r_0 de 2 à 10 mm
- $\omega_{Al_2O_3,ini}$ de 2 à 5% massique
- ΔT_{sur} de 5 à 20°C
- u de 0.02 à 0.1 m/s
- excès AlF_3 de 8 à 14% massique
- CaF_2 de 0 à 10% massique

Ce type de corrélation pourrait être utilisé dans un modèle numérique global de dissolution pour une cuve d'électrolyse. Ces corrélations permettent de tenir compte des mécanismes qui ont lieu à (beaucoup) plus petite échelle que celle de la cuve sans avoir à les simuler.

5.2 Étude expérimentale

La solidification d'une couche de bain autour des grains d'alumine a un impact important sur la cinétique de dissolution car elle est à l'origine de la formation des agrégats. Dans le but de mieux comprendre la formation de la gelée, différentes expérimentations ont été effectuées dans un montage à eau et dans le montage RDCell.

Le principe de ces expérimentations consiste à introduire une masse froide dans l'électrolyte (modèle à eau et montage RDCell) afin de produire une masse suffisante de solide. Le montage à eau a d'abord été mise au point dans le but de valider le modèle

mathématique pour un système simplifié (solution binaire) mais a aussi permis de développer le protocole et les techniques de mesures expérimentales.

Dans les cas du modèle à eau, des sondes cylindriques de 12 mm de diamètre, initialement refroidies à l'azote liquide ($T \approx -190^\circ\text{C}$), sont immergées dans une solution ionique de $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ ou de $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$. Après une période de temps prédéterminée, les sondes sont retirées et la concentration de sel dans la glace recouvrant la sonde est mesurée par conductimétrie lorsque la glace est complètement fondue. Les sondes sont fabriquées soit d'argent, de cuivre, d'acier inoxydable ou d'alumine afin de produire différents taux de refroidissement. L'évolution de l'épaisseur de la glace sur la sonde est obtenue à l'aide d'une technique d'analyse d'image, voir figure 5.30.

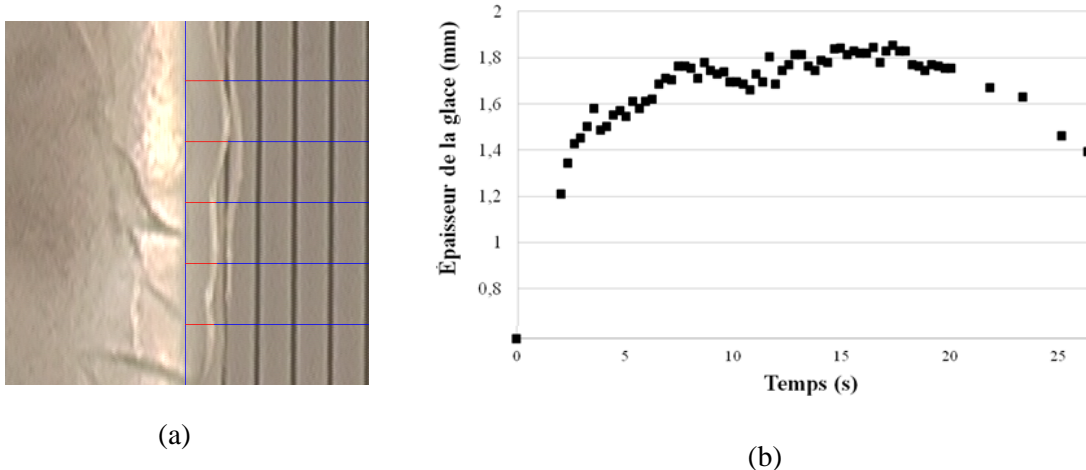


Figure 5.30 : a- Exemple d'image de formation de la glace, b- Exemple d'évolution de glace sur une sonde d'argent

Les expérimentations dans le modèle à eau ont permis de valider partiellement le modèle mathématique notamment pour le bilan thermique durant la formation de la gelée. Le mécanisme de transfert de masse (diffusion des espèces à l'interface) durant la

solidification n'a par contre pas pu être validé en raison du phénomène Workman-Reynolds. Ce phénomène implique que durant la solidification de solution ionique à faible concentration le coefficient de partition (concentration de soluté dans le solide sur concentration de soluté dans le liquide) est différent pour les anions et les cations. La séparation des charges à l'interface produit une différence de potentiel nommée *Workman-Reynolds freezing potential*, qui a pu être mesurée à l'aide d'une résistance de l'ordre du mégohm. La figure 5.31 présente des exemples de mesure de WRFP pour différentes températures initiales de sonde d'argent.

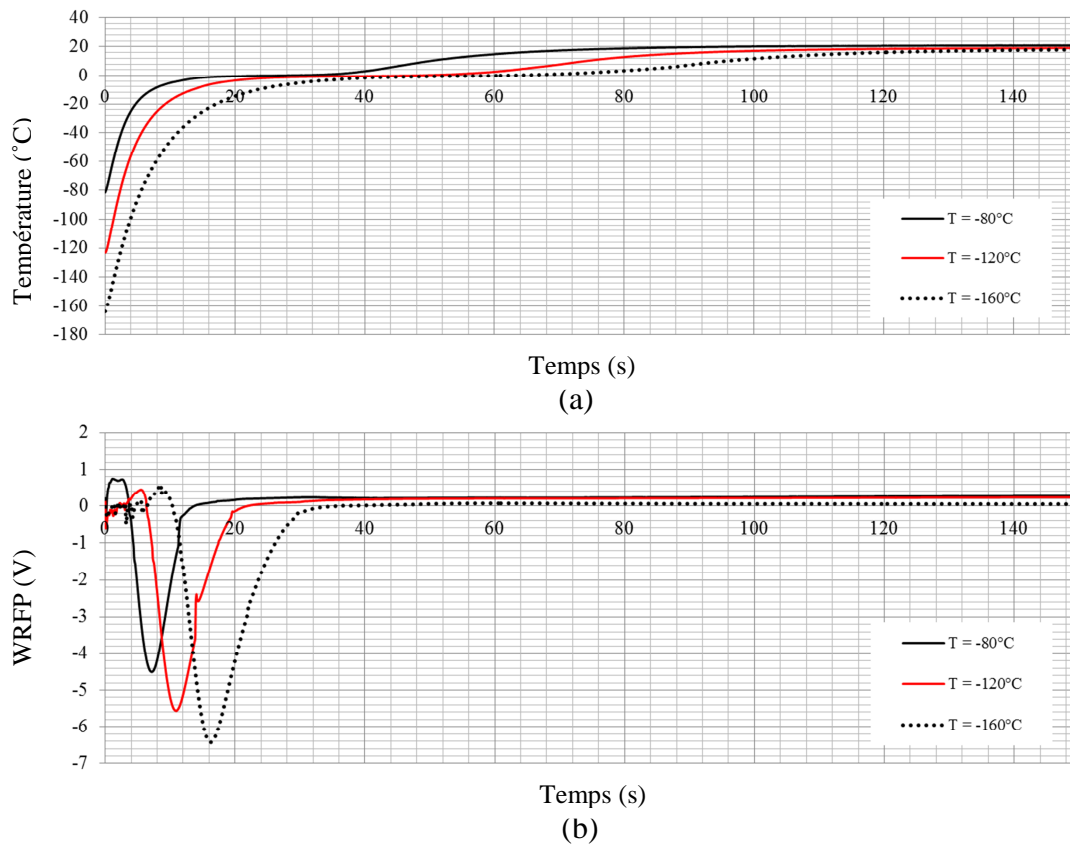


Figure 5.31 : Effet Workman-Reynolds pour différentes températures initiales d'immersion, a- Évolution de la température au centre de la sonde, b- Évolution du potentiel Workman-Reynolds

Le montage RDCell, présenté à la figure 5.32, est principalement composé d'un four, d'un creuset de graphite contenant le bain électrolytique, d'une chemise en inconel, d'un système d'alimentation d'alumine et d'un système d'échantillonnage. Le montage RDCell permet d'étudier la cinétique de dissolution de l'alumine par la mesure de l'évolution de la concentration ainsi que par visualisation (fenêtres de quartz).

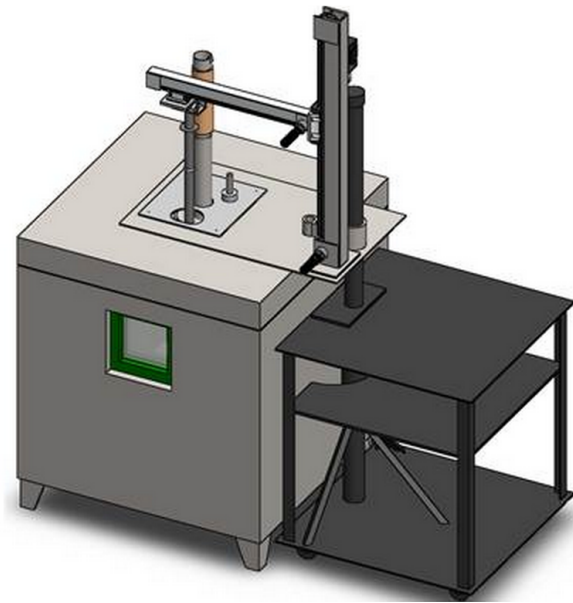


Figure 5.32 : Schéma du montage expérimental RDCell, Molin [31]

Une partie des expérimentations dans le montage RDCell consistait à introduire une masse froide dans le bain électrolytique et à la retirer après une durée prédéterminée par le modèle mathématique afin de produire une couche de gelée. Ce type de solidification en régime transitoire est similaire à celui rencontré lors de la formation de la couche de gelée autour d'un amas d'alumine. Les échantillons de gelée produits durant ces expérimentations seront par la suite analysés à l'aide de la technique de microscopie électronique à balayage (MEB).

La première étude expérimentale a été réalisée sur deux sondes de graphite ($50.8 \times 172.72 \times 238.76\text{mm}$), voir figure 5.33. Des simulations avec le modèle mathématique modifié (coordonnées cartésiennes) ont été effectuées pour estimer le temps nécessaire à l'obtention d'une couche suffisamment épaisse de gelée. La durée de trempe sélectionnée était de 60 secondes. Il aurait été possible d'obtenir plus de gelée selon les prédictions du modèle mais pour des raisons de sécurité liées au système de support des sondes (soudures ayant une plus faible résistance à haute température), la durée a due être réduite. Après une période de trempe de 60 secondes, l'épaisseur de la gelée formée sur les sondes de graphite était en moyenne de 4.6 mm.



(a)



(b)

Figure 5.33 : a - Sonde de graphite de 2 pouces d'épaisseur, b - Sonde de graphite recouverte de gelée après 60 secondes d'immersion

Les valeurs moyennes d'épaisseur de gelée obtenues sur les sondes de graphite sont présentées au tableau 5.4.

Tableau 5.3 : Épaisseur de gelée obtenue sur les sondes de graphite

	Épaisseur moyenne (mm)	Déviati on standard (mm)
Bloc 1	4,3	0,27
Bloc 2	4,8	0,23

L'augmentation de l'épaisseur pour le second essai peut être expliquée par le fait que les deux essais ont été effectués dans un intervalle de temps rapproché. L'immersion du premier bloc a probablement réduit légèrement la température du bain.

La seconde série d'expérimentation a été réalisée sur des sondes cylindriques de cuivre et d'alumine de 12.7 mm (1/2 pouce) de diamètre. Le modèle mathématique a été modifié en coordonnées cylindriques afin de prédire la durée d'immersion permettant d'obtenir un maximum de gelée. Les durées d'immersion pour la sonde d'alumine et de cuivre sont respectivement de 35 et 25 secondes. L'épaisseur de gelée obtenue pour ces deux expérimentations sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5.4 : Épaisseur de gelée obtenue sur les sondes d'alumine et de cuivre

	Épaisseur moyenne (mm)	Déviati on standard (mm)
Alumine (t =35 s)	3,09	0,45
Cuivre (t =25 s)	2,62	0,20

La gelée obtenue sur les sondes de graphite a été testée par la méthode flash afin d'obtenir les propriétés thermophysiques pour une gamme de température de 100 à 600°C. Les valeurs expérimentales de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique et de la chaleur spécifique ont ensuite été introduites dans le modèle mathématique par des relations fonction de la température et obtenues par interpolation.

Les résultats des mesures des propriétés thermophysiques de la gelée sont présentés à l'annexe D.

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer le profil des éléments dans la couche de gelée. On peut constater sur les figures 5.34 et 5.35 que la distribution des éléments dans la gelée dépend de la sonde utilisée, donc du taux de solidification. On note sur la figure 5.32 que le sodium et l'aluminium se rapprochent autour de 1.5 mm. Ce phénomène pourrait être dû au changement de phase de la solidification de la chiolite à la cryolite.

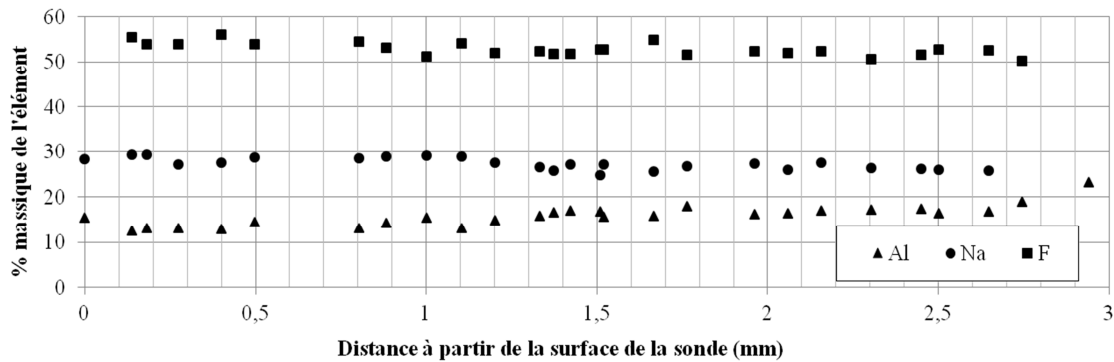


Figure 5.34: Analyse MEB de gelée obtenue sur la sonde d'alumine ($t_{im}=35s$)

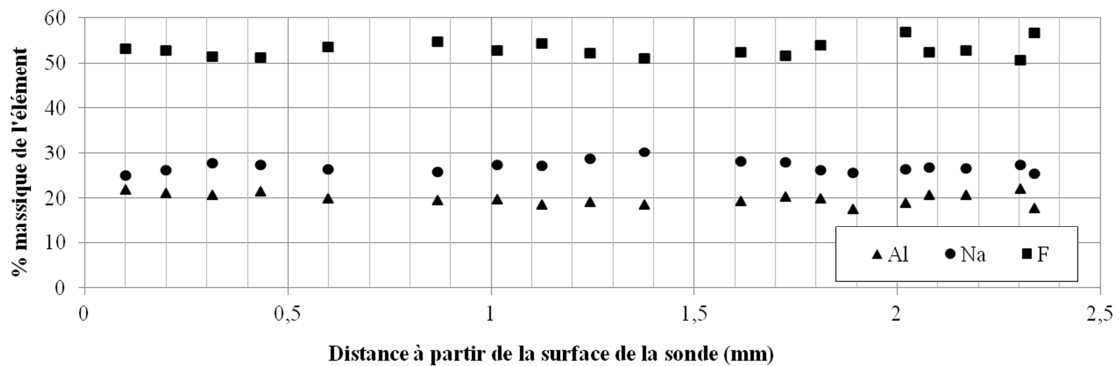
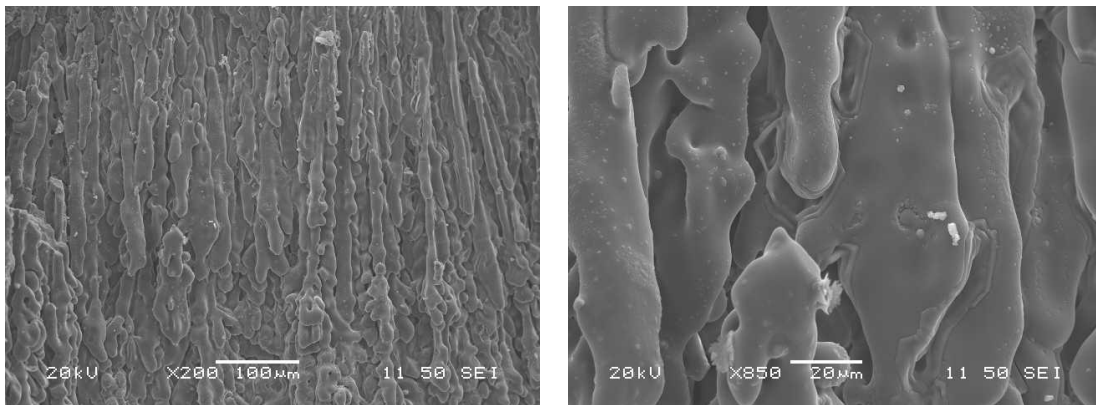


Figure 5.35: Analyse MEB de gelée obtenue sur la sonde de cuivre ($t_{im}=25s$)

Il est par contre difficile de valider cette hypothèse ainsi que celle de la diffusion des espèces (passage du mode de solidification avec ou sans diffusion de masse) en utilisant

uniquement cette technique de mesure. Afin de pouvoir déterminer la proportion de chacune de ces phases, la technique de diffractométrie de rayons X (XRD, *X-ray diffraction*) devrait être utilisée. Cette technique n'a par contre pu être utilisée car elle exige une masse minimale.

En plus de l'analyse des proportions des éléments, la technique MEB permet d'étudier la microstructure de la gelée formée sur les différentes sondes. Il a été possible d'observer à la figure 5.36 la présence d'une microstructure sous forme de colonne dendritique près de la surface de la sonde d'alumine.



a) Couche de gelée obtenue sur la sonde d'alumine, échelle 100 µm

b) Couche de gelée obtenue sur la sonde d'alumine, échelle 20 µm

Figure 5.36 : Images MEB de la gelée près de la surface de la sonde d'alumine

La microstructure au centre de la gelée laisse croire que plus le taux de solidification est lent plus il y a de liens entre les grains d'électrolyte. Comme on peut remarquer sur la figure 5.37, la gelée formée par la sonde d'alumine est constituée de grains fortement liés entre eux et que ceux formés par la sonde de cuivre se sont solidifiés individuellement.

De plus, l'analyse d'un échantillon de gelée provenant du mur latéral d'une cuve industrielle, formée avec un beaucoup plus faible taux de solidification que ces expérimentations, a montré une très faible porosité, ce qui vient partiellement valider l'hypothèse de l'effet du taux de solidification.

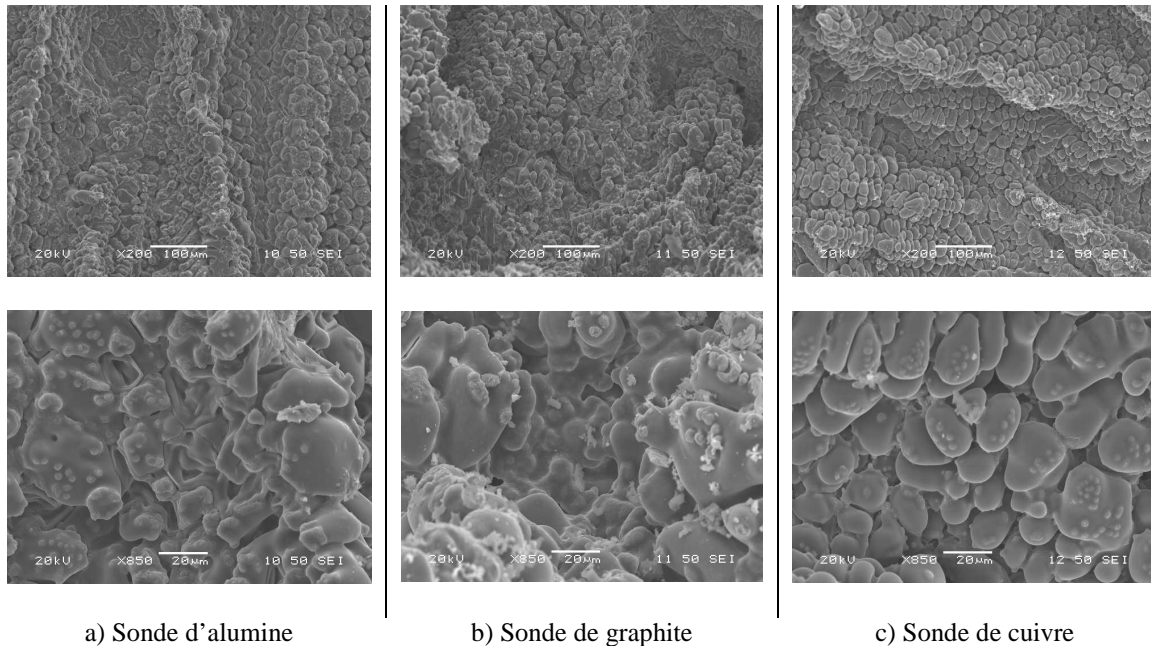
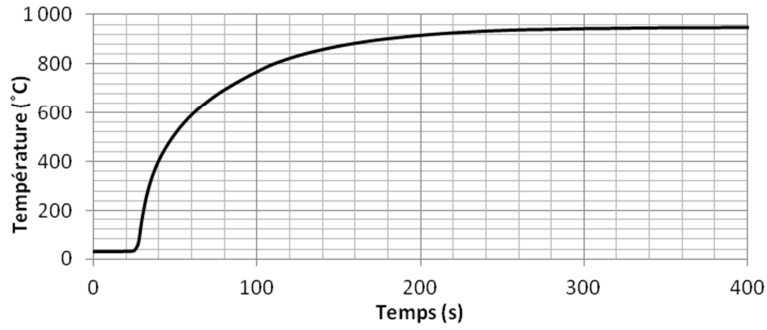
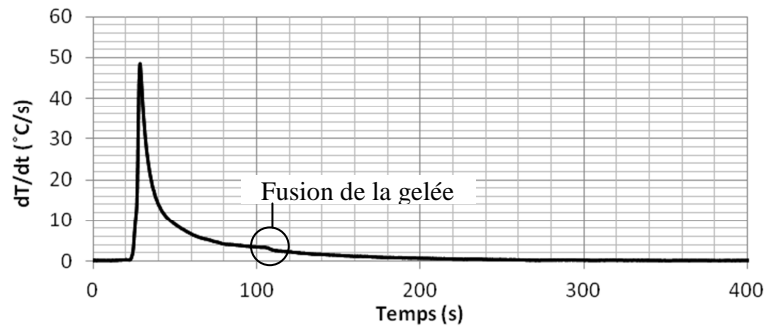


Figure 5.37: Microstructure au centre des échantillons de gelée

Des sondes sphériques d'acier et de graphite de deux pouces de diamètre ont aussi été utilisées afin de prédire la température du liquidus dans le montage RDCell. La technique de mesure consiste à calculer la dérivée temporelle de la température interne de la sonde, mesurée à l'aide d'un thermocouple. La fusion complète de la gelée sur la sonde produite une subite variation dans la dérivée temporelle, voir figure 5.38, qu'on relie ensuite à la température interne à cet instant. En utilisant le modèle mathématique simplifié (conduction pure), on obtient la température à la surface de la sonde qui correspond à la température du liquidus pour cet instant.



(a)



(b)

Figure 5.38 : Mesure température du liquidus pour une sonde de graphite, a- Évolution de la température au centre de la sonde, b- Évolution de la dérivée temporelle

La principale cause d'erreur de cette technique de mesure est reliée au fait que la gelée se détache de la sonde avant sa fusion complète. Afin de remédier à ce problème, une seconde technique utilisant le même principe de mesure a été testée dans une louche en acier inoxydable munie d'un thermocouple. Dans ce cas, la température du liquidus est obtenue lors de la solidification (refroidissement à température pièce) de l'échantillon de bain contenu dans la louche. Cette technique peu coûteuse a permis d'obtenir des mesures fiables de température du liquidus.

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Un modèle mathématique décrivant les mécanismes de transfert de chaleur et de masse rencontrés durant la formation et la dissolution des agrégats d'alumine dans le procédé Hall-Héroult a été développé. Les phénomènes physiques modélisés dans ce modèle sont les suivants :

- la production et l'évacuation des gaz
- la formation et la fusion de la gelée avec diffusion de masse
- l'infiltration de l'agrégat par l'électrolyte
- la transformation de l'alumine γ - α et le frittage
- la dissolution interne
- la dissolution après la fusion complète de la gelée

La désintégration de l'agrégat n'a pas été modélisée, cependant, les facteurs influençant ce mécanisme seront discutés dans ce chapitre. L'impact des paramètres, tels que la taille initiale, les conditions d'opération et la composition du bain sur la durée de vie de l'agrégat, a été analysé. Des séries de simulations sur des agrégats d'un rayon de 2, 5 10 mm de rayon ont permis d'obtenir diverses corrélations reliant le taux de dissolution des agrégats aux principaux paramètres.

Une étude expérimentale ayant pour but d'analyser la microstructure et la composition de la gelée a aussi été effectuée. Le mécanisme de solidification de la gelée sur une masse froide insérée dans le bain a été utilisé afin de déterminer la température du liquidus du bain. Il faut également mentionner qu'une étude expérimentale de la solidification avec diffusion de masse dans un modèle à eau a été réalisée et discutée brièvement dans le chapitre 5.

7.1 Principales conclusions

7.1.1 Solidification et fusion de la gelée

1. La solidification et fusion de la gelée jouent un rôle crucial dans la formation des agrégats d'alumine malgré sa durée de vie relativement faible. La gelée maintient les grains d'alumine ensemble durant le mécanisme de frittage (formation de plaquettes due à la transition de l'alumine γ - α lors de l'infiltration).
2. Dépendamment des conditions du bain, plus spécifiquement de l'intensité du flux de chaleur à l'interface bain/gelée, la proportion de la durée de vie de la gelée sur celle de l'agrégat varie entre 4 et 10%.
3. La diffusion des additifs à l'interface bain/gelée produit un gradient de concentration dans la gelée et par le fait même un faible gradient de température du liquidus. Les couches de gelée formées avec un faible taux de solidification sont plus riches en cryolite que le bain et ont une température du liquidus plus élevée que ce dernier. Le modèle mathématique a traité la diffusion des additifs à

l'aide de deux différents modèles. Le modèle d'Aziz utilise comme critère de *complete solute trapping* une vitesse de solidification limite tandis que le modèle de Solheim utilise la saturation de l'additif à l'interface. Idéalement, ces deux critères devraient être considérés conjointement.

4. Durant la formation de la gelée, la densité apparente de l'agrégat augmente de 20 à 40% dépendamment de la taille initiale de l'agrégat. Plus l'agrégat est petit, plus l'augmentation est importante étant donné que le ratio $r_{\text{max,gelée}}/r_0$ est inversement proportionnel à la taille de l'agrégat.
5. La durée de vie de la gelée est influencée par tous les paramètres qui affectent le flux thermique (convection forcée) à la surface de la gelée. Une hausse de la surchauffe, de la vitesse d'écoulement ou de la température initiale réduit l'épaisseur maximale et la durée de vie de la gelée. La composition du bain influence aussi le mécanisme de solidification et fusion de la gelée par l'entremise de la température du liquidus.
6. Lors de la fusion, la gelée devient un mélange solide/liquide et une certaine quantité de gelée fusionnée infiltre l'agrégat.

7.1.2 Infiltration par l'électrolyte

1. Sous l'effet de la pression capillaire, le liquide pénètre le milieu poreux à une vitesse d'environ 0.2 mm/s. Cette dernière dépend du gradient de pression et de la quantité de liquide disponible à l'interface intérieur de la gelée.

2. L'infiltration du liquide contribue au chauffage interne de l'agrégat. L'augmentation de la température lors du passage du front d'infiltration est plus marquée pour les agrégats de grande taille en raison du gradient de température interne plus élevé. L'ensemble des paramètres relié au flux convectif accélère le déclenchement du mécanisme d'infiltration. Une forte convection dans le bain et/ou une grande surchauffe précipite le début de l'infiltration et accroît la contribution du front d'infiltration au chauffage interne de l'agrégat.
3. La resolidification du front sur les grains d'alumine n'a pas été observée dans les simulations des agrégats de 2, 5 et 10 mm de rayon. Pour des agrégats de petite taille, le temps de chauffage avant l'infiltration est suffisamment long pour éviter ce phénomène. L'infiltration de l'électrolyte est par contre limitée par le transfert de chaleur pour les plus grands agrégats. Des simulations sur des agrégats de 20 et 30 mm de rayon ont permis d'observer le phénomène de solidification du front. Aucune des simulations n'a présenté plus d'un cycle de solidification/fusion du front d'infiltration.
4. L'infiltration par l'électrolyte provoque une hausse considérable de la densité apparente. Lorsque l'agrégat est complètement infiltré, sa densité apparente est 265% plus élevée que l'alumine en poudre ayant une porosité de 0.75. La densité apparente est une propriété importante car elle est directement reliée au potentiel de formation de dépôts sur la cathode. En utilisant l'équation de Thonstad et Liu [39] et la valeur maximale de la densité apparente, on chiffre le rayon critique pouvant pénétrer l'interface à 23 mm. Il faut par contre mentionner que l'équation

de Thonstad et Liu [39] suppose une géométrie parfaitement sphérique ce qui n'est pas le cas des agrégats qui peuvent avoir plusieurs rayons de courbure.

7.1.3 Transition γ - α de l'alumine

1. L'infiltration par le liquide a été sélectionnée comme critère de déclenchement de la transition γ - α dans le modèle mathématique compte tenu de l'effet catalyseur des fluorures et du fort apport énergétique du front d'infiltration.
2. La réaction exothermique de la transition γ - α contribue fortement à l'uniformisation de la température de l'agrégat. L'*overshoot*, observé dans les profils de température expérimentaux, n'a pu être reproduit dans le modèle mathématique en raison de l'hypothèse d'équilibre thermique local. La quantité d'énergie associée à la transition γ - α est transportée dans le milieu poreux par conduction et convection dans le liquide mais ne considère pas la convection dans la phase gazeuse. L'équation d'énergie aurait pu être traitée séparément pour les trois phases, toutefois, le temps de calcul aurait considérablement augmenté dû aux critères de convergence de conduction/convection dans le gaz et l'*overshoot* aurait été difficile à traiter numériquement.
3. Le contact entre l'alumine α et le front infiltrant engendre la formation de plaquettes. Ces dernières sont responsables de la création du réseau d'interconnexion qui donne la résistance mécanique à l'agrégat. Dans le modèle mathématique, l'épaisseur de la zone frittée correspond à la zone infiltrée où la transition γ - α est complétée. Ce paramètre n'a pas été traité dans le chapitre 5

mais son impact sur la durée de vie est discuté dans la section concernant la désintégration.

7.1.4 Dissolution interne de l'agrégat

1. La présence d'électrolyte dans les pores de l'agrégat durant l'infiltration permet la dissolution d'une faible quantité d'alumine. Pour les simulations présentées au chapitre 5, le pourcentage maximal d'alumine pouvant être dissout était de 6.2% ($\varepsilon\rho_b/\rho_{ag}\Delta\omega_{Al_2O_3}$). Cette valeur n'a pas été atteinte car le liquide infiltrant n'était pas complètement saturé ou n'avait pas encore atteint le centre de l'agrégat lors du début de la dissolution externe.
2. La concentration d'alumine du front d'infiltration augmente au fur et à mesure qu'il pénètre l'agrégat. La proportion d'alumine dissoute varie selon la position dans l'agrégat et dépend de la quantité de liquide infiltré et du niveau de saturation du front d'infiltration.

7.1.5 Dissolution après fusion de la gelée

1. La dissolution, suite à la fusion de la gelée, est contrôlée par transfert de masse pour les tailles d'agrégats et les conditions simulées dans cette étude.
2. La quantité d'alumine dissoute dans les pores est libérée à l'interface bain/agrégat. Le taux de dissolution d'un agrégat de 5 mm de rayon varie entre $4\cdot 10^{-3}$ kg/(m²·s) et $9\cdot 10^{-3}$ kg/(m²·s), dépendamment des conditions du bain. La concentration initiale d'alumine dans le bain et la vitesse d'écoulement sont les

paramètres ayant le plus d'influence sur le taux de dissolution. La durée de dissolution obtenue par le modèle mathématique est fort probablement plus élevée que celle d'un agrégat réel en raison du mécanisme de désintégration.

7.1.6 Désintégration de l'agrégat

1. La désintégration peut survenir à trois différentes étapes critiques de la durée de vie de l'agrégat. La désorption explosive de l'humidité (réaction de déshydratation) disperse les grains et réduit la taille initiale des agrégats. Ce mécanisme est le principal responsable de la différence de cinétique de dissolution entre l'alumine α et γ .
2. Durant la formation de la gelée, avant l'infiltration et le frittage, la résistance mécanique de l'agrégat est faible et celui-ci peut être fractionné en morceaux sous l'effet de l'écoulement dans le bain. L'agrégat est plus à risque de se désintégrer si sa taille est supérieure à la longueur caractéristique de turbulence du bain. Après la fusion complète de la gelée, l'agrégat est partiellement ou totalement fritté dépendamment de la taille de ce dernier. La résistance mécanique de l'agrégat à cet instant dépend de l'épaisseur de la zone frittée et de la quantité de liquide infiltré. Dans le cas où l'écoulement parvient à désintégrer l'agrégat en plusieurs petits morceaux, la surface de contact entre l'alumine et le bain augmente considérablement ainsi que le taux de dissolution.
3. Les facteurs affectant la désintégration de l'agrégat sont :
 - la teneur en humidité de l'alumine (associée à la teneur en alumine γ)

- la turbulence dans le bain (longueur caractéristique, niveau d'énergie cinétique turbulent)
 - la résistance mécanique de la gelée
 - l'épaisseur de la zone frittée après la fusion complète de la gelée
 - la résistance mécanique de la zone frittée
4. Le taux de dissolution est maximal lors du bris et de la désintégration de l'agrégat, cependant, il faut souligner que la dispersion des morceaux d'agrégats dans le bain a aussi un impact sur la durée totale de dissolution (concentration locale d'alumine dans le bain).

7.2 Recommandations

La teneur en humidité et la concentration en alumine γ sont intimement reliées. L'effet bénéfique d'une certaine quantité d'humidité sur le taux de dissolution est amplement discuté dans la littérature. Le modèle mathématique ne permet pas d'évaluer correctement l'effet de la teneur en alumine γ (teneur en humidité) car il n'inclut pas le mécanisme de désintégration. La première recommandation concerne le développement d'un algorithme de désintégration qui permettrait de modéliser adéquatement l'impact de l'humidité et de la teneur en alumine α .

De plus, l'étude de la résistance mécanique de l'agrégat et le développement du modèle d'évolution de la porosité qui tient compte du changement de microstructure (formation des plaquettes) permettraient d'approfondir la compréhension de la formation et de la dissolution des agrégats d'alumine dans le procédé Hall-Héroult.

RÉFÉRENCES

1. J. Thonstad, P. Fellner, G. M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande et Å. Sterten, *Aluminium Electrolysis : Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, Aluminium-Verlag, 2001.
2. K. Grjotheim et B. J. Welch, *Aluminium Smelter Technology: A Pure and Applied Approach*, 2ème édition Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1988.
3. S. Rolseth et J. Thonstad, *Agglomeration and Dissolution of Alumina*, Proc. of the Intl. Symp. on Extraction, Rening and Fabrication of Light Metals, Ottawa, 18-21 Août, pages 177-190, 1991.
4. P. Ostbo, *Evolution of Alpha Phase Alumina in Agglomerates upon Addition to Cryolitic Melts*, PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2002.
5. D.W. Townsend et L.G. Boxall, *Crusting Behaviour of Smelter Aluminas*, Light Metals, pages 649-665, 1984.

6. T.J. Johnston et N.E. Richards, *Correlation between Alumina and Properties Crust*, Light Metals, pages 623-639, 1983.
7. J. Gerlach et G. Winkhaus, *Interactions of Alumina with Cryolite Based Melts*, Light Metals, pages 301-313, 1985.
8. D.I. Walker, *Alumina in Aluminium Smelting and its Behaviour After Addition to Cryolite-Based Electrolytes*, PhD Thesis, University of Toronto, 1993.
9. A. Solheim et L. R. Stoen, *On the Composition of Solid Deposits Frozen out from Cryolitic Melts*, Light Metals, pages 325-332, 1997.
10. O. Kobbeltvedt, S. Rolseth et J. Thonstad, *On the Mechanism of Alumina Dissolution with Relevance to Point Feeding Aluminium Cells*, Light Metals, pages 421-427, 1996.
11. R.G. Haverkamp, B.J. Welch et J.B. Metson, *The Influence of Fluorination on the Dissolution Rate of Alumina in Smelter Electrolyte*, Light Metals, pages 365-370, 1994.
12. M. A. Llavona, F. Blanco, P. Garcia, J. Sancho et L. F. Verdeja, *Some new Considerations on the Measurement of Humidity, M.O.I. and L.O.I.*, Light Metals, 1988.

13. E. Patterson, *Hydrogen Fluoride Emissions from Aluminium Electrolysis Cells*, PhD Thesis, University of Auckland, 2001.
14. J. Thonstad, F. Nordmo, et J.B. Paulsen. *Met. Trans.*, 3: pages 403-408, 1972.
15. X. Liu, S.F. George et V.A. Wills, *Visualisation of Alumina Dissolution in Cryolitic Melts*, *Light Metals*, pages 359-364, 1994.
16. Z. Qiu, Z. Yang, B. Bingliang, Z. Wang, S. Sun et W. Li, *Dissolution of Alumina in Molten Cryolite (A Video Recording Study)*, *Light Metals*, pages 467-471, 1999.
17. J. Gerlach, U. Hennig et J.B Paulsen, *Dissolution of Alumina in Molten Cryolite*, *Met. Trans.*, pages 83-86, 1975.
18. J. Thonstad, A. Solheim, S. Rolseth et O. Skar, *The Dissolution of Alumina in Cryolite Melts*, *Light Metals*, pages 655-660, 1988.
19. R. Hovland, S. Rolseth, et A. Solheim. *On the Alumina Dissolution in Cryolitic Melts*, *Proc. of the Intl. Symp. on Light Metals Processing and Applications*, pages 3-16, 1993.

20. R.G. Haverkamp et B.J. Welch, *Modelling the Dissolution of Alumina Powder in Cryolite*, Chem. Eng. Processing, 37:177-187, 1998.
21. M.P. Taylor et B.J. Welch, *Melt/freeze Heat Transfer Measurements in Cryolite-based Electrolytes*, Metallurgical Trans., Vol. B. 18, pages. 391–398, 1987.
22. M. N. Ozisik, *Finite Difference Methods in Heat Transfer*, CRC Press, 410 pages.
23. M. Kaviany, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, 2ème édition, Springer, 712 pages, 1995.
24. V. R. Voller et C. R. Swaminathan, *General Source-Based Method for Solidification Phase Change Numer. Heat Transfer*, 19, pages 175-189, 1991.
25. A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten et T. Støre, *Liquidus Temperature and Alumina Solubility of the System $Na_3AlF_6-AlF_3-LiF-CaF_2-MgF_2$* , Light Metals, pages 451-460, 1995.
26. Y.A. Çengel, *Heat and Mass Transfert : A Practical Approach*, 3ème Édition, New York, Publications McGraw-Hill, 891 pages, 2007.
27. M. J. Aziz, *Non-Equilibrium Interface Kinetics during Rapid Solidification: Theory and Experiment*, Materials Science and Engineering, 98, pages 369-372, 1988.

28. P. Damronglerd, *Infiltration and Solid-Liquid Phase Change in Porous Media*, Paperback, 2012.
29. C. Beckermann et R. Viskanta, Natural Convection Solid/Liquid Phase Change in Porous Media, In. J. Heat. Mass. Transfert, Vol. 31 pages 35-46, 1988.
30. E. Skybakmoen, A. Solheim et A. Sterten, *Alumina Solubility in Molten Salt Systems of Interest for Alumina Electrolysis and Related Phase Diagram Data*, Met. Mat. Trans. B., 28B, pages 81-86, 1997.
31. A. Molin, *Séminaire 2 : Étude de la cinétique de la dissolution de l'alumine dans le procédé Hall-Héroult*, Université du Québec à Chicoutimi, 2014
32. R.B. Bird, W.E. Steward et E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1960.
33. A.N. Bagshaw et B.J. Welch, *The Influence of Alumina Properties on its Dissolution in Smelting Electrolyte*, Light Metals, pages 35-39, 1986.
34. W. E. Haupin, *See-Through Hall-Héroult Cell*, Aluminium, Avril, pages 273-275, 1975.

35. R.G. Haverkamp, B.J. Welch et J.B. Metson, *The Influence of Fluorination on the Dissolution Rate of Alumina in Smelter Electrolyte*, Light Metals, 1994.
36. R. Keller, *Alumina Dissolution and Sludge Formation Revised*, Light Metals, 2005.
37. X. Liu, J.M. Purdie, M.P. Taylor et B.J. Welch, *Measurements and Modeling of Alumina Mixing for Dissolution for Varying Electrolyte Heat and Mass Transfer Condition*, Light Metals, pages 289-298, 1991.
38. X. Liu, F. Simon, G. Willis et V. Willis, *Visualisation of Alumina Dissolution in Cryolitic Melts*, Light Metals, 1994.
39. J. Thonstad, Y. Liu, *The Effect of an Alumina Layer at the Electrolyte/Alumina Interface*, Light Metals, pages 303-312, 1981.
40. X. Wang, *Alumina Dissolution in Alumina Smelting Electrolyte*, Light Metals, pages 383-388, 2009.
41. J. Thonstad, P. Johansen et E.W. Kristensen, *Some Properties of Alumina Sludge*, Light Metals, pages 227–239, 1980.
42. P. A. Badkar et J. E. Bailey, *The Mechanism of Simultaneous Sintering and Phase Transformation in Alumina*, J. Mat. Sci. 11, pages 1792-1806, 1976.

43. L.N. Less, *The Crusting Behavior of Smelter Aluminas*, Met. Trans. B, 8B, pages 219-225, 1977.
44. R.K. Jain, S.B. Tricklebank, B.J. Welch et D.J. Williams, *A Study of the Relationship Between the Properties of Alumina and its Interaction Aluminium Smelting Electrolytes*. Light Metals, pages 59-64, 1983.
45. O. Kobbeltvedt, *Dissolution Kinetics for Alumina in Cryolite Melts. Distribution of Alumina in the Electrolyte of Industrial Aluminium Cells*, PhD Thesis, NTNU, Institutt for teknisk elektrokjemi, 1997.
46. S. Rolseth, R. Hovland and O. Kobbeltvedt, *Alumina Agglomeration and Dissolution in Cryolitic Melts*, Light Metals, pages 351-357, 1994.
47. T. A. Utigard, Light Metals 1993, pages 239-245.
48. D. M. Rabkin, G. A. Bukhaloya et G. N. Litinova, Avtomat. Svarka, 19(6), page 75, 1966.
49. E. W. Dewing, J. Electrochem. Soc., 117(6), page 780, 1970.

50. A. Silný, *Physico-Chemical Properties of Aluminum Electrolytes*, Prospectus of Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Science, 842 36 Bratislava, Slovak Republic.

51. A. Silný, M. Chrenkova, V. Danek, R. Vasiljev, D.K. Nguyen et J. Thonstad, J. Chem. Eng. Data, 49, pages 1542-1545, 2004.

ANNEXE A : ÉQUATIONS EMPIRIQUES POUR LES PROPRIÉTÉS DU BAIN

A.1 Solubilité de l'alumine

Référence: E. Skybakmoen, A. Solheim, et A. Sterten, Met. Mat. Trans. B., 28B, 81-86, 1997.

$$Al_2O_{3,sat} = A \left(\frac{T[^\circ C]}{1000} \right)^B$$

$$A = 11.9 - 0.062AlF_3 - 0.0031AlF_3^2 - 0.20CaF_2 - 0.50LiF - 0.30MgF_2 + \frac{42AlF_3 * LiF}{2000 + AlF_3 * LiF} \quad (A.1)$$

$$B = 4.8 - 0.048AlF_3 + \frac{2.2LiF^{1.5}}{10 + LiF + 0.001AlF_3^3}$$

où T est en °C, et les concentrations sont en pourcentage massique.

A.2 Densité de l'électrolyte

Référence: H, Kvande et H. Rorvik, Light Metals 1985, 671-678

$$\rho = 2.64 - 0.0008 * T - 0.18BR - 0.008Al_2O_3 + 0.005CaF_2 + 0.008MgF_2 - 0.004LiF \quad (A.2)$$

où la densité est en g/cm³, T est la température en Celsius et les concentrations sont en pourcentage massique.

A.3 Viscosité de l'électrolyte

Référence: M. Chrenkova, V. Danek, A. Silny, et T. A. Utigard, Light Metal 1996, p. 227-232.

$$\begin{aligned} \mu = & 2.954 + 1.087AlF_3 + 9.8747 \cdot 10^{-2} LiF - 1.162 \cdot 10^{-2} (LiF)^2 + 2.549 \cdot 10^{-2} AlF_3 LiF \\ & 1.204 \cdot 10^{-3} AlF_3 T - 4.586 \cdot 10^{-5} (AlF_3)^2 T + 4.83 \cdot 10^{-8} (AlF_3)^2 T^2 \\ & - 2.553 \cdot 10^{-5} AlF_3 LiF T \end{aligned} \quad (A.3)$$

où la viscosité est en mPa·s, les concentrations sont en pourcentage massique et T est la température en °C.

A.4 Conductivité thermique du bain

Référence : Z. Kolenda, J. Nowakowski, et R. Oblakowski, Int. J. Heat Mass Transfer, 24, 891 (1981)

$$k = A + b(T_{bain} - 1000)$$

$$A = 1.13 - \frac{2.17}{r+3.4} + \frac{CaF_2}{1-0.02CaF_2} - \frac{0.0025r^2Al_2O_3}{1+0.006Al_2O_3} \quad (A.4)$$

$$B = 0.0001 + 0.002 \left(1 - \frac{1}{r}\right)^4 [1 + 0.04 CaF_2 - 0.11Al_2O_3 - 0.04CaF_2Al_2O_3]$$

où T est la température en °C, r est le ration molaire du bain et les concentrations sont en pourcentage massique.

A.5 Tension de surface du bain

Référence: D. Bratland, C.M. Ferro et T. Ostvold, Acta Chem. Scandinavica, A37, 487-491 (1989).

$$\sigma = 274.8 - 0.1392 T - (0.19 - 0.00056 T)CaF_2 \quad (A.5)$$

La tension de surface est exprimée en mN/m, T est en °C, et la concentration est en pourcentage massique.

A.6 Température du liquidus

Référence: A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten et T. Støre, Liquidus Temperature and Alumina Solubility of the System Na₃AlF₆-AlF₃-LiF-CaF₂-MgF₂, Light Metals (1995), 451-460.

$$T_L [^\circ C] = 1011 + 0.5AlF_3 - 0.13(AlF_3)^{2.2} - 3.45 \frac{CaF_2}{1 + 0.0173CaF_2} + 0.124CaF_2 \cdot AlF_3 - 0.00542(CaF_2 \cdot AlF_3)^{1.5} \\ - 7.93 \frac{Al_2O_3}{1 + 0.0936Al_2O_3 - 0.0017(Al_2O_3)^2 - 0.0023AlF_3 \cdot Al_2O_3} - 8.9 \frac{LiF}{1 + 0.0047LiF + 0.001(AlF_3)^2} \\ - 3.95MgF_2 - 3.95KF \quad (A.6)$$

où la température est en °C et les composantes sont en pourcentage massique.

ANNEXE B : CALCUL D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE (FACSTAGE®)

B.1 Composition de la gelée durant la fusion

Composition de la gelée : 8% d' AlF_3 , 5% d' CaF_2 , 3% d' Al_2O_3 (% massique)

FactSage®

T=710.9 C

(gram) 7.426 AlF3 + 84.573991 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =

+ 13.079 gram		Bath			
(710.90 C, 1.0000 atm)					
(38.071	wt. % NaF			FThall
+	19.321	wt. % AlF3_5coord			FThall
+	37.528	wt. % AlF3_4coord			FThall
+	0.39112E-01	wt. % Al2F6			FThall
+	0.59170	wt. % Na2O			FThall
+	0.24700	wt. % Al2O3_5coord			FThall
+	0.47976	wt. % Al2O3_4coord			FThall
+	0.50001E-03	wt. % Al2O3			FThall
+	3.6663	wt. % CaF2			FThall
+	0.55454E-01	wt. % CaO			FThall)
+ 84.063 gram		Na-Cryolite-H			
(710.90 C, 1.0000 atm)					
(89.661	wt. % Na3AlF6			FThall
+	0.70977	wt. % Na3AlF4[2+]			FThall
+	0.25627E-01	wt. % AlF4[-]			FThall
+	3.6297	wt. % AlF6[3-]			FThall
+	5.9163	wt. % Ca3AlF6[3+]			FThall
+	0.57462E-01	wt. % Ca3AlF4[5+]			FThall)
+	2.8581	gram Al2O3_corundum(alpha)			FACT53
(710.90 C, 1.0000 atm, s4, a= 1.0000)					
H	G	V	S	Cp	
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)	
-1.49677E+06	-1.76208E+06	0.00000E+00	2.69607E+02	1.51062E+02	

FactSage®

T=900 C

(gram) 7.426 AlF3 + 84.573991 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =

+ 21.267 gram		Bath			
(900.00 C, 1.0000 atm)					
(39.587	wt. % NaF			FThall
+	15.720	wt. % AlF3_5coord			FThall
+	34.447	wt. % AlF3_4coord			FThall
+	0.11568E-01	wt. % Al2F6			FThall
+	3.2213	wt. % Na2O			FThall
+	1.0522	wt. % Al2O3_5coord			FThall
+	2.3057	wt. % Al2O3_4coord			FThall
+	0.77432E-03	wt. % Al2O3			FThall
+	3.3867	wt. % CaF2			FThall
+	0.26820	wt. % CaO			FThall)
+ 76.857 gram		Na-Cryolite-H			
(900.00 C, 1.0000 atm)					
(86.988	wt. % Na3AlF6			FThall
+	2.2791	wt. % Na3AlF4[2+]			FThall
+	0.10662	wt. % AlF4[-]			FThall
+	4.5627	wt. % AlF6[3-]			FThall
+	5.8824	wt. % Ca3AlF6[3+]			FThall
+	0.18134	wt. % Ca3AlF4[5+]			FThall)
+	1.8755	gram Al2O3_corundum(alpha)			FACT53
(900.00 C, 1.0000 atm, s4, a= 1.0000)					
H	G	V	S	Cp	
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)	
-1.46461E+06	-1.81577E+06	0.00000E+00	2.99330E+02	2.62730E+02	

FactSage[®]

T=950 C

(gram) 7.426 AlF3 + 84.573991 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =

+ 64.209	gram	Bath			
		(950.00 C, 1.0000 atm)			
(43.791	wt.% NaF			FThall
+	17.671	wt.% AlF3_5coord			FThall
+	27.124	wt.% AlF3_4coord			FThall
+	0.75480E-02	wt.% Al2F6			FThall
+	3.2020	wt.% Na2O			FThall
+	1.0628	wt.% Al2O3_5coord			FThall
+	1.6313	wt.% Al2O3_4coord			FThall
+	0.45396E-03	wt.% Al2O3			FThall
+	5.1427	wt.% CaF2			FThall
+	0.36594	wt.% CaO			FThall)

+ 35.791	gram	Na-Cryolite-H			
		(950.00 C, 1.0000 atm)			
(88.891	wt.% Na3AlF6			FThall
+	2.8666	wt.% Na3AlF4[2+]			FThall
+	0.11176	wt.% AlF4[-]			FThall
+	3.8857	wt.% AlF6[3-]			FThall
+	4.0910	wt.% Ca3AlF6[3+]			FThall
+	0.15387	wt.% Ca3AlF4[5+]			FThall)

H	G	V	S	Cp
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)
-1.43687E+06	-1.83124E+06	0.00000E+00	3.22415E+02	7.36420E+02

FactSage[®]

T=969.13 C

(gram) 7.426 AlF3 + 84.573991 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =

+ 100.00	gram	Bath			
		(969.13 C, 1.0000 atm)			
(47.745	wt.% NaF			FThall
+	20.008	wt.% AlF3_5coord			FThall
+	23.457	wt.% AlF3_4coord			FThall
+	0.21439E-02	wt.% Al2F6			FThall
+	2.2135	wt.% Na2O			FThall
+	0.76298	wt.% Al2O3_5coord			FThall
+	0.89450	wt.% Al2O3_4coord			FThall
+	0.81756E-04	wt.% Al2O3			FThall
+	4.7045	wt.% CaF2			FThall
+	0.21225	wt.% CaO			FThall)

H	G	V	S	Cp
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)
-1.41689E+06	-1.83754E+06	0.00000E+00	3.38613E+02	1.91513E+02

Composition de la gelée : 10% d'AlF₃, 5% d'CaF₂, 3% d'Al₂O₃ (% massique)

FactSage[®]

T=710.58 C

(gram) 9.327189 AlF3 + 82.672811 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =


+ 20.092	gram	Bath			
(710.58 C, 1.0000 atm)					
(37.977	wt.% NaF			FThall
+	19.405	wt.% AlF3_5coord			FThall
+	37.393	wt.% AlF3_4coord			FThall
+	0.39300E-01	wt.% Al2F6			FThall
+	0.58311	wt.% Na2O			FThall
+	0.24507	wt.% Al2O3_5coord			FThall
+	0.47225	wt.% Al2O3_4coord			FThall
+	0.49634E-03	wt.% Al2O3			FThall
+	3.8272	wt.% CaF2			FThall
+	0.57187E-01	wt.% CaO			FThall)
+ 77.123	gram	Na-Cryolite-H			
(710.58 C, 1.0000 atm)					
(89.520	wt.% Na3AlF6			FThall
+	0.69049	wt.% Na3AlF4[2+]			FThall
+	0.25311E-01	wt.% AlF4[-]			FThall
+	3.6793	wt.% AlF6[3-]			FThall
+	6.0281	wt.% Ca3AlF6[3+]			FThall
+	0.57107E-01	wt.% Ca3AlF4[5+]			FThall)
+	2.7846	gram Al2O3_corundum(alpha)			FACT53
(710.58 C, 1.0000 atm, s4, a= 1.0000)					
H	G	V	S	Cp	
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)	
-1.49838E+06	-1.76567E+06	0.00000E+00	2.71721E+02	1.57193E+02	

FactSage[®]

T=900 C


(gram) 9.327189 AlF3 + 82.672811 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =

+ 35.199	gram	Bath			
(900.00 C, 1.0000 atm)					
(39.539	wt.% NaF			FThall
+	15.775	wt.% AlF3_5coord			FThall
+	34.291	wt.% AlF3_4coord			FThall
+	0.11708E-01	wt.% Al2F6			FThall
+	3.1873	wt.% Na2O			FThall
+	1.0460	wt.% Al2O3_5coord			FThall
+	2.2737	wt.% Al2O3_4coord			FThall
+	0.77629E-03	wt.% Al2O3			FThall
+	3.5934	wt.% CaF2			FThall
+	0.28190	wt.% CaO			FThall)
+ 63.645	gram	Na-Cryolite-H			
(900.00 C, 1.0000 atm)					
(86.764	wt.% Na3AlF6			FThall
+	2.2167	wt.% Na3AlF4[2+]			FThall
+	0.10577	wt.% AlF4[-]			FThall
+	4.6420	wt.% AlF6[3-]			FThall
+	6.0883	wt.% Ca3AlF6[3+]			FThall
+	0.18321	wt.% Ca3AlF4[5+]			FThall)
+	1.1559	gram Al2O3_corundum(alpha)			FACT53
(900.00 C, 1.0000 atm, s4, a= 1.0000)					
H	G	V	S	Cp	
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)	
-1.46240E+06	-1.82005E+06	0.00000E+00	3.04870E+02	3.48989E+02	

T=950 C 

(gram) 9.327189 AlF3 + 82.672811 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =

+ 75.897	gram	Bath			
(950.00 C, 1.0000 atm)					
(44.165	wt. % NaF			FThall
+	18.256	wt. % AlF3_5coord			FThall
+	27.381	wt. % AlF3_4coord			FThall
+	0.45202E-02	wt. % Al2F6			FThall
+	2.7001	wt. % Na2O			FThall
+	0.91805	wt. % Al2O3_5coord			FThall
+	1.3769	wt. % Al2O3_4coord			FThall
+	0.22731E-03	wt. % Al2O3			FThall
+	4.9058	wt. % CaF2			FThall
+	0.29187	wt. % CaO			FThall)
+ 24.103	gram	Na-Cryolite-H			
(950.00 C, 1.0000 atm)					
(88.353	wt. % Na3AlF6			FThall
+	2.9999	wt. % Na3AlF4 [2+]			FThall
+	0.12333	wt. % AlF4 [-]			FThall
+	4.0725	wt. % AlF6 [3-]			FThall
+	4.2818	wt. % Ca3AlF6 [3+]			FThall
+	0.16929	wt. % Ca3AlF4 [5+]			FThall)
H	G	V	S	Cp	
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)	
-1.43617E+06	-1.83581E+06	0.00000E+00	3.26725E+02	7.67143E+02	

T=963.83 C 

(gram) 9.327189 AlF3 + 82.672811 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =

+ 100.00	gram	Bath			
(963.83 C, 1.0000 atm)					
(46.685	wt. % NaF			FThall
+	19.720	wt. % AlF3_5coord			FThall
+	24.831	wt. % AlF3_4coord			FThall
+	0.24695E-02	wt. % Al2F6			FThall
+	2.1539	wt. % Na2O			FThall
+	0.74837	wt. % Al2O3_5coord			FThall
+	0.94233	wt. % Al2O3_4coord			FThall
+	0.93718E-04	wt. % Al2O3			FThall
+	4.7058	wt. % CaF2			FThall
+	0.21129	wt. % CaO			FThall)
H	G	V	S	Cp	
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)	
-1.42275E+06	-1.84039E+06	0.00000E+00	3.37630E+02	1.90682E+02	

Composition de la gelée : 12% d' AlF_3 , 5% d' CaF_2 , 3% d' Al_2O_3 (% massique)

FactSage™

T=710.31 C

(gram) 10.9937 AlF_3 + 81.00629 Na_3AlF_6 + 3 Al_2O_3 + 5 CaF_2 =

+ 26.271	gram	Bath			
(710.31 C, 1.0000 atm)					
(37.899		wt.% NaF		FThall
+	19.475		wt.% AlF_3 _5coord		FThall
+	37.280		wt.% AlF_3 _4coord		FThall
+	0.39451E-01		wt.% Al_2F_6		FThall
+	0.57603		wt.% Na ₂ O		FThall
+	0.24348		wt.% Al_2O_3 _5coord		FThall
+	0.46606		wt.% Al_2O_3 _4coord		FThall
+	0.49321E-03		wt.% Al_2O_3		FThall
+	3.9617		wt.% CaF_2		FThall
+	0.58598E-01		wt.% CaO		FThall)
+ 71.007	gram	Na-Cryolite-H			
(710.31 C, 1.0000 atm)					
(89.405		wt.% Na_3AlF_6		FThall
+	0.67539		wt.% Na_3AlF_4 [2+]		FThall
+	0.25059E-01		wt.% AlF_4 [-]		FThall
+	3.7193		wt.% AlF_6 [3-]		FThall
+	6.1179		wt.% Ca_3AlF_6 [3+]		FThall
+	0.56810E-01		wt.% Ca_3AlF_4 [5+]		FThall)
+	2.7212	gram	Al_2O_3 _corundum(alpha)		FACT53
(710.31 C, 1.0000 atm, s4, a= 1.0000)					
H	G	V	S	Cp	
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)	
-1.49979E+06	-1.76883E+06	0.00000E+00	2.73560E+02	1.62407E+02	

FactSage™

T=900 C

(gram) 10.9937 AlF_3 + 81.00629 Na_3AlF_6 + 3 Al_2O_3 + 5 CaF_2 =

+ 47.671	gram	Bath			
(900.00 C, 1.0000 atm)					
(39.498		wt.% NaF		FThall
+	15.824		wt.% AlF_3 _5coord		FThall
+	34.155		wt.% AlF_3 _4coord		FThall
+	0.11829E-01		wt.% Al_2F_6		FThall
+	3.1583		wt.% Na ₂ O		FThall
+	1.0408		wt.% Al_2O_3 _5coord		FThall
+	2.2464		wt.% Al_2O_3 _4coord		FThall
+	0.77799E-03		wt.% Al_2O_3		FThall
+	3.7716		wt.% CaF_2		FThall
+	0.29349		wt.% CaO		FThall)
+ 51.807	gram	Na-Cryolite-H			
(900.00 C, 1.0000 atm)					
(86.578		wt.% Na_3AlF_6		FThall
+	2.1668		wt.% Na_3AlF_4 [2+]		FThall
+	0.10508		wt.% AlF_4 [-]		FThall
+	4.7078		wt.% AlF_6 [3-]		FThall
+	6.2573		wt.% Ca_3AlF_6 [3+]		FThall
+	0.18462		wt.% Ca_3AlF_4 [5+]		FThall)
+	0.52221	gram	Al_2O_3 _corundum(alpha)		FACT53
(900.00 C, 1.0000 atm, s4, a= 1.0000)					
H	G	V	S	Cp	
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)	
-1.46039E+06	-1.82381E+06	0.00000E+00	3.09780E+02	4.26563E+02	

FactSage™

T=950 C

(gram) 10.9937 AlF3 + 81.00629 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =

+ 87.434	gram	Bath		
(950.00 C, 1.0000 atm)				
(44.498	wt. % NaF		FThall
+	18.724	wt. % AlF3_5coord		FThall
+	27.403	wt. % AlF3_4coord		FThall
+	0.35635E-02	wt. % Al2F6		FThall
+	2.3429	wt. % Na2O		FThall
+	0.81088	wt. % Al2O3_5coord		FThall
+	1.1868	wt. % Al2O3_4coord		FThall
+	0.15433E-03	wt. % Al2O3		FThall
+	4.7852	wt. % CaF2		FThall
+	0.24518	wt. % CaO		FThall)
+ 12.566	gram	Na-Cryolite-H		
(950.00 C, 1.0000 atm)				
(88.027	wt. % Na3AlF6		FThall
+	3.0925	wt. % Na3AlF4[2+]		FThall
+	0.13114	wt. % AlF4[-]		FThall
+	4.1854	wt. % AlF6[3-]		FThall
+	4.3845	wt. % Ca3AlF6[3+]		FThall
+	0.17917	wt. % Ca3AlF4[5+]		FThall)
H	G	V	S	Cp
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)
-1.43507E+06	-1.83978E+06	0.00000E+00	3.30871E+02	8.00491E+02

FactSage™

T=957.76 C

(gram) 10.9937 AlF3 + 81.00629 Na3AlF6 + 3 Al2O3 + 5 CaF2 =

+ 100.00	gram	Bath		
(957.76 C, 1.0000 atm)				
(45.755	wt. % NaF		FThall
+	19.444	wt. % AlF3_5coord		FThall
+	26.058	wt. % AlF3_4coord		FThall
+	0.30138E-02	wt. % Al2F6		FThall
+	2.1022	wt. % Na2O		FThall
+	0.73480	wt. % Al2O3_5coord		FThall
+	0.98477	wt. % Al2O3_4coord		FThall
+	0.11389E-03	wt. % Al2O3		FThall
+	4.7070	wt. % CaF2		FThall
+	0.21046	wt. % CaO		FThall)
+ 0.00000	gram	Na-Cryolite-H		
(957.76 C, 1.0000 atm, a= 1.0000)				
(88.424	wt. % Na3AlF6		FThall
+	3.3415	wt. % Na3AlF4[2+]		FThall
+	0.13620	wt. % AlF4[-]		FThall
+	4.0411	wt. % AlF6[3-]		FThall
+	3.8865	wt. % Ca3AlF6[3+]		FThall
+	0.17033	wt. % Ca3AlF4[5+]		FThall)
H	G	V	S	Cp
(J)	(J)	(litre)	(J/K)	(J/K)
-1.42806E+06	-1.84236E+06	0.00000E+00	3.36585E+02	1.89846E+02

B.2 Transition γ - α

T=800 C



(gram) Al2O3 = (800,1,s1-FACT53,#1)					
T = 800.00 C					
P = 1.0000E+00 atm					
V = 0.0000E+00 litre					
STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/g	TEMPERATURE/C			PRESSURE/atm
Al2O3_gamma (s)	1.0000E+00	800.00			1.0000E+00
EQUIL AMOUNT					ACTIVITY
g					
Al2O3_corundum (alpha) (s4)_FACT53	1.0000E+00				1.0000E+00
DELTA_Cp	DELTA_H	DELTA_S	DELTA_G	DELTA_V	
J.K-1	J	J.K-1	J	litre	
-5.23210E-02	-2.23937E+02	-7.78237E-02	-1.40421E+02	0.00000E+00	

T=850 C



(gram) Al2O3 = (850,1,s1-FACT53,#1)					
T = 850.00 C					
P = 1.0000E+00 atm					
V = 0.0000E+00 litre					
STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/g	TEMPERATURE/C			PRESSURE/atm
Al2O3_gamma (s)	1.0000E+00	850.00			1.0000E+00
EQUIL AMOUNT					ACTIVITY
g					
Al2O3_corundum (alpha) (s4)_FACT53	1.0000E+00				1.0000E+00
DELTA_Cp	DELTA_H	DELTA_S	DELTA_G	DELTA_V	
J.K-1	J	J.K-1	J	litre	
-5.32445E-02	-2.26575E+02	-8.02260E-02	-1.36469E+02	0.00000E+00	

T=900 C



(gram) Al2O3 = (900,1,s1-FACT53,#1)					
T = 900.00 C					
P = 1.0000E+00 atm					
V = 0.0000E+00 litre					
STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/g	TEMPERATURE/C			PRESSURE/atm
Al2O3_gamma (s)	1.0000E+00	900.00			1.0000E+00
EQUIL AMOUNT					ACTIVITY
g					
Al2O3_corundum (alpha) (s4)_FACT53	1.0000E+00				1.0000E+00
DELTA_Cp	DELTA_H	DELTA_S	DELTA_G	DELTA_V	
J.K-1	J	J.K-1	J	litre	
-5.44739E-02	-2.29267E+02	-8.25706E-02	-1.32399E+02	0.00000E+00	

ANNEXE C : MODÈLE MATHÉMATIQUE – GRAPHIQUES COMPLÉMENTAIRES

C.1 Validation du modèle

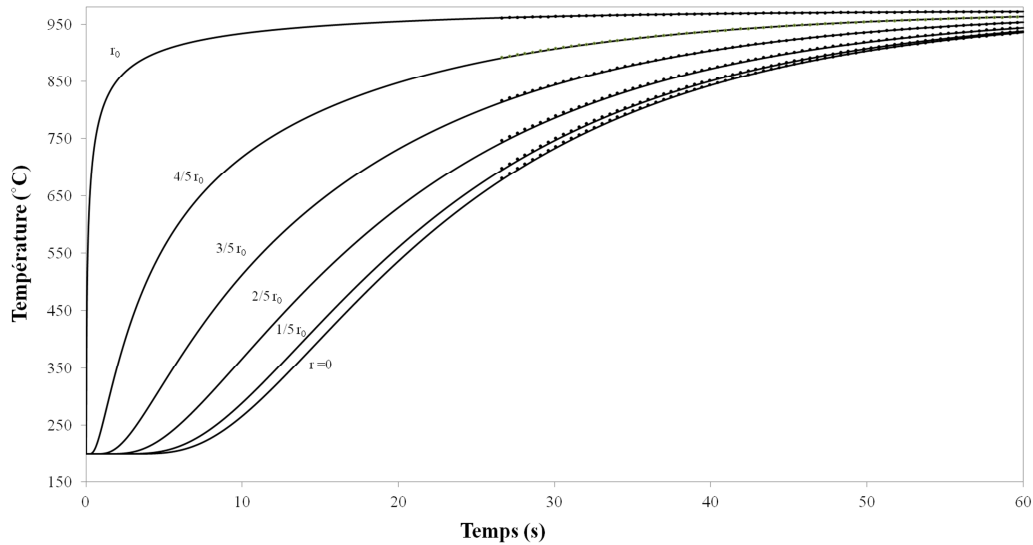


Figure C.1 : Profil de température– agrégat de 5 mm
(ligne pleine - modèle mathématique, pointillé – solution analytique)

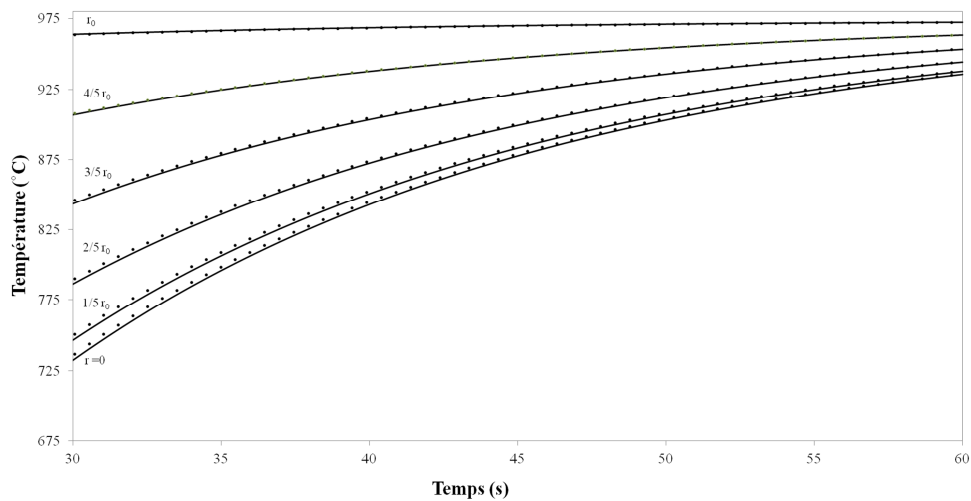


Figure C.2 : Profil de température– agrégat de 5 mm
(ligne pleine - modèle mathématique, pointillé – solution analytique)

C.2 Solidification avec diffusion de masse

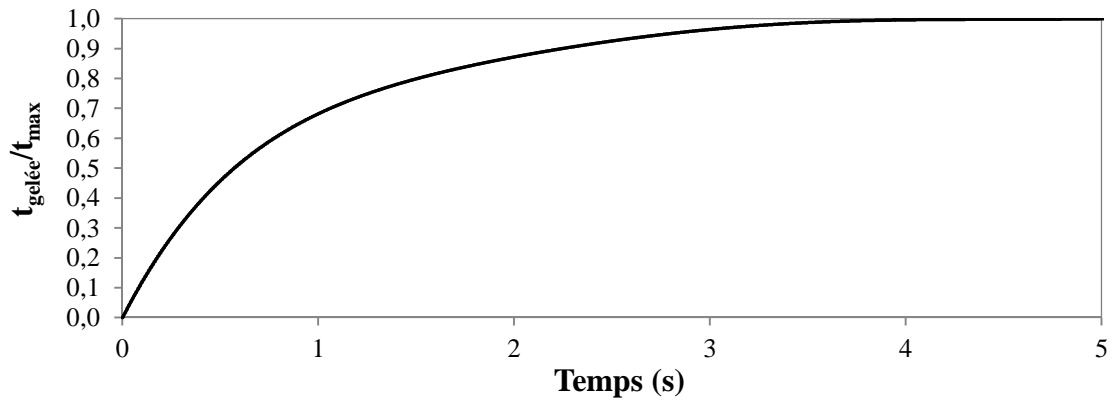


Figure C.3 : Ratio de l'épaisseur de gelée en fonction du temps ($r_0=2\text{mm}$)

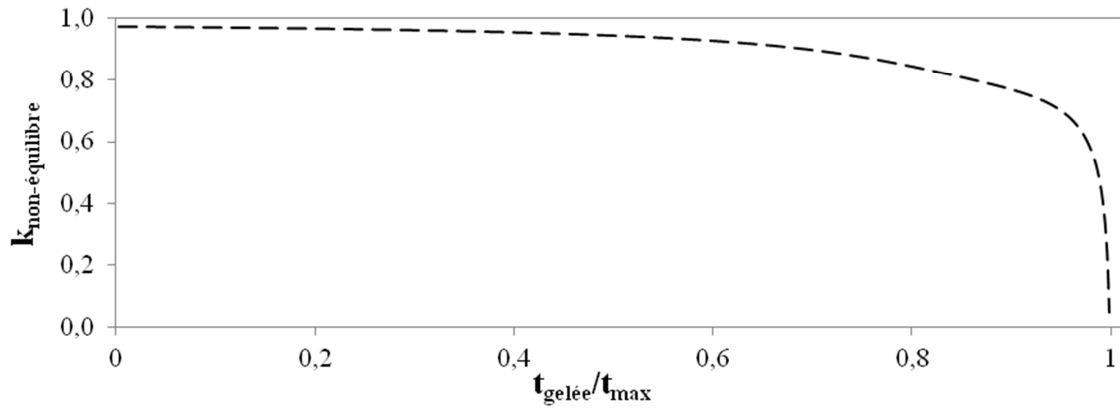


Figure C.4: Coefficient de partition en non-équilibre pour la solidification de la gelée sur un agrégat de 2 mm de rayon

C.3 Effet de la vitesse de l'écoulement lors de l'infiltration

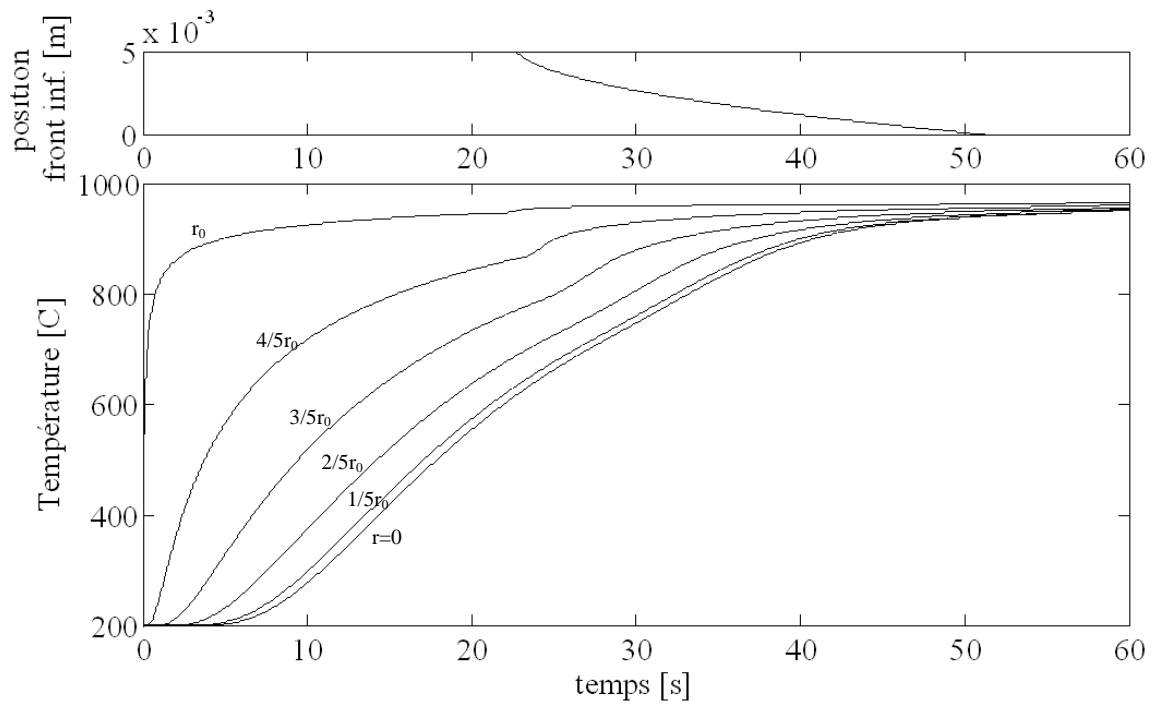


Figure C.5 : Profil de température, évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un

rayon de 5 mm,

($u = 0.04\text{m/s}$, $\Delta T_{sur} = 20^\circ\text{C}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, alumine α)

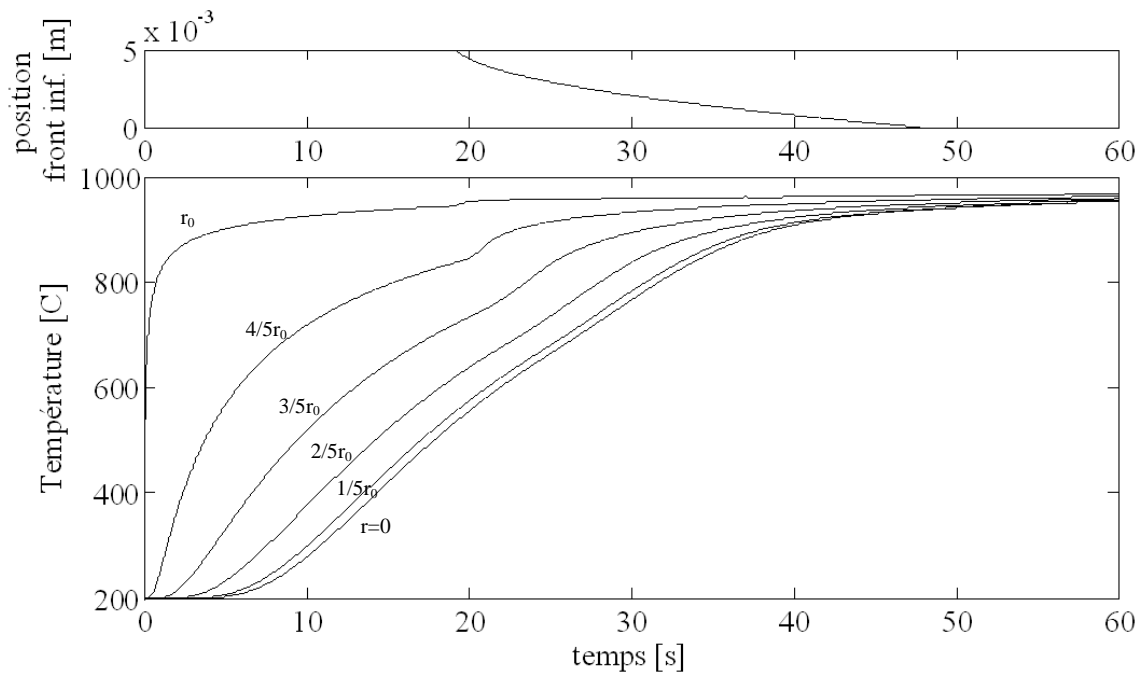


Figure C.6 : Profil de température, évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm,

($u = 0.06m/s$, $\Delta T_{sur} = 20^\circ C$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)

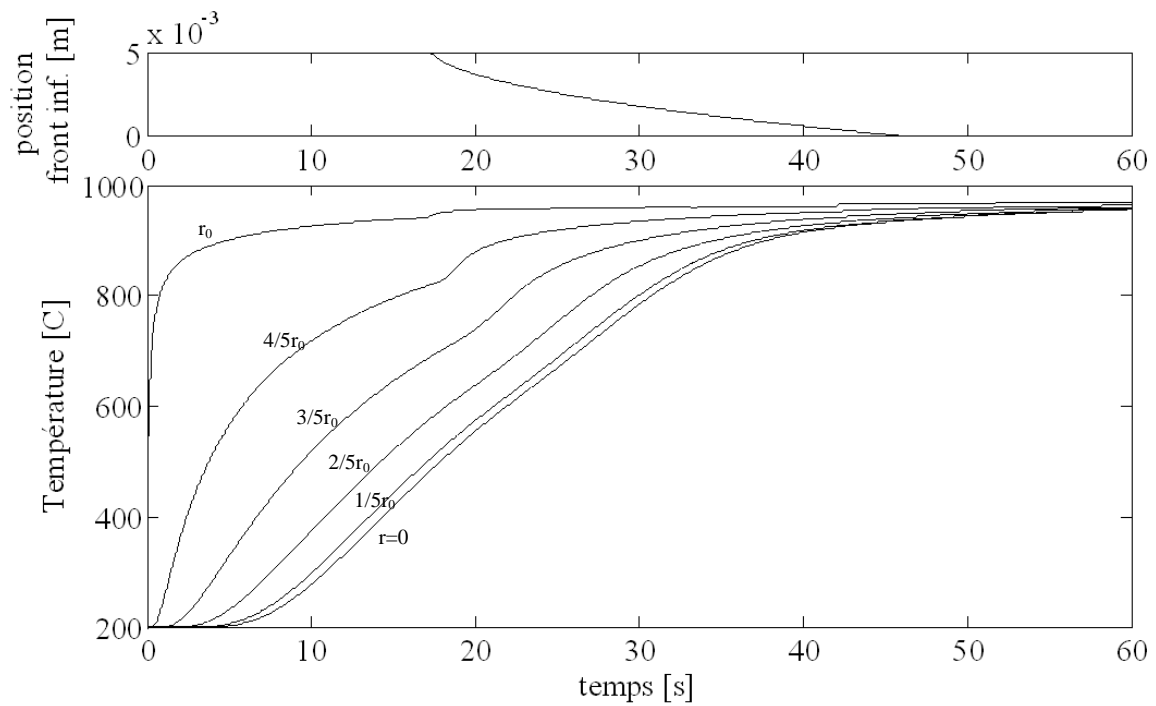


Figure C.7 : Profil de température, évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm,

($u = 0.08m/s$, $\Delta T_{sur} = 20^\circ C$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)

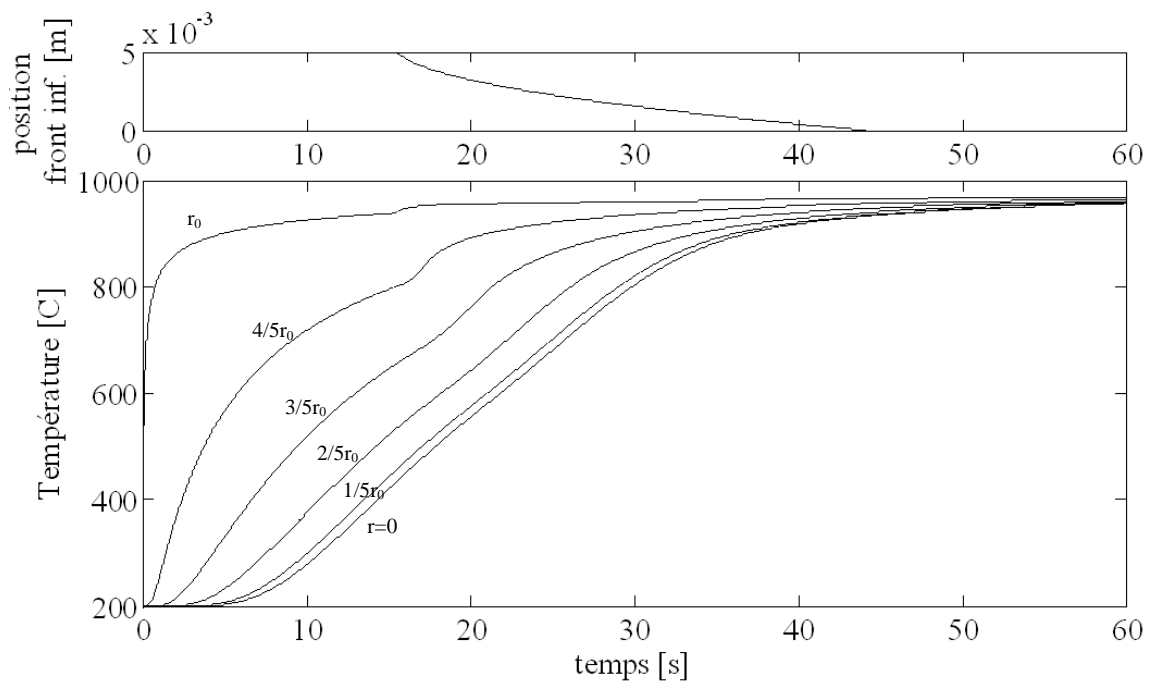


Figure C.8 : Profil de température, évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm,

($u = 0.1\text{m/s}$, $\Delta T_{sur} = 20^\circ\text{C}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$, alumine α)

C.4 Effet de la température initiale lors de l'infiltration

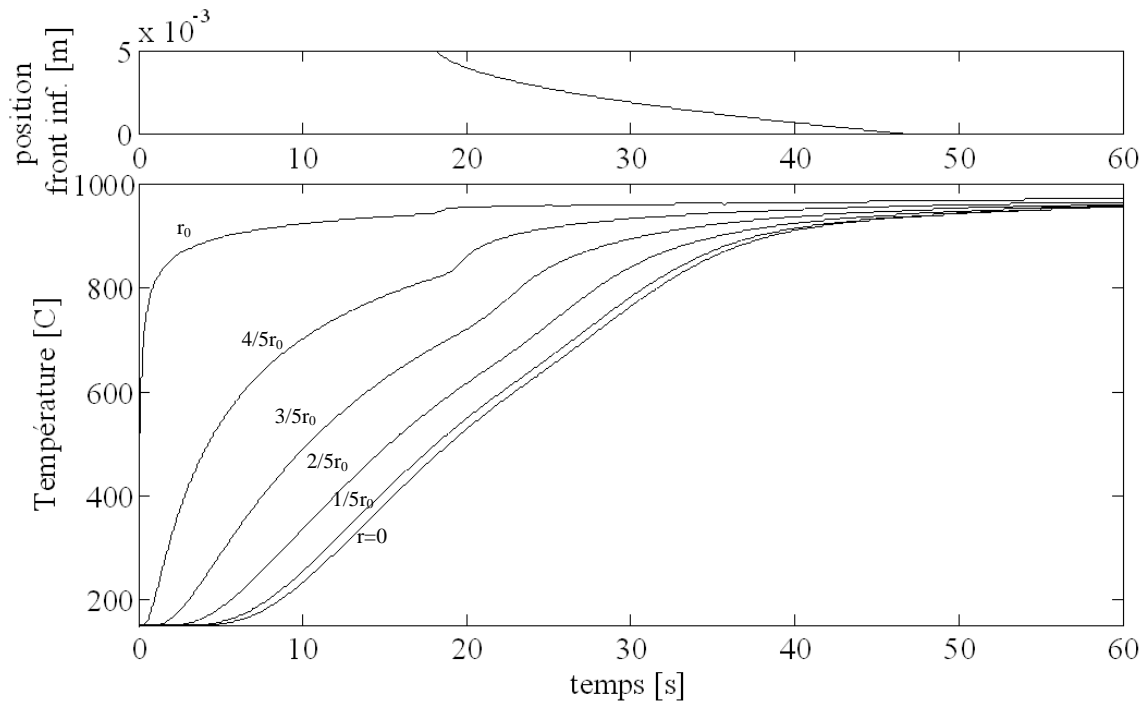


Figure C.9 : Profil de température, évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm,

$$(T_{ini} = 150^{\circ}\text{C}, \Delta T_{sur} = 10^{\circ}\text{C}, u = 0.02\text{m/s}, \text{alumine } \alpha)$$

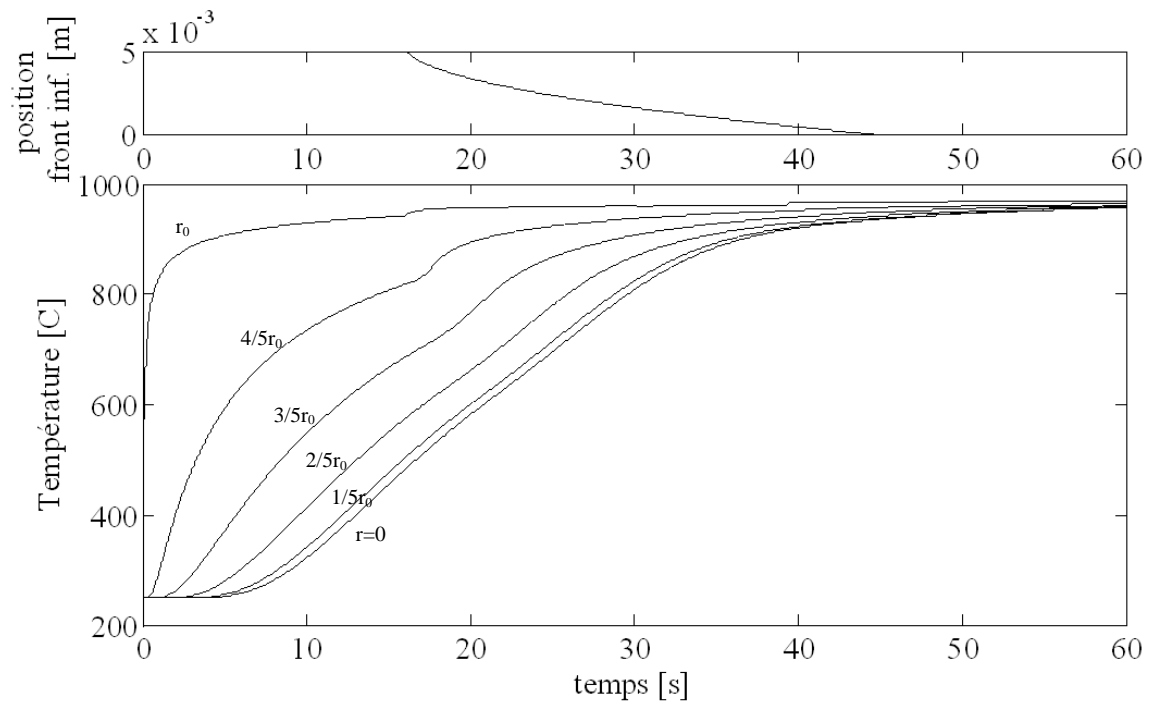


Figure C.10 : Profil de température, évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm,

($T_{ini} = 250^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{sur} = 10^{\circ}\text{C}$, $u = 0.02\text{m/s}$, alumine α)

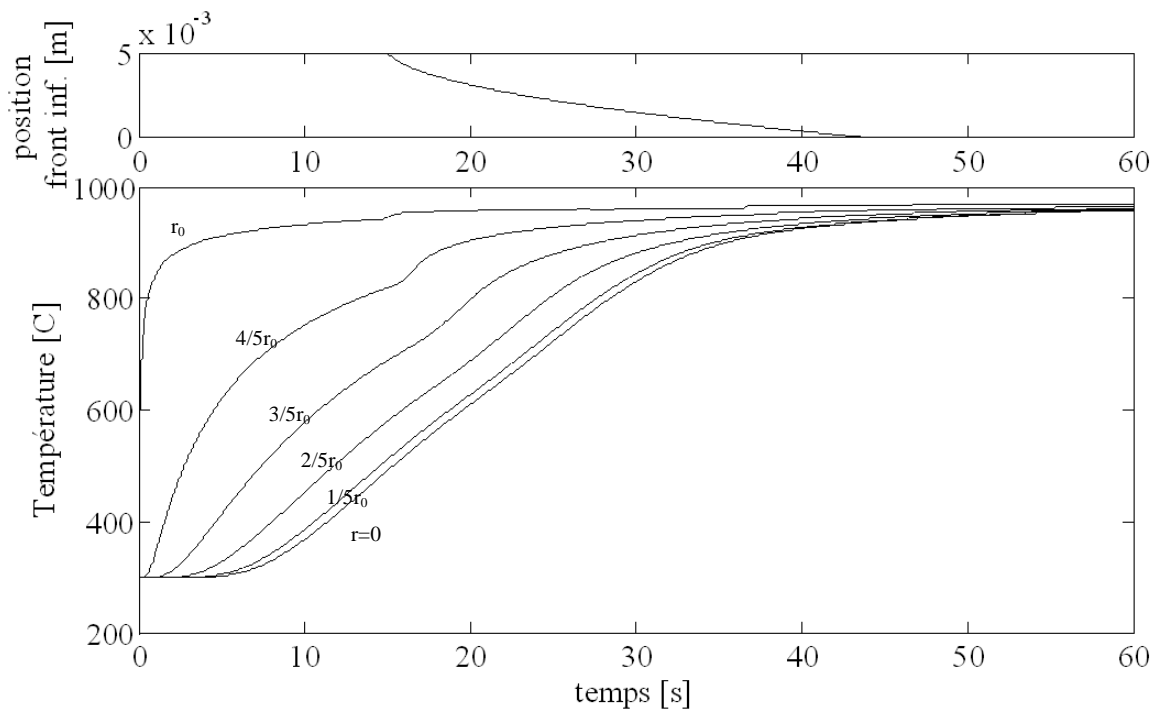


Figure C.11 : Profil de température, évolution du front d'infiltration pour un agrégat d'un rayon de 5 mm,

$$(T_{ini} = 300^{\circ}\text{C}, \Delta T_{sur} = 10^{\circ}\text{C}, u = 0.02\text{m/s}, \text{alumine } \alpha)$$

C.5 Proportion d'alumine dissoute durant l'infiltration

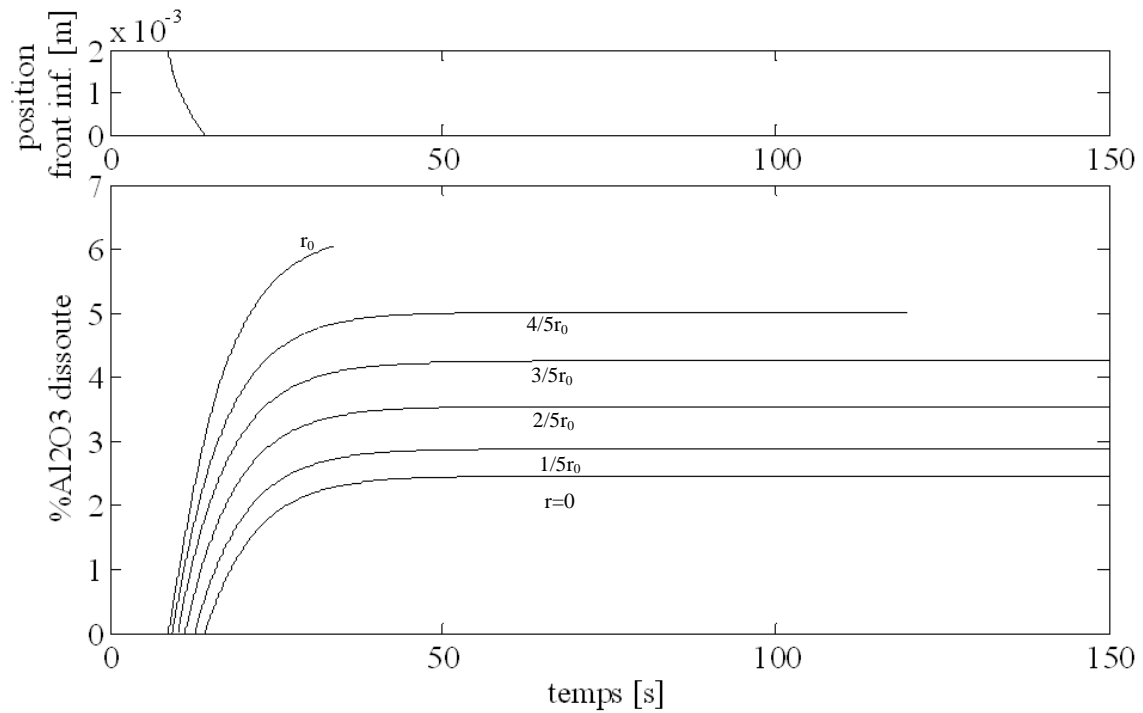


Figure C.12 : Proportion d' Al_2O_3 de l'agrégat dissoute dans le liquide infiltrant et position du front pour un agrégat d'un rayon de 2 mm

($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02 m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)

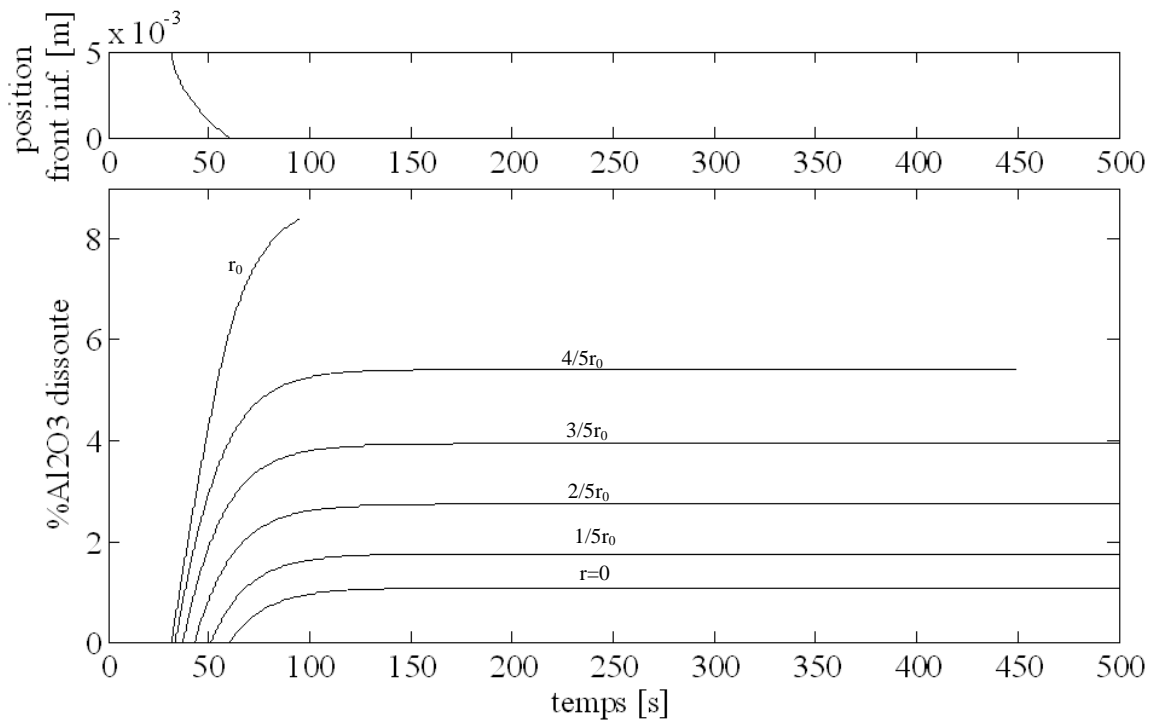


Figure C.13 : Proportion d' Al_2O_3 de l'agrégat dissoute dans le liquide infiltrant et

position du front pour un agrégat d'un rayon de 5 mm

($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02 m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)

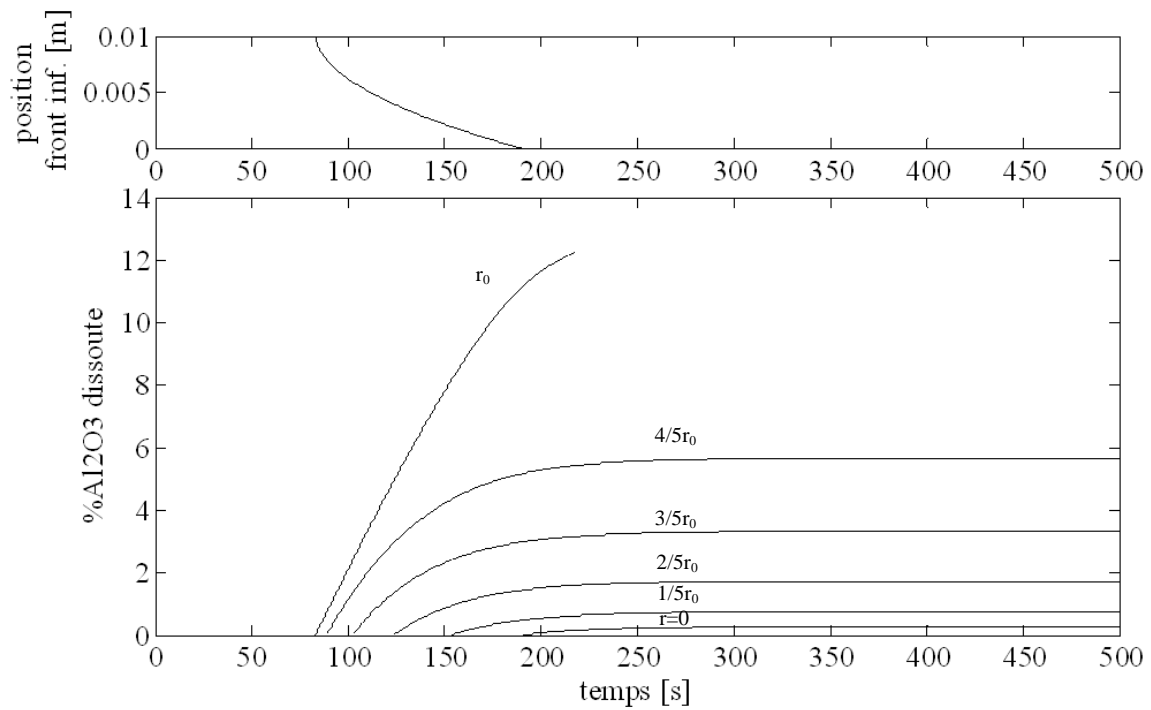


Figure C.14: Proportion d' Al_2O_3 de l'agrégat dissoute dans le liquide infiltrant et position du front pour un agrégat d'un rayon de 10 mm

($\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.02 m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, alumine α)

C.6 Densité apparente

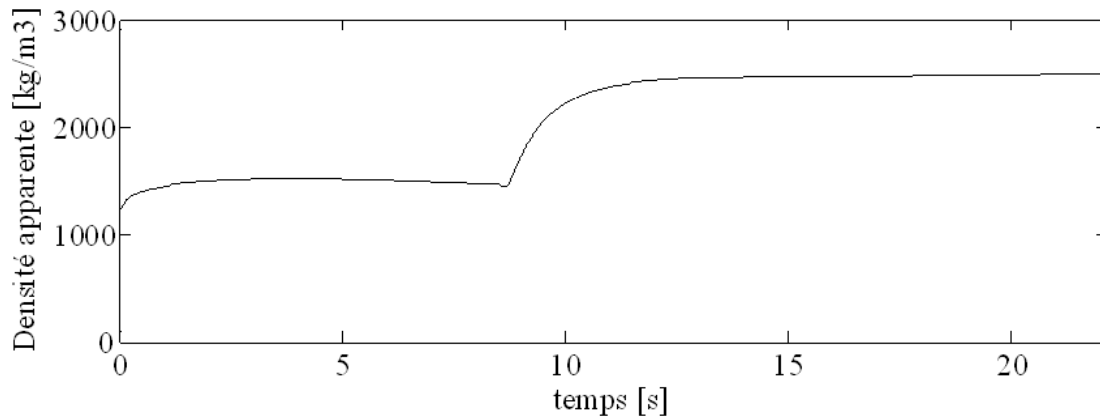


Figure C.15: Évolution de la masse et de la densité apparente pour un agrégat d'un rayon de 2 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ\text{C}$, $u = 0.02\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$)

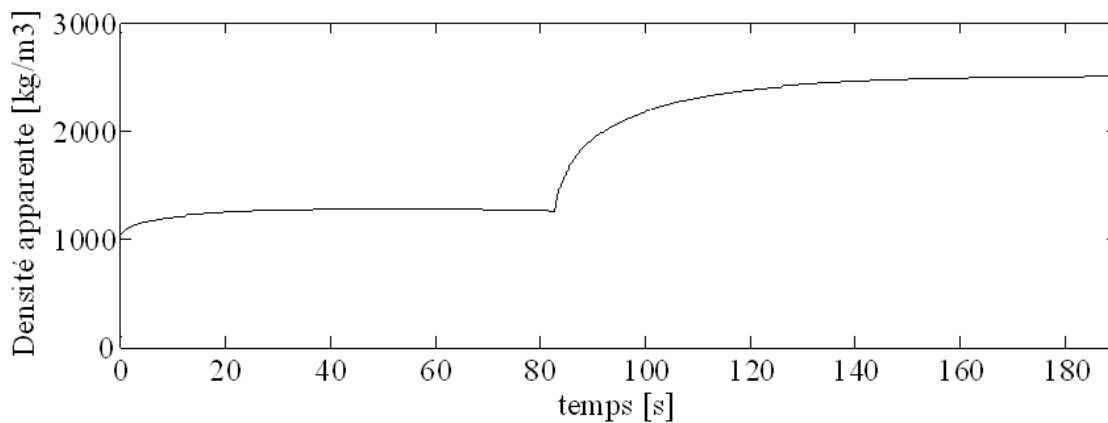


Figure C.16: Évolution de la masse et de la densité apparente pour un agrégat d'un rayon de 10 mm, ($\Delta T_{sur} = 10^\circ\text{C}$, $u = 0.02\text{m/s}$, $T_{ini} = 200^\circ\text{C}$)

C.7 Impact de la concentration initiale d'alumine dans le bain sur la proportion de dissolution pour des agrégats de 2 et 10 mm de rayon

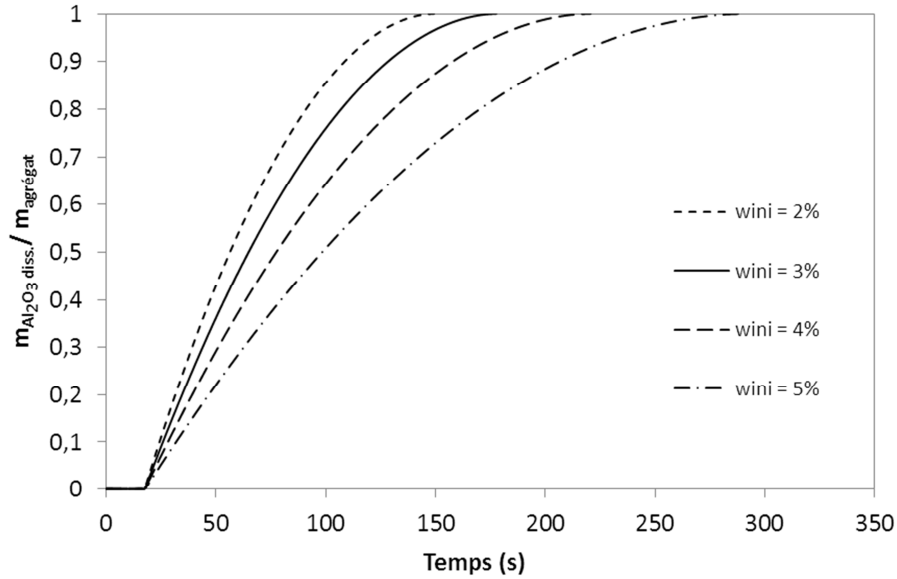


Figure C.17 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes concentrations initiales, ($r_0 = 2mm$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α)

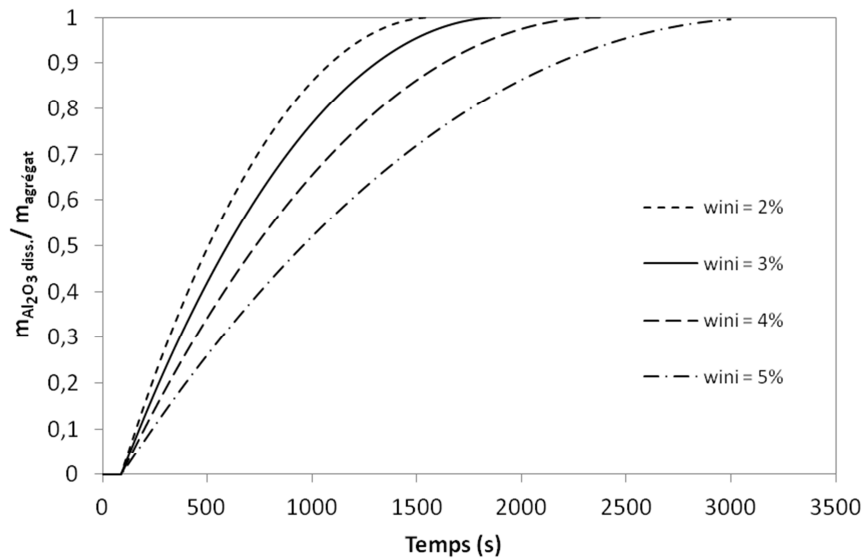


Figure C.18 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes concentrations initiales, ($r_0 = 10mm$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α)

C.8 Impact de la concentration de AlF_3 et de CaF_2 sur la proportion de dissolution

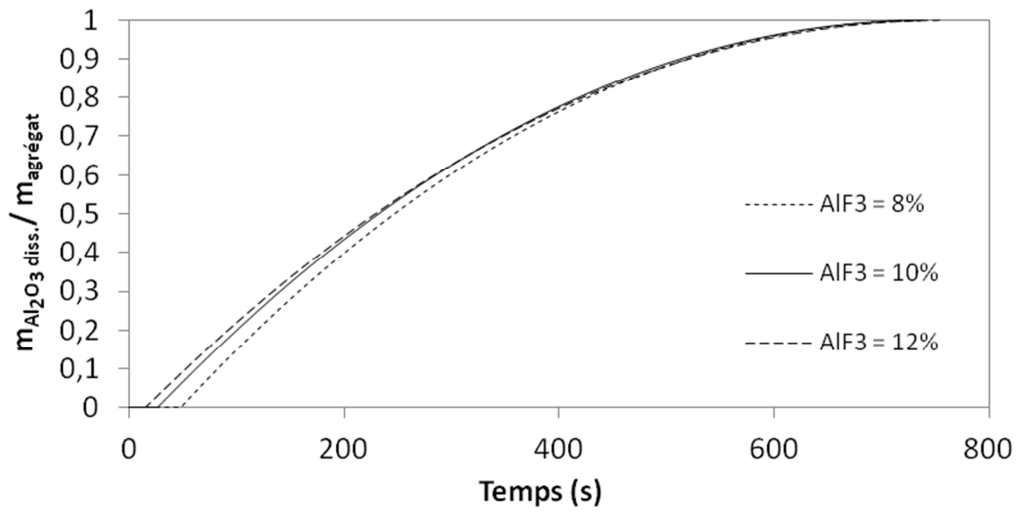


Figure C.19: Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes concentrations d'excès en AlF_3 dans le bain

($r_0 = 5mm$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α)

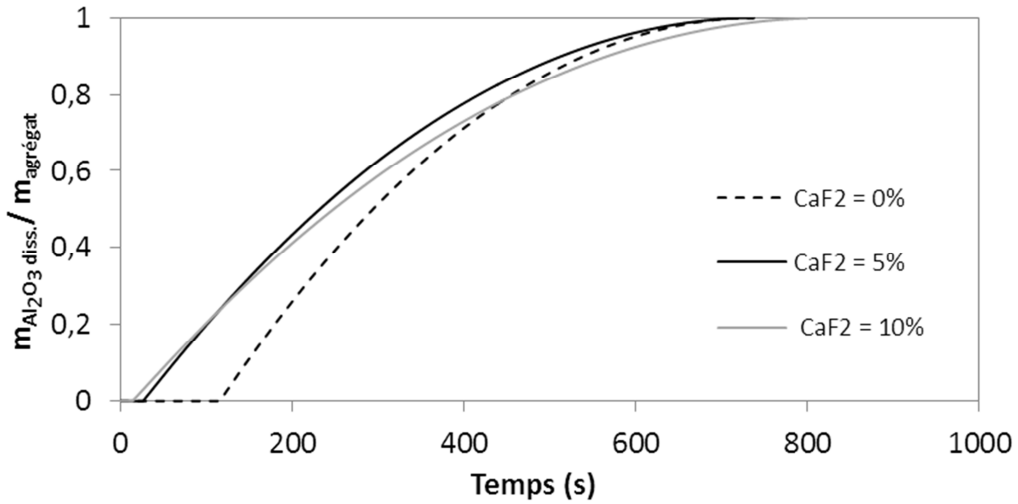


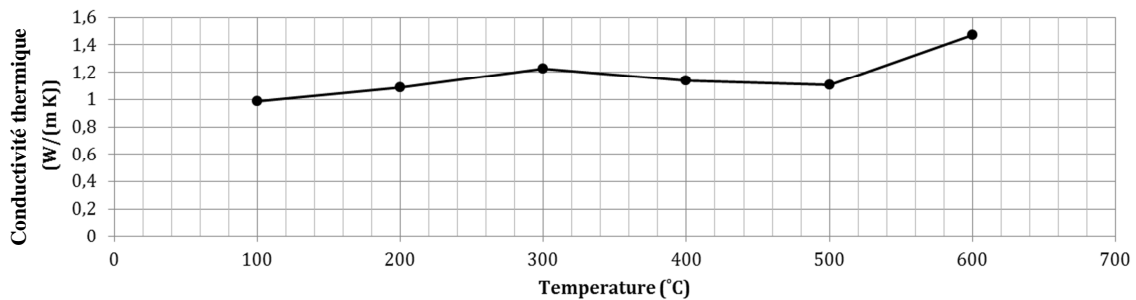
Figure C.20 : Proportion d'alumine dissoute dans le bain pour différentes concentrations de CaF_2 dans le bain

($r_0 = 5mm$, $\Delta T_{sur} = 10^\circ C$, $u = 0.08m/s$, $T_{ini} = 200^\circ C$, 20% d'alumine α)

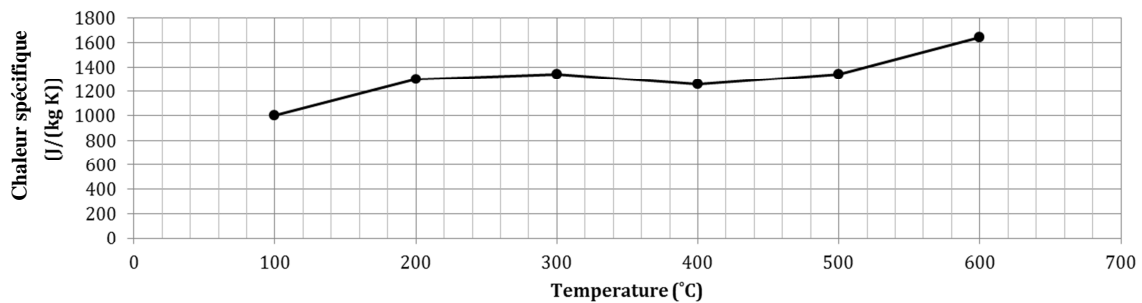
ANNEXE D : PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES DE LA GELÉE PRODUITE SUR LES SONDES DE GRAPHITE

Tableau D.1 : Propriétés thermophysiques de la gelée mesurées
par méthode flash

Propriétés moyennes (deux sondes)				
T	ρ	α	C_p	k
°C	kg/m ³	10 ⁻⁴ m ² /s	J/(kg·K)	W/(m·K)
100	2345,3	0,0042	999,5	0,99
200	2345,3	0,0036	1303,3	1,09
300	2345,3	0,0039	1340,8	1,23
400	2345,3	0,0038	1256,4	1,14
500	2345,3	0,0035	1345,7	1,11
600	2345,3	0,0038	1643,3	1,47



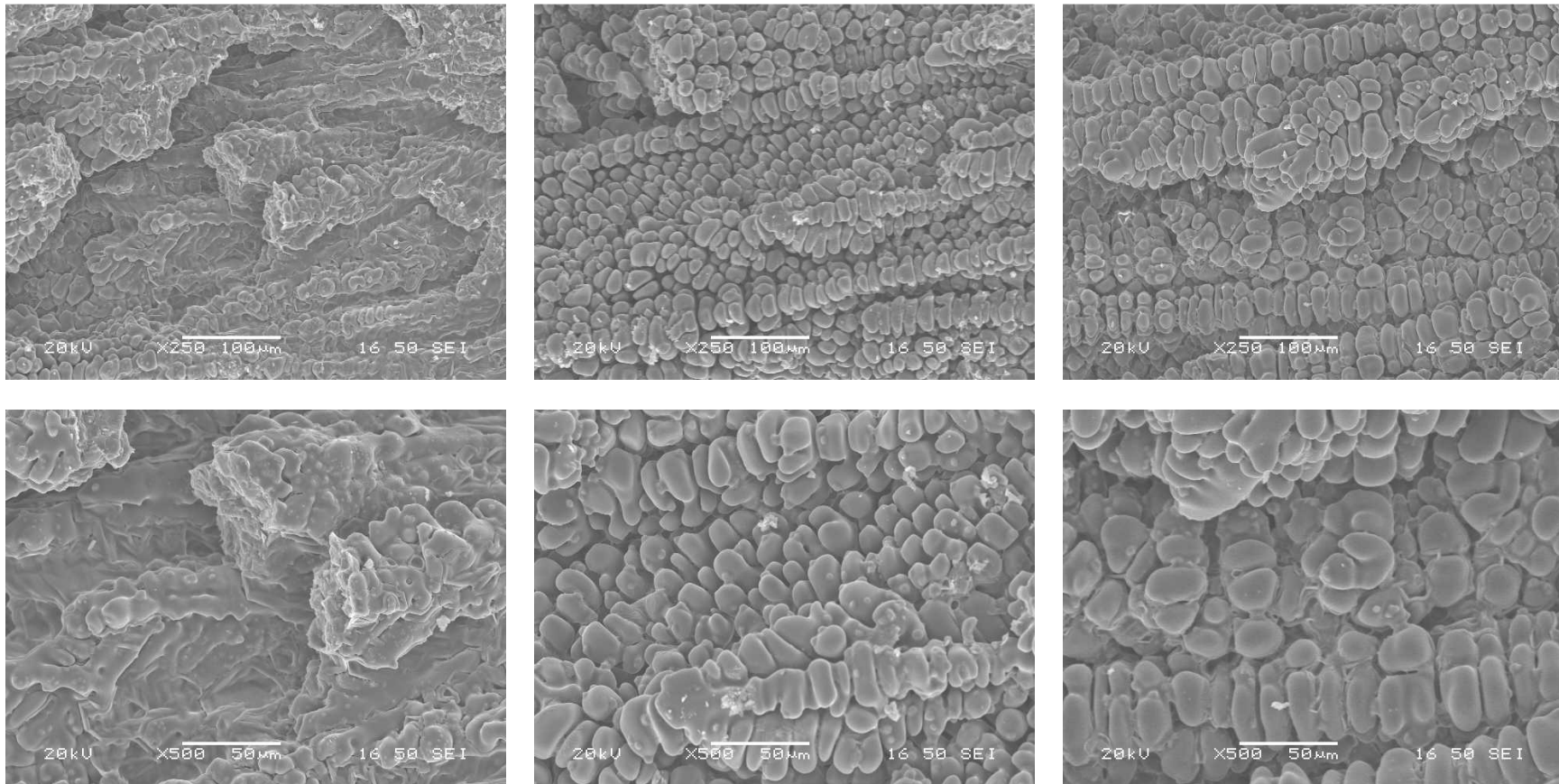
a) Mesures de la conductivité thermique en fonction de la température



b) Mesures de la chaleur spécifique en fonction de la température

Figure D.1: Dépendance en température de la conductivité thermique et de la chaleur
spécifique de la gelée

ANNEXE E : MICROSTRUCTURE DE LA GELÉE

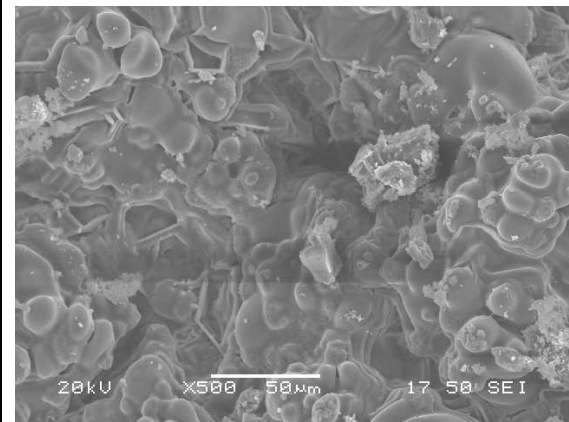
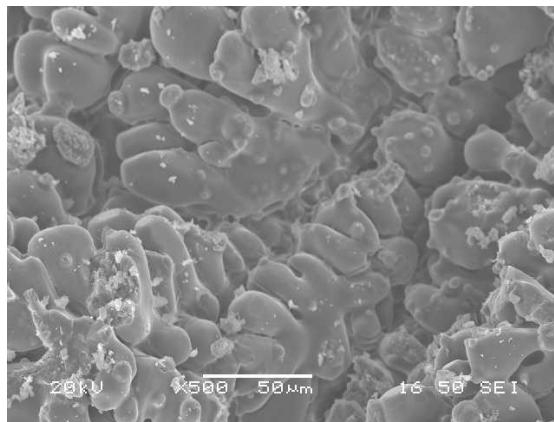
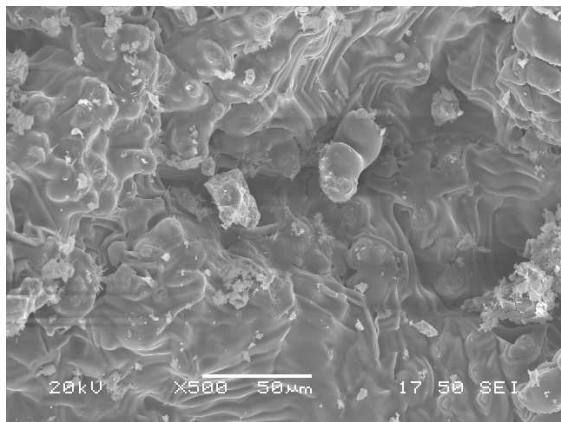
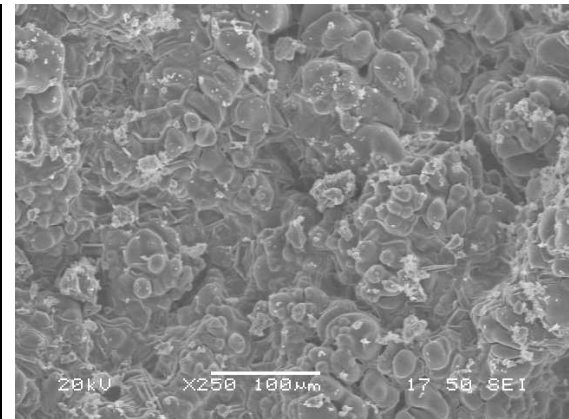
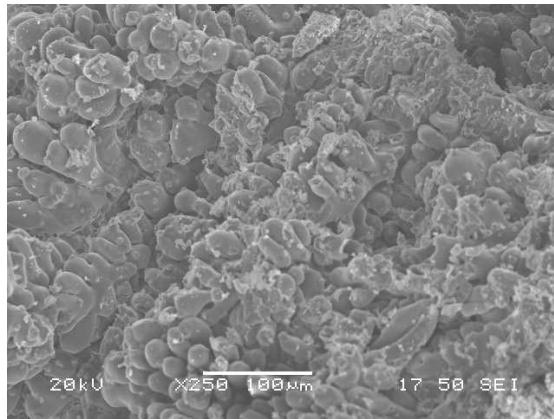
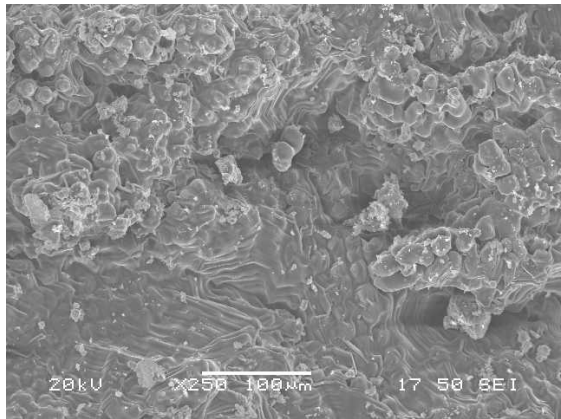


a) près de la sonde

b) au centre de l'échantillon

c) près du bain

Figure E.1 : Images MEB de la gelée produite sur la sonde de cuivre

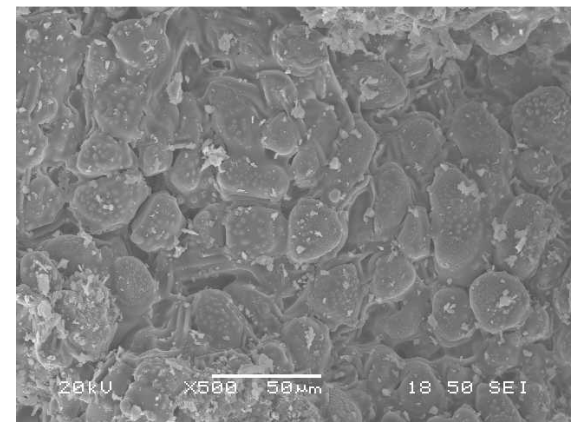
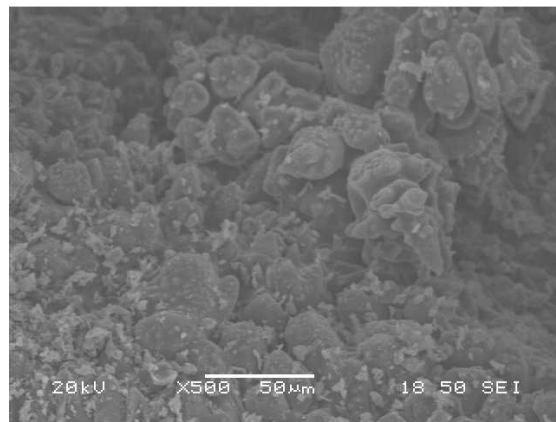
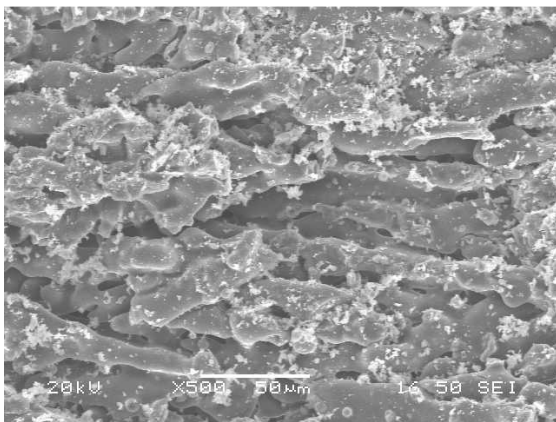
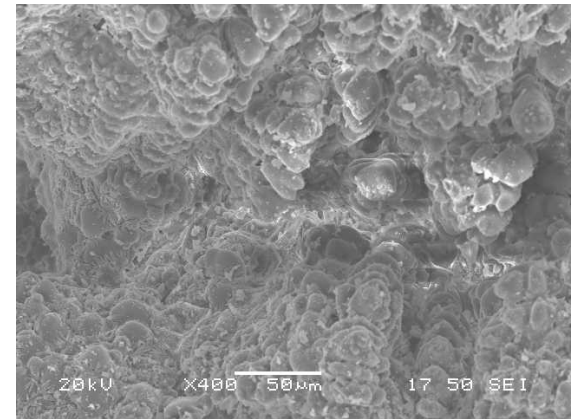
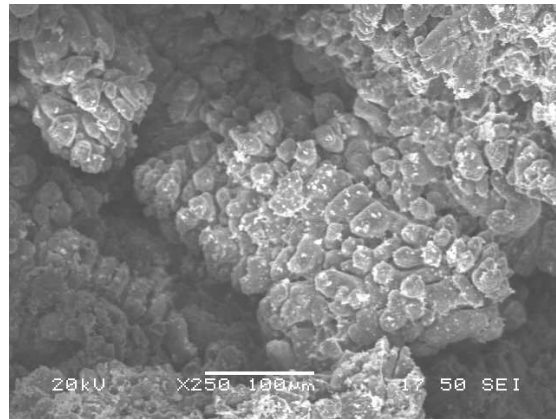
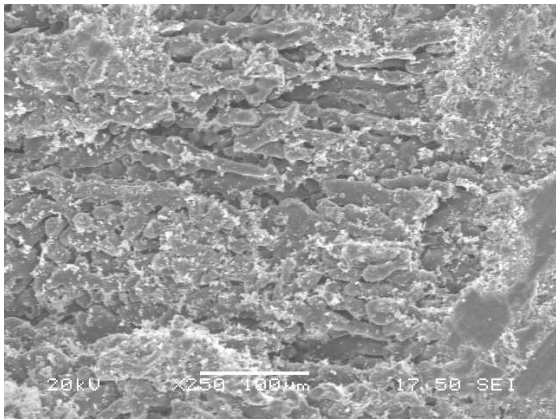


a) près de la sonde

b) au centre de l'échantillon

c) près du bain

Figure E.2 : Images MEB de la gelée produite sur la sonde de graphite

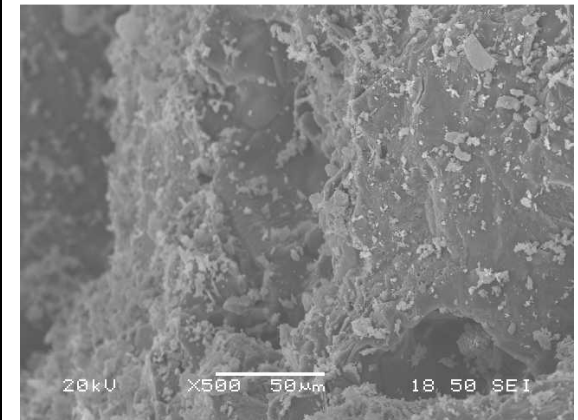
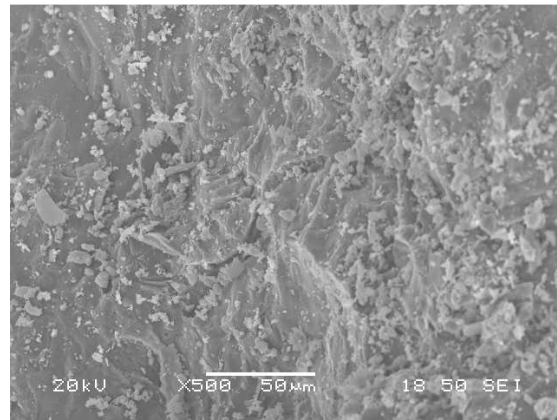
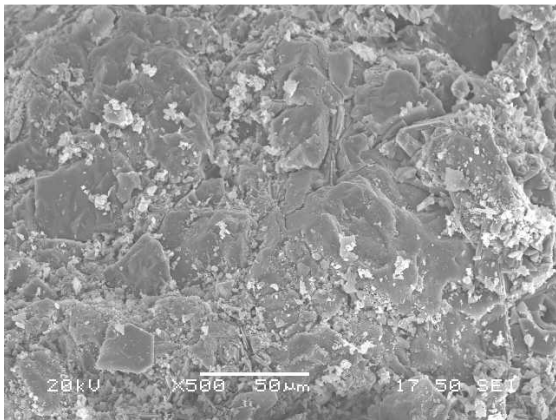
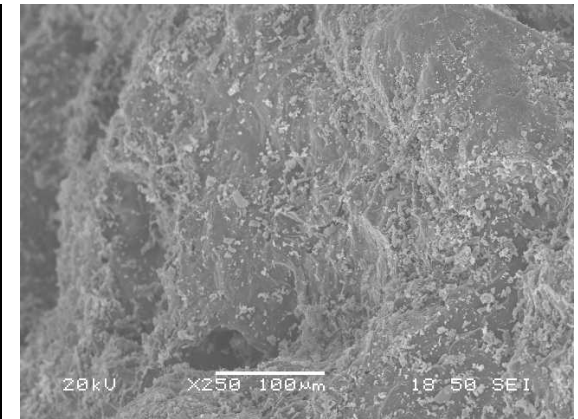
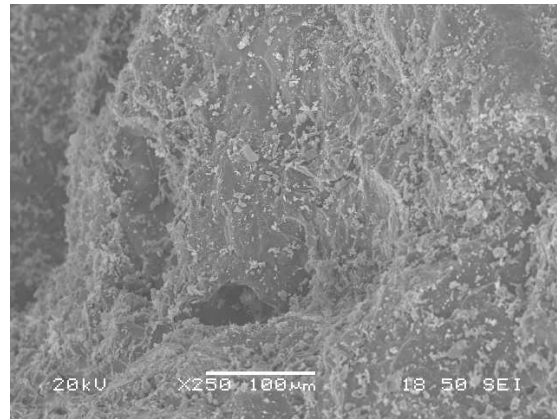
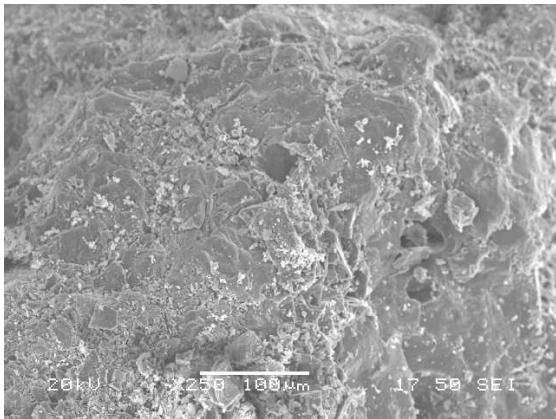


a) près de la sonde

b) au centre de l'échantillon

c) près du bain

Figure E.3 : Images MEB de la gelée produite sur la sonde d'alumine

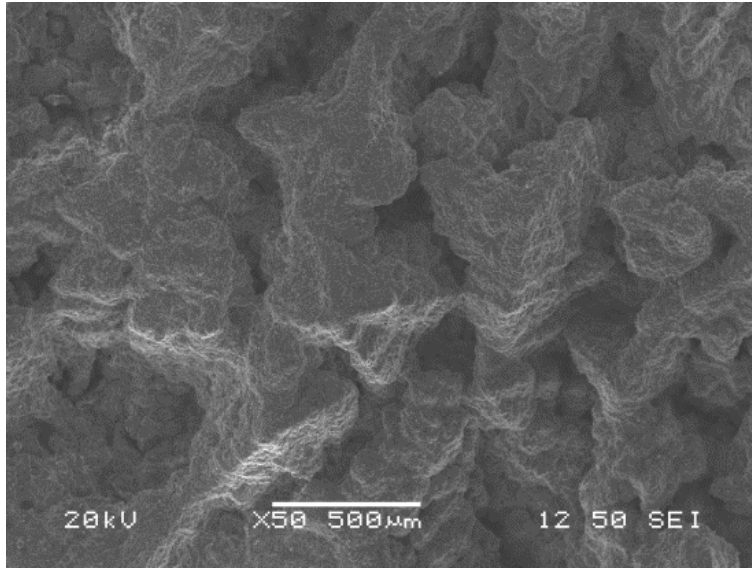


a) près de la sonde

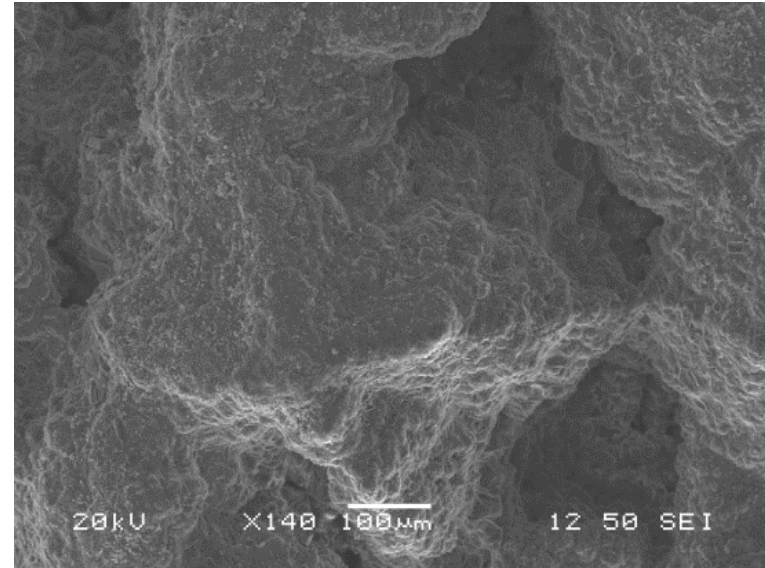
b) au centre de l'échantillon

c) près du bain

Figure E.4 : Images MEB de la gelée (*sideledge*) d'une cuve industrielle



a) échelle 500 μm



b) échelle 100 μm

Figure E.5 : Images MEB à l'interface bain/gelée, sonde de graphite