

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTMI

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L' UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN INGÉNIERIE**

**Par
Alexandre Perron**

**MESURE DE VITESSE DANS UNE SOLUTION
ÉLECTROLYTIQUE À FORCE IONIQUE ÉLEVÉE PAR UNE
MÉTHODE ÉLECTROCHIMIQUE**

Juin 2003



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier premièrement, le professeur André Leclerc, mon directeur de maîtrise pour sa patience, ses conseils et ses explications en électrochimie.

Je remercie M. Guy Simard, mon co-directeur, pour avoir été premièrement l'instigateur du projet et deuxièmement, pour m'avoir fait confiance dans la réalisation de ce projet.

Mes remerciements s'adressent également à M. Guy Peloquin, chargé de projet au Centre de Recherche et développement d'Arvida (CRDA), pour ses encouragements et ses conseils lors de l'accomplissement de ce projet. Je remercie M. Rock Lemyre, technicien au CRDA, pour l'élaboration du montage expérimental ainsi que pour son aide indispensable dans le laboratoire.

Je voudrais remercier la société Alcan International Limitée pour son support financier tout au long de mes études de 2^{ième} cycle. Le niveau et la qualité de la recherche appliquée réalisée à l'UQAC sont grandement relevés par la contribution financière de la compagnie Alcan et celle de tout son personnel.

SOMMAIRE

Le procédé Bayer est utilisé dans l'industrie de l'aluminium pour extraire l'alumine de la bauxite. Une des étapes critiques de ce procédé est la décantation par gravité des impuretés contenues dans la bauxite préalablement mise en solution. Pour accélérer le processus de décantation, un polymère synthétique coûteux est ajouté dans le puits d'alimentation, situé dans le haut des décanteurs. Les flocons formés par le polymère et les impuretés sont très fragiles en solution. En effet, s'ils subissent une contrainte de cisaillement supérieure à une valeur critique, ils se brisent et le rendement du procédé de décantation est diminué.

Le but de ce projet de maîtrise est de développer une méthodologie expérimentale pour mesurer la vitesse de la liqueur Bayer dans les puits d'alimentation. Présentement, aucun appareil n'est disponible à cette fin. L'environnement industriel des puits d'alimentation est très difficile: la température de la solution approche les 100 °C et la concentration de NaOH peut atteindre 250 g/L.

La mesure de ces vitesses est essentielle pour améliorer les techniques d'opération ainsi que dans le développement de la géométrie des équipements de floculation qui ont pour but d'augmenter le rendement du processus de décantation.

Dans le cadre de la maîtrise en ingénierie, une cellule électrolytique a été utilisée comme débitmètre. L'amplitude du courant produit par cette cellule dépend principalement de cinq paramètres : soient la vitesse de l'écoulement, la température, la concentration de NaOH ($[NaOH]$), la causticité et le rapport alumine-*caustique*. Il a été observé que la vitesse, la $[NaOH]$ et la température sont les paramètres contribuant le plus à l'amplitude du courant produit. La vitesse entraîne une augmentation de l'ordre de 60% entre la valeur du courant mesurée à la vitesse nulle et celle à la vitesse maximale. La reproductibilité de la méthode électrochimique développée a été vérifiée en reproduisant 10 fois le même essai. La méthode électrochimique développée dans ce projet donne un écart-type de $\pm 2\text{cm/s}$. Pour des vitesses moyennes, cela représente une incertitude de l'ordre de 10%.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	ii
Sommaire	iii
Table des matières	v
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xiv
Nomenclature	xv
 CHAPITRE 1	 1
Introduction	1
1.1- Le projet	1
1.2- Problématique	4
1.2.1- Description du milieu	4
1.2.2- Appareils déjà existant sur le marché	5
 CHAPITRE 2	 6
Le procédé Bayer	6
2.1- Bauxite	6
2.2- Procédé Bayer	7
2.2.1- Broyage de la bauxite	7
2.2.2- Mélange	8
2.2.3- Digestion	9
2.2.4- Séparation solide-liquide	11
2.2.5- Traitement des boues rouges	12
2.2.6- Filtration	12

2.2.7- Précipitation et séparation de l'hydrate d'aluminium	13
2.2.8- Calcination et traitement du produit	15
2.3- Propriétés physiques de la liqueur Bayer	16
2.3.1- Densité	16
2.3.2- Viscosité	17
2.3.3- Conductivité électrique	19
 CHAPITRE 3	 21
Électrochimie de base	21
3.1- Introduction	21
3.2- Solution ionique	22
3.2.1- Principe d'électroneutralité	22
3.2.2- Force ionique	23
3.2.3- Concept d'activité chimique	23
3.2.4- Solutions à force ionique élevée	24
3.3- Électrodes	25
3.3.1- Potentiel standard d'électrode	25
3.3.2- Équation de Nernst	28
3.4- Réactions à l'électrode	29
3.4.1- Réactions chimiques hétérogènes	29
3.4.2- Lois de Faraday	30
3.5- Polarisation	32
3.5.1- Polarisation ohmique	33
3.5.2- Polarisation d'activation	34
3.5.3- Polarisation de concentration	36
 CHAPITRE 4	 38
Transport en solution	38
4.1- Notion de flux	38
4.2- Migration	39
4.3- Diffusion	39
4.4- Convection	40
4.4- Modèle de Nernst	42
4.5- Théorie de la couche mince	43
4.6- Le coefficient de transfert de masse	45

CHAPITRE 5.....	48
Écoulement visqueux laminaire autour d'un cylindre	48
5.1- Couche limite laminaire	48
5.1.1- Équation de continuité.....	48
5.1.2- Équations de Navier-Stokes	49
5.1.3- Équations de Navier-Stokes adimensionnelles.....	49
5.1.4- Équations de la couche limite laminaire.....	50
5.2- Écoulement laminaire autour d'un cylindre par la théorie potentielle	55
5.3- Comparaison de l'écoulement idéal avec les résultats expérimentaux	57
CHAPITRE 6.....	59
La méthode électrochimique classique.....	59
6.1- Introduction	59
6.2- Réaction contrôlée par le transfert de masse	60
6.3- Application à la mesure du transfert de masse	64
6.4- Application à la mesure de vitesse	66
CHAPITRE 7.....	70
Méthodologie expérimentale	70
7.1- Principe du débitmètre électrochimique.....	70
7.2- Choix des électrodes et réactions aux électrodes	73
7.3- Détermination du voltage d'opération.....	74
7.4- Configuration et dimension des électrodes.....	76
7.5- Temps de réponse des électrodes	78
7.6- Courbes d'étalonnage du débitmètre électrochimique	80
7.7- Protocole expérimental pour l'étalonnage d'une série (20 courbes).....	82
7.8- Essais en usine.....	84
CHAPITRE 8.....	86
Résultats et discussion	86
8.1- Courbes d'étalonnage du courant en fonction de la vitesse du fluide	86
8.1.1- Courbes caractéristiques pour des [NaOH] de 50 et 100 g/L.....	89
8.1.2- Courbes caractéristiques pour des [NaOH] de 150 et 250 g/L.....	90

8.1.3- Hypothèses sur l'augmentation du courant en fonction de la vitesse.....	92
8.1.4- Différences entre les courbes caractéristiques pour le paramètre vitesse.....	93
8.2- Influence de la température	96
8.3- Influence de la concentration de NaOH	103
8.4- Influence de la causticité et du rapport A/C	105
8.5- Reproductibilité et incertitude de la méthode électrochimique	108
8.5.1- Incertitude sur le courant	108
8.5.2- Incertitude sur la vitesse moyenne	109
8.6- Comparaison des courbes obtenues avec la littérature	110
8.6.1- Analyse de la variance pour une courbe moyenne	116
8.7- Campagne de mesures en usine.....	118
8.7.1- Méthode expérimentale proposée pour les campagnes de mesures en usine ...	119
8.7.2- Incertitude d'interpolation lors des campagnes de mesures en usine.....	121
8.7.3- Incertitude totale reliée au prototype.....	122
8.7.4- Résultats de la campagne de mesures du 27 janvier 2003.....	122
 Conclusion	 127
 Bibliographie	 130
 Annexe A	 135

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Le procédé Bayer.....	1
Figure 2.1 Schéma typique d'une unité de broyage.....	8
Figure 2.2 Schéma de l'étape de digestion	9
Figure 2.3 Décantation des solides insolubles	11
Figure 2.4 Étapes de filtration.....	13
Figure 2.5 Schéma détaillé de l'étape de précipitation.....	14
Figure 2.6 Viscosité vs température à 100 g/L de NaOH [18]	17
Figure 2.7 Viscosité vs température à 250 g/L de NaOH [18]	18
Figure 2.8 Viscosité vs [NaOH] à 50°C [18].....	19
Figure 3.1 Cellule électrochimique aux conditions standard.....	26
Figure 3.2 Graphe du courant vs potentiel.....	35
Figure 4.1 Couche limite hydrodynamique	44
Figure 5.1 Écoulement sur une plaque plane.....	51
Figure 5.2 Repère de coordonnées polaires pour l'écoulement.....	55
Figure 5.3 Lignes de courant tracées d'après (5.22).....	57

Figure 5.4 Représentation de l'écoulement autour d'un cylindre.....	58
Figure 6.1 Courant limite entre 0 et -600 mV	60
Figure 6.2 Effet de la vitesse sur le courant limite	64
Figure 6.3 Différentes sondes pour mesurer la vitesse d'écoulement	67
Figure 6.4 Courbe typique d'étalonnage obtenue par Mizushina <i>et al.</i> [1]	69
Figure 7.1 Répartition du potentiel appliqué en fonction	71
Figure 7.2 Courant mesuré en fonction du voltage appliqué pour différentes concentrations de NaOH	75
Figure 7.3 Cellule électrochimique utilisée en laboratoire	77
Figure 7.4 Courant mesuré en fonction du temps dans des solutions immobiles	79
Figure 7.5 Montage expérimental servant à l'étalonnage.....	82
Figure 7.6 Prototype servant aux mesures en usine.....	85
Figure 8.1 Courbe typique du courant vs vitesse	87
Figure 8.2 Courbe typique du courant vs vitesse à [NaOH] = 10 g/L	88
Figure 8.3 Courbe vitesse vs courant à [NaOH] = 100 g/L	89
Figure 8.4 Courbe vitesse vs courant à [NaOH] = 50 g/L	90
Figure 8.5 Courant vs vitesse à [NaOH] = 150 g/L	91
Figure 8.6 Courant vs vitesse à [NaOH] = 250 g/L	91
Figure 8.7 Énergie de Gibbs vs la température [15]	98

Figure 8.8 Conductivité électrique vs la température	99
Figure 8.9 Courant vs la température à des vitesses données	100
Figure 8.10 Répartition du potentiel appliqué en fonction de la température	103
Figure 8.11 Courant vs la [NaOH] à des vitesses données	104
Figure 8.12 Courant vs la causticité à des vitesses données	106
Figure 8.13 Courant vs le rapport A/C à des vitesses données	107
Figure 8.14 Reproductibilité de la méthode électrochimique.....	108
Figure 8.15 Vitesse résultante perçue par l'électrode.....	112
Figure 8.16 Corrélation linéaire de la figure 8.4 suivant l'équation (8.10)	113
Figure 8.17 Corrélation linéaire de la figure 8.3 suivant l'équation (8.10)	113
Figure 8.18 Corrélation linéaire de la figure 8.5 suivant l'équation (8.10)	114
Figure 8.19 Corrélation linéaire de la figure 8.6 suivant l'équation (8.10)	114
Figure 8.20 Première étape pour l'analyse de la variance	116
Figure 8.21 Deuxième étape pour l'analyse de la variance	117
Figure 8.22 Facteur correctif vs température pour différentes [NaOH]	120
Figure 8.23 Puits d'alimentation vu de haut.....	123
Figure 8.24 Puits d'alimentation vu de côté	124
Figure A.1 Courant vs vitesse à [NaOH] = 250g/L, A/C = 0.60 et causticité = 70%.....	135
Figure A.2 Courant vs vitesse à [NaOH] = 150g/L, A/C = 0.60 et causticité = 70%.....	135
Figure A.3 Courant vs vitesse à [NaOH] = 100g/L, A/C = 0.60 et causticité = 70%.....	136
Figure A.4 Courant vs vitesse à [NaOH] = 50g/L, A/C = 0.60 et causticité = 70%.....	136

Figure A.5 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 80%.....	137
Figure A.6 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 80%.....	137
Figure A.7 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 80%.....	138
Figure A.8 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 80%.....	138
Figure A.9 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 90%.....	139
Figure A.10 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 90%.....	139
Figure A.11 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 90%.....	140
Figure A.12 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 90%.....	140
Figure A.13 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 70%.....	141
Figure A.14 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%.....	141
Figure A.15 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 70%.....	142
Figure A.16 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 70%.....	142
Figure A.17 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%.....	143
Figure A.18 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%.....	143
Figure A.19 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%.....	144
Figure A.20 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%.....	144
Figure A.21 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 90%.....	145
Figure A.22 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 90%.....	145
Figure A.23 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 90%.....	146
Figure A.24 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 90%.....	146
Figure A.25 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 70%.....	147
Figure A.26 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 70%.....	147

Figure A.27 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 70%.....	148
Figure A.28 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 70%.....	148
Figure A.29 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 80%.....	149
Figure A.30 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 80%.....	149
Figure A.31 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 80%.....	150
Figure A.32 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 80%.....	150
Figure A.33 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 90%.....	151
Figure A.34 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 90%.....	151
Figure A.35 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 90%.....	152
Figure A.36 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 90%.....	152

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Principaux constituants de la bauxite.....	7
Tableau 4.1 Nombres adimensionnels servant aux corrélations fluide-solide.....	47
Tableau 8.1 Nombre de Reynolds vs vitesse à [NaOH] = 100 g/L et 250 g/L pour T = 25°C et 95°C	95
Tableau 8.2 Rapport I/σ en fonction la température pour différentes vitesses	101
Tableau 8.3 Valeurs de α , β et R^2 pour les 4 figures précédentes	115
Tableau 8.4 Analyse de la liqueur de EB1.....	123
Tableau 8.5 Données expérimentales mesurées lors de la campagne.....	125
Tableau 8.6 Résultats expérimentaux obtenus lors de la campagne.....	126

NOMENCLATURE

Lettres italiques

a	Activité	-
\tilde{a}_e	Activité électrochimique	-
A	Aire	m^2
c	Concentration	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
d	Diamètre de l'électrode	m
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
E	Potentiel d'électrode	V
\vec{E}	Champ électrique	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$
F	Constante de Faraday	$96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
F	Force	N
G	Énergie libre de Gibbs	J
H	Enthalpie	J
i	Densité de courant électrique	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
I	Courant électrique	A
\vec{j}	Densité de flux de matière	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
\vec{J}	Flux total de matière	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
k	Vitesse de réaction	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
k	Coefficient de transfert de masse	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
K	Constante d'équilibre	-
k_B	Constante de Boltzmann	$1.3807\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
L	Longueur	m
m	Masse	kg

M	Masse molaire	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
n	Nombre d'électrons transférés	-
N	Nombre de moles	mol
p	Pression	kPa
P	Quantité de mouvement	$\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Q	Charge électrique	C
r	Rayon	m
R	Constante universelle des gaz	$8.3144 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
R	Résistance électrique	Ω
S	Entropie	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
t	Temps	s
T	Température	K
u	Mobilité	$\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
u	Vitesse moyenne	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
w	Travail ou énergie	J
z	Nombre de charge	-

Lettres grecques

α	Facteur de symétrie	-
χ	Facteur de correction	-
δ	Épaisseur de la couche de diffusion	m
ε	Permittivité	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$
ϕ	Potentiel électrique	V
γ	Coefficient d'activité	-
η	Surpotentiel	V
κ	Conductivité électrique	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
μ	Force ionique	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

μ	Viscosité dynamique	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
θ	Angle	°
ρ	Densité volumétrique de charge	$\text{C}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ	Masse volumique	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
σ	Conductivité électrique	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
ν	Viscosité cinématique	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
ψ	Fonction de courant	-

Lettres indicielles

s	À l'interface	-
b	Corps de la solution	-

Nombres adimensionnels

Re	Nombre de Reynolds	$\frac{\rho u L}{\mu}$
Sc	Nombre de Schmidt	$\frac{\nu}{D}$
Sh	Nombre de Sherwood	$\frac{kL}{D}$

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1- Le projet

L'alumine utilisée dans la fabrication de l'aluminium est extraite de la bauxite par le procédé Bayer. La première étape de ce procédé est le broyage de la bauxite. La deuxième étape est l'addition de la bauxite broyée à la liqueur Bayer usée à laquelle est ajoutée de l'hydroxyde de sodium, car l'alumine contenue dans la bauxite est soluble dans une solution aqueuse de NaOH.

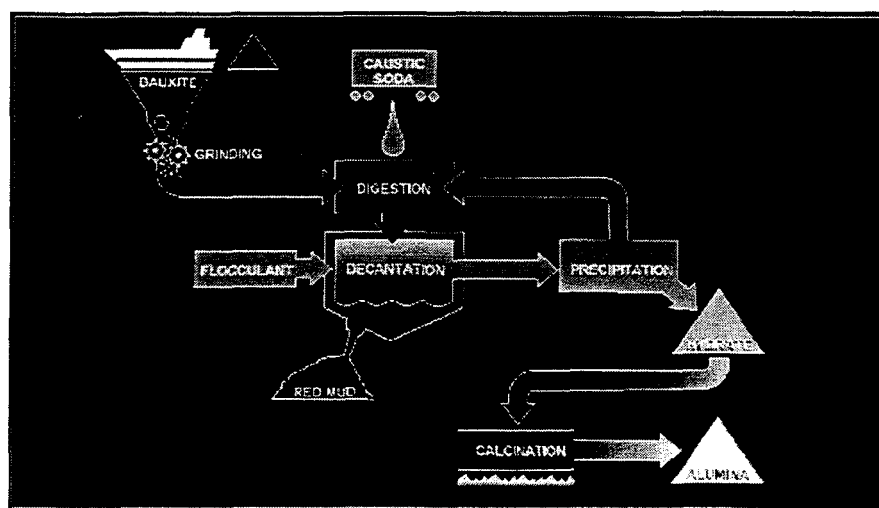
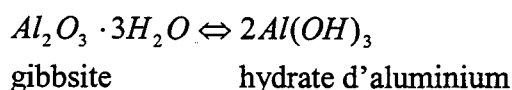


Figure 1.1 Le procédé Bayer

Le produit de cette extraction est appelé pulpe d'extraction. Comme la bauxite est constituée de différents matériaux, tels des composés organiques, des oxydes de fer, du sable, etc., ces derniers doivent être éliminés de la pulpe d'extraction pour produire de l'alumine la plus pure possible. Une manière simple d'éliminer ces impuretés est la décantation par gravité qui se fait au moyen d'un décanteur. À la sur-verse du décanteur, la liqueur surnageante contenant l'aluminate de sodium est recueillie tandis qu'à la sous-verse, les impuretés sont rejetées sous forme d'une «boue rouge» épaisse que l'on empile dans des sites créés à cette fin. La liqueur décantée est ensuite filtrée pour l'en débarrasser de ses impuretés. Ensuite, l'alumine dissoute dans la liqueur mère doit être précipitée. La précipitation produit l'hydrate d'aluminium qui est aussi connu sous le nom de gibbsite.



Finalement, l'alumine hydratée est calcinée pour éliminer la ou les molécule(s) d'eau, produisant, du trioxyde de bialuminium, Al_2O_3 , communément appelé alumine.

Une étape critique dans ce procédé est l'élimination par décantation des résidus solides de la pulpe d'extraction qui contient l'alumine en solution. La décantation s'effectue en ajoutant des solutions polymériques qui ont pour fonction d'agglomérer les particules solides sous la forme de flocons et ainsi, d'augmenter la vitesse de sédimentation. Le floculant est injecté à la pulpe d'extraction au niveau du puits d'alimentation, situé dans le haut des décanteurs. Plusieurs facteurs affectent la

floculation, tels que la géométrie des équipements, le type de polymère, la source de bauxite et les conditions d'opération.

La principale problématique dans la conception d'équipements de floculation est la fragilité des flocons formés. Lorsque les contraintes de cisaillement présentes dans l'écoulement sont excessives, les flocons formés se brisent, diminuant l'efficacité de la décantation. La vitesse du fluide dans le puits d'alimentation est l'un des facteurs qui contrôle le niveau de cisaillement dans les puits d'alimentation.

Une floculation efficace dans les puits d'alimentation permet de réduire la consommation de flocculants synthétiques coûteux. Toute augmentation de la concentration de matières solides (% solides) à la sortie des décanteurs est aussi garant d'une saine disposition des résidus de boue rouge, aussi bien en terme de gestion routinière des sites d'empilement que de longévité accrue de ces sites (un empilement plus compact nécessite donc un volume de disposition plus restreint). De plus, une compaction et un lavage efficaces garantissent des pertes minimales de caustique et d'alumine aux lacs de boue. Une connaissance de ces vitesses est essentielle pour apporter des modifications aux équipements de floculation afin d'atteindre un rendement maximal du procédé de floculation.

Devant la diminution de la qualité de la bauxite (moins d'alumine disponible et plus de boue à disposer) et l'augmentation de production des usines d'alumine (plus de bauxite

de moindre qualité à traiter avec plus de boue à disposer), ces deux éléments (le contrôle des pertes d'hydroxyde de sodium et un empilement plus efficace) deviennent des défis de taille que toute amélioration du procédé Bayer permet de relever.

Dans le cadre de la maîtrise en ingénierie, ce projet vise à développer un appareil de mesure de vitesses de la liqueur Bayer dans les puits d'alimentation par une méthode électrochimique. En effet, le transfert de masse à l'électrode est augmenté lorsque la vitesse de l'écoulement autour de l'électrode est augmentée. Ainsi, le courant produit par la cellule électrolytique croît avec la vitesse de l'écoulement. Par une simple lecture d'un courant, une vitesse d'écoulement pourra être obtenue. La difficulté majeure de cette méthode est que le courant produit par la pile électrochimique n'est pas seulement fonction de la vitesse, mais aussi de la température et de la composition de la liqueur Bayer. Le comportement de la cellule électrolytique en fonction de tous ces paramètres doit donc être établi. Enfin, l'appareil doit être portable, robuste, résistant à l'hydroxyde de sodium jusqu'aux températures approchant les 100 °C.

1.2- Problématique

1.2.1- Description du milieu

L'endroit où se produit la floculation est le puits d'alimentation. Le floculant synthétique est injecté à la pulpe d'extraction pour augmenter l'agglomération des particules solides dans cette partie supérieure du décanteur. La température, dépendamment

du décanteur, peut varier entre 20 et 140 °C. Les vitesses de l'écoulement diphasique (liquide-solide) sont comprises entre 5 et 60 cm/s. La présence de diélectriques (impuretés) ainsi que de composés organiques rendent le fluide opaque. De plus, la concentration d'hydroxyde de sodium varie de 20 à 250 g/L.

1.2.2- Appareils déjà existant sur le marché

Présentement, de nombreux appareils sont disponibles pour mesurer la vitesse d'un écoulement interne comme par exemple : le débitmètre électromagnétique, le débitmètre Coriolis, le débitmètre ultrasonique, le débitmètre à effet Doppler, le débitmètre à différence de pression, et le débitmètre mécanique. Aucun de ces appareils ne peut être retenu, car tous ces débitmètres mesurent des écoulements confinés dans un conduit. De plus, lors de travaux préliminaires, une méthode mécanique (turbine) et des méthodes électromagnétiques (effet Hall et Faraday) ont été étudiées en laboratoire et en usine pilote sans donner les résultats escomptés. La méthode mécanique ne mesurait pas les écoulements à faible vitesse tandis que les méthodes électromagnétiques ne donnaient pas des résultats reproductibles. Un débitmètre électrochimique a alors été développé et étalonné pour mesurer la vitesse de la liqueur Bayer dans les puits d'alimentation.

CHAPITRE 2

LE PROCÉDÉ BAYER

Les principales étapes du procédé Bayer ont été énumérées et décrites brièvement au chapitre 1. Dans ce chapitre, les étapes du procédé seront décrites plus en profondeur. En seconde partie, les valeurs de densité et de viscosité pour la liqueur Bayer seront présentées.

L'aluminium est le métal le plus abondant sur terre. Évidemment, on le retrouve dans son état naturel sous la forme d'un oxyde (Al_2O_3) présent dans plusieurs minerais. La bauxite, qui contient une forte concentration d'alumine, est le minerai le plus rentable à exploiter industriellement.

2.1- Bauxite

L'alumine existe dans la bauxite sous deux formes : une monohydratée et l'autre trihydratée. L'alumine trihydratée est beaucoup plus facile à extraire que la monohydratée, donc beaucoup plus rentable. On peut extraire la forme monohydratée, mais il faut que les équipements soient adaptés pour des températures et des pressions plus élevées. En général, la concentration de trihydrate est de l'ordre de 45 %. La fraction restante est constituée de toute la gamme des impuretés présente dans la bauxite. Les principales impuretés sont le fer, la silice et le titane. C'est l'hématite (Fe_2O_3) qui est responsable de la couleur rouge de

la bauxite. Le fer apparaît aussi sous une autre forme, goethite d'alumine ($(\text{FeAl})_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) qui est jaune. La silice se présente sous forme de quartz (SiO_2) et d'argile ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le quartz ne réagit pas avec le caustique tandis que l'argile réagit pour former un composé solide qui sera éliminé avec la boue rouge. Le tableau 2.1 donne les principaux constituants de la bauxite.

Pourcentage	Constituant	Forme
53.4	Al_2O_3 (disponible)	Trihydrate
30.0	H_2O	
5.6	Fe_2O_3	Goethite, hematite
3.6	Al_2O_3 (non disponible)	Monohydrate
2.8	TiO_2	
2.5	SiO_2 (réactive)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Total: 97.9		

Tableau 2.1 Principaux constituants de la bauxite

2.2- Procédé Bayer

2.2.1- Broyage de la bauxite

Le broyage a pour but de faciliter la mise en solution de l'alumine contenue dans la bauxite. Le minerai est broyé et tamisé. Les grosses particules sont recirculées. La figure 2.1 montre un schéma d'une unité de broyage. Un broyage trop gros signifie que l'alumine

dans la bauxite ne sera pas toute extraite. Par contre, un broyage trop fin signifie que trop d'énergie a été dépensée, augmentant les coûts du procédé.

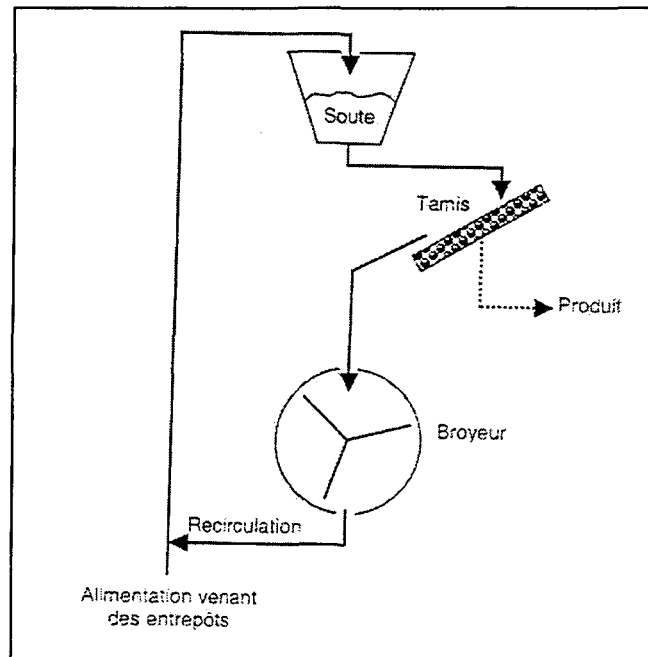


Figure 2.1 Schéma typique d'une unité de broyage

2.2.2- Mélange

Avant de pénétrer dans les autoclaves, de la chaux est ajoutée à la bauxite broyée. Ce mélange est obtenu en versant de la chaux et de la bauxite dans une tour contenant de la liqueur usée arrivant des décanteurs de l'étape de séparation solide-liquide blanc. Cette liqueur est mélangée à la bauxite broyée pour produire une pulpe de bauxite contenant environ 50 % de solides. À la sortie de cette tour, le mélange est à 85°C. L'addition de chaux à la bauxite est bénéfique pour deux raisons. La première est de favoriser la

précipitation du phosphate extrait de la bauxite. La deuxième est de prévenir ou diminuer le taux de précipitation de l'hydrate d'alumine durant la séparation solide-liquide.

2.2.3- Digestion

Elle est une étape critique du procédé Bayer. En effet, le rôle de la digestion est de solubiliser l'alumine contenue dans la bauxite dans une solution de caustique. Le mélange contenant la bauxite broyée est amené dans les autoclaves à 85°C. Les 90% restant de la liqueur Bayer usée est elle aussi injectée dans les autoclaves en ayant été préchauffée auparavant à 154°C par de la vapeur vive via un échangeur de chaleur. La pression dans les autoclaves est maintenue à 310 kPa et la température de la suspension à 143°C.

La figure ci-dessous représente le schéma de digestion.

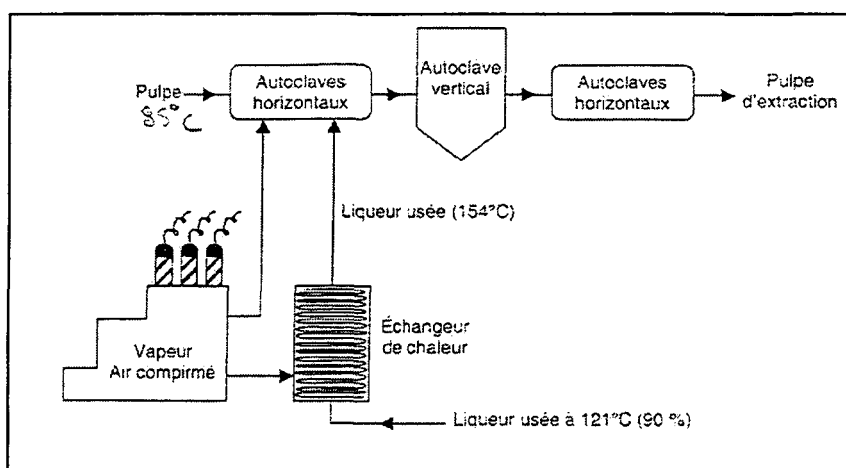
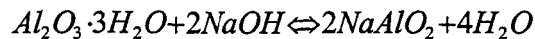


Figure 2.2 Schéma de l'étape de digestion

Les deux principales réactions chimiques rencontrées lors de la digestion sont :

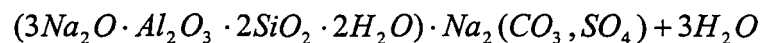
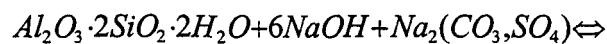
- L'alumine présente dans la bauxite sous la forme de tri-hydrate d'alumine est dissoute dans la liqueur :

Tri-hydrate d'alumine + Caustique \Leftrightarrow Aluminate de sodium + Eau (en solution)



- L'argile présent dans la bauxite sous forme de kaolinite est d'abord dissout puis reprécipité dans la liqueur pour former le produit de désilication (sodalite) :

Kaolinite + Caustique + Soda \Leftrightarrow Sodalite (solide) + Eau



La proportion de la silice (SiO₂) présente dans la bauxite qui réagit avec le caustique est appelée «silice réactive». La sodalite solide formée par l'attaque de l'argile avec le caustique est rejetée dans la boue lors de la séparation solide-liquide. Cela implique qu'une quantité de caustique est perdue pendant le procédé. Les experts estiment à une tonne de caustique perdue par tonne de silice réactive présente dans la bauxite. Les coûts de production augmentent donc avec l'augmentation du contenu de silice réactive dans la bauxite. Pour obtenir une bonne désilication, la durée de digestion doit être de l'ordre de 1 heure. Le produit de la digestion est nommé pulpe d'extraction.

2.2.4- Séparation solide-liquide

Avant d'être amené au décanteur, la pulpe d'extraction doit passer par 3 détendeurs qui abaissent la pression de la pulpe à 140 kPa, 70kPa et 7kPa. Cette détente produit une vapeur qui est réutilisée pour réchauffer la liqueur usée. Par la suite, la pulpe d'extraction est dirigée vers les décanteurs pour extraire les impuretés insolubles, soient Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, etc. Tout comme la digestion, la séparation solide-liquide est une étape critique du procédé Bayer.

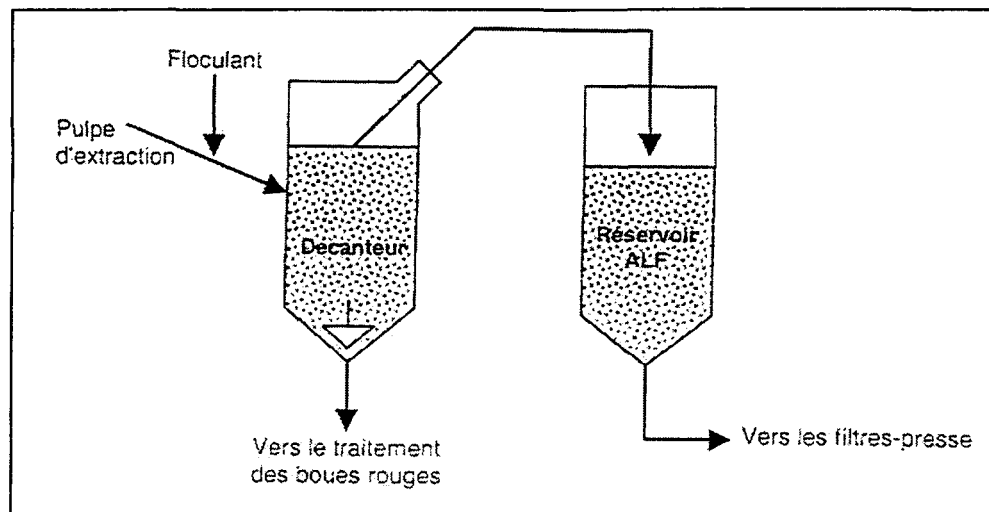


Figure 2.3 Décantation des solides insolubles

Un flocculant synthétique est injecté à la pulpe d'extraction pour faciliter l'agglomération des particules solide et ainsi, augmenter la vitesse de décantation. La principale problématique dans le procédé de floculation est la fragilité des flocons formés. En effet, les flocons formés se brisent lorsqu'ils subissent une contrainte de cisaillement au-dessus d'une valeur critique. Cela engendre une diminution de rendement pour l'étape de

décantation. Le sédiment est dirigée vers le site de traitement des boues rouges. Le surnageant, qui contient le NaAlO_2 en solution est dirigée dans le réservoir d'alimentation des filtres.

2.2.5- Traitement des boues rouges

Les boues rouges sont constituées de la partie de la bauxite qui n'a pas été dissoute. Leur composition dépend évidemment de la source de la bauxite. Les boues rouges sont d'abord lavées et épaissies avec des flocculants afin de récupérer les constituants chimiques solubles.

2.2.6- Filtration

À la surverse des décanteurs, du lait de chaux est ajouté pour agir comme aide filtrant. La filtration s'effectue sous une pression de 400 kPa. À la sortie des filtres, la solution à une température de 107°C et est appelée liqueur mère. Les impuretés accumulées sur le filtre sont dirigées vers le site de traitement des boues rouges.

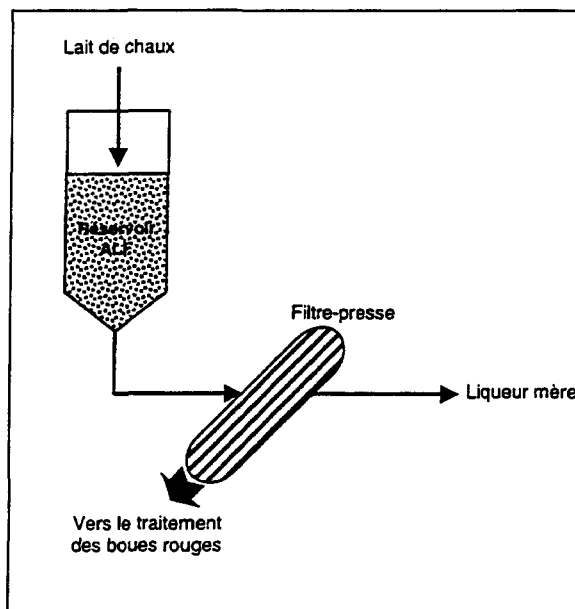


Figure 2.4 Étapes de filtration

2.2.7- Précipitation et séparation de l'hydrate d'aluminium

La liqueur mère est d'abord refroidie à une température comprise entre 47°C et 62°C dans un détendeur qui récupère la vapeur pour réchauffer la liqueur usée retournant vers les autoclaves. La liqueur mère est ensuite entreposée dans des réservoirs où s'amorce la précipitation par l'ajout de particules d'hydrates récupérées en aval et ayant une taille insuffisante pour être dirigées vers la calcination. Il y a 3 types de précipitateurs qui alimentent chacun un classificateur.

- Le précipitateur spécial reçoit les plus petites amorces provenant du décanteur à plateaux. La suspension est dirigée vers le classificateur spécial. La sousverse de ce dernier contient les amorces de taille moyenne. La surverse contient les plus fines amorces qui sont dirigées vers le décanteur à plateaux.

- Le précipitateur primaire reçoit la liqueur mère et les amorces moyennes proviennent du classificateur spécial. La sousverse du classificateur primaire contient les grosses amorces tandis que la surverse contient les plus petites amorces qui sont dirigées vers le décanteur à plateaux.
- Le précipitateur secondaire reçoit la liqueur mère et les grosses amorces provenant du classificateur primaire. La surverse du classificateur secondaire contient de grosses amorces qui sont dirigées vers le classificateur primaire. La sousverse contient les particules d'hydrate suffisamment grosses pour être classées en tant que produit.

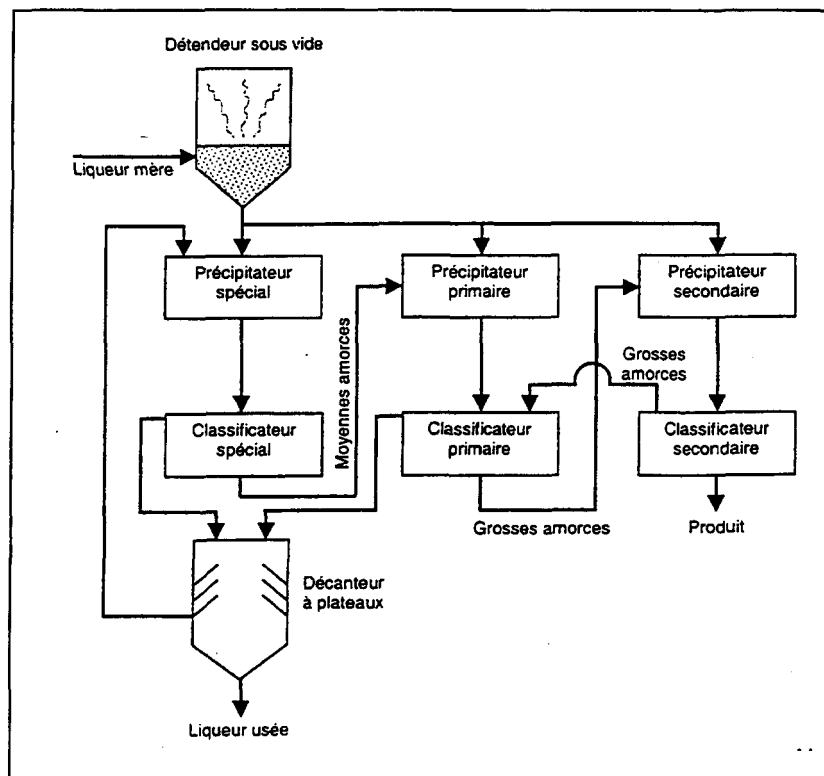
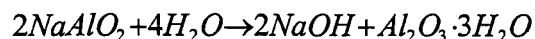


Figure 2.5 Schéma détaillé de l'étape de précipitation

La réaction de précipitation est :



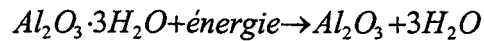
Lors de la précipitation, la solution est lentement agitée de manière à uniformiser les sites de germination dans le liquide. La réaction de précipitation nécessite entre 20 et 80 heures. Le décanteur à plateaux est un réservoir de longue durée permettant la séparation des plus fines particules d'hydrate. Le temps de décantation des particules submicroniques prend plusieurs jours. La succession de plateaux est utilisée pour minimiser la distance, donc le temps de décantation. La surverse des plateaux est de la liqueur usée que l'on recycle.

2.2.8- Calcination et traitement du produit

Le traitement du produit comprend 6 étapes :

1. Lavage de l'hydrate pour diminuer la concentration de la soude caustique transportant le trihydrate d'aluminium.
2. Décantation pour récupérer l'hydrate solide.
3. L'hydrate est déposée sur des filtres pour être lavée à nouveau et afin d'éliminer toute trace de caustique.
4. L'hydrate est séchée à 150°C dans des fours, ce qui élimine l'eau libre. Après le séchage, des cyclones sont utilisées pour séparer les gaz des solides.

5. L'hydrate est transportée dans un four rotatif pour y être calciné entre 1000°C et 1200°C pour éliminer l'eau liée à l'hydrate.



6. L'alumine est refroidie dans des lits fluidisés. L'alumine est finalement transportée dans des silos d'entreposage. Les particules d'alumine ont un diamètre de 20-200 µm.

2.3- Propriétés physiques de la liqueur Bayer

Les propriétés physiques de la liqueur Bayer sont données par Cousineau [18] de la compagnie Alcan. Plusieurs propriétés physiques comme le point d'ébullition, la chaleur spécifique, la densité ou la viscosité sont données par l'auteur. Dans ce projet, la densité et surtout la viscosité sont les deux propriétés physiques importantes.

2.3.1- Densité

Elle est de 1100 kg/m³ pour une concentration de NaOH ([NaOH]) de 100 g/L, 1200 kg/m³ pour une concentration de 150 g/L et de 1300 kg/m³ pour une [NaOH] de 250 g/L. Les valeurs pour des concentrations en-dessous de 100 g/L ne sont pas disponibles.

2.3.2- Viscosité

La viscosité de la liqueur Bayer est fonction de plusieurs paramètres : la température, la $[\text{NaOH}]$, le rapport alumine/caustique (rapport A/C), la causticité et les carbonates organiques. La viscosité dynamique de la liqueur augmente lorsque la $[\text{NaOH}]$ et le rapport A/C augmentent pour une température fixée. Elle diminue lorsque la température et la causticité augmentent pour une concentration de NaOH fixée. Finalement, elle augmente lorsque la concentration de carbonate organique augmente, tous les autres paramètres étant fixés. Aucune donnée n'est disponible pour des concentrations de NaOH en-dessous de 100 g/L. La figure 2.5 représente la viscosité à 100 g/L en fonction de la température.

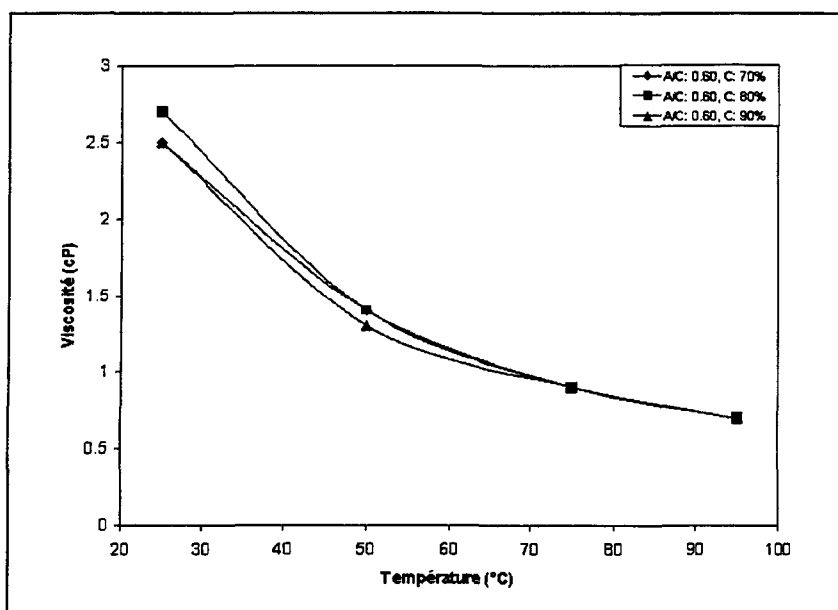


Figure 2.6 Viscosité vs température à 100 g/L de NaOH [18]

La température est le paramètre qui affecte le plus la viscosité de la liqueur Bayer pour une concentration de NaOH donnée. Chaque augmentation de température de 25°C divise en deux la viscosité. Par exemple, pour un ratio A/C de 0.60 et une causticité de 70%, on obtient une viscosité de 2.6 cP à 25°C et de 1.4 cP à 50°C. La figure 2.7 représente la viscosité de la liqueur Bayer à 250 g/L de NaOH.

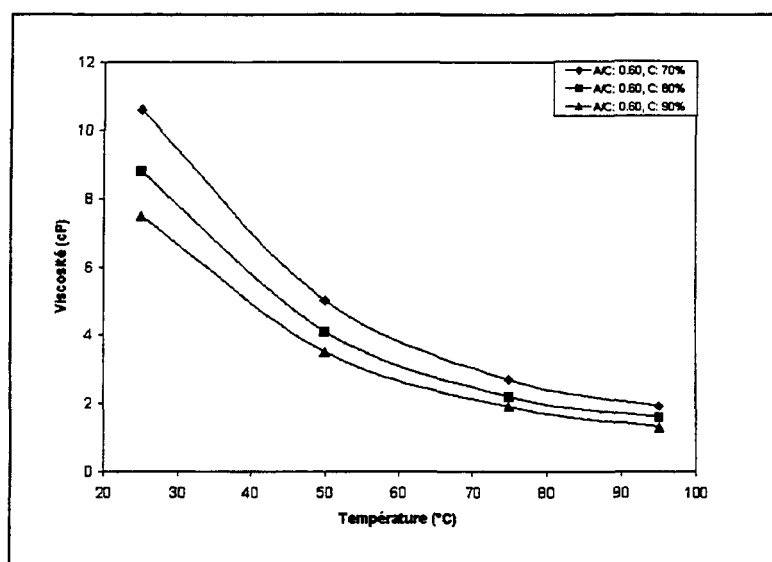


Figure 2.7 Viscosité vs température à 250 g/L de NaOH [18]

Pour un ratio A/C de 0.60 et une causticité de 70%, on obtient une viscosité de 10.6 cP à 25°C et de 5.0 cP à 50°C. La concentration de NaOH est aussi un facteur qui affecte grandement la viscosité de la liqueur Bayer. La figure 2.8 présente la viscosité dynamique de la liqueur Bayer en fonction de la concentration de NaOH.

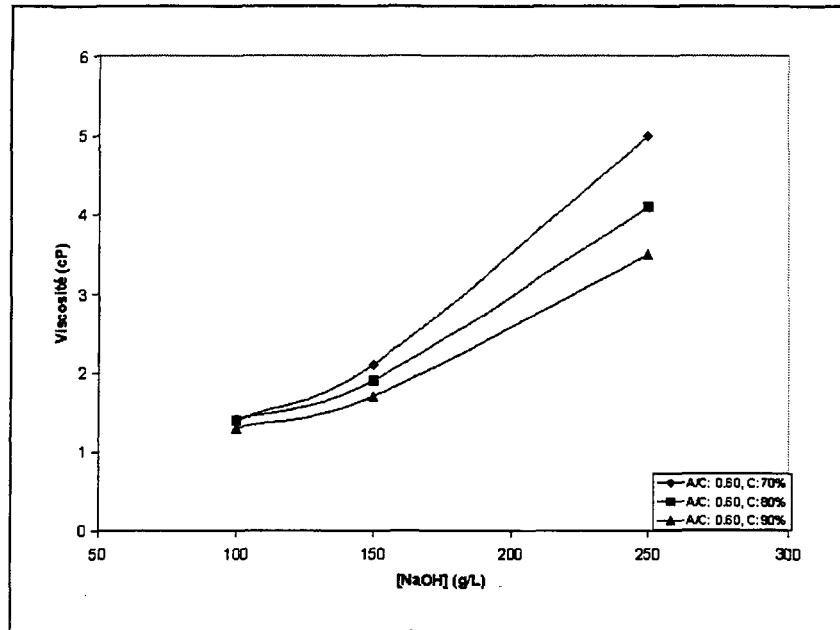


Figure 2.8 Viscosité vs [NaOH] à 50°C [18]

2.3.3- Conductivité électrique

La conductivité électrique d'une solution est un paramètre physique très important qui influence l'amplitude du courant produit par une cellule électrolytique. La conductivité électrique est définie comme la somme des produits de la charge, de la mobilité et de la concentration de chaque ion :

$$\kappa = \sum_i |z_i| \mu_i c_i \quad (2.1)$$

Pour des solutions diluées, les valeurs de mobilité des ions sont connues. Par contre, pour des solutions concentrées comme la liqueur Bayer, aucune valeur n'est disponible. Cela

implique, que pour le moment, la conductivité électrique de la liqueur Bayer est incalculable théoriquement. Il faut la mesurer expérimentalement.

La conductivité électrique de la liqueur Bayer n'a par été mesurée par Cousineau [18] et nous n'avons trouvé aucune valeur disponible dans la littérature. Il est important de mentionner que les valeurs de conductivité électrique ne sont pas d'une nécessité absolue, compte tenu que la méthode électrochimique est étalonnée. Cependant, la tendance de la conductivité électrique en fonction des différents paramètres étudiés dans ce projet est essentielle pour la compréhension du phénomène physique. Nous avons mesuré la conductivité électrique de la liqueur Bayer à l'aide d'un conductivimètre. Les résultats sont présentés à la section 8.2.

CHAPITRE 3

ÉLECTROCHIMIE DE BASE

3.1- Introduction

L'électrochimie peut être définie comme l'étude de la transformation d'énergie chimique en énergie électrique et vice versa. Une cellule électrochimique est composée de deux conducteurs électroniques séparés par un conducteur ionique. Une différence de potentiel, mesurable à l'aide d'un voltmètre, devrait apparaître entre les deux conducteurs électroniques lorsque leur environnement chimique diffère. Ce phénomène est décrit par l'équation de Nernst qui explicite la variation du potentiel d'équilibre E_n lorsque les concentrations des réactifs et des produits diffèrent des conditions standards. En reliant par un fil les deux conducteurs électroniques, un courant traversera la cellule et il sera mesurable à l'aide d'un ampèremètre placé en série dans le circuit (pile galvanique). Par contre, si la réaction globale n'est pas spontanée, il faudra fournir de l'énergie en incorporant dans le circuit une source de tension externe pour engager les réactions d'oxydoréduction (pile électrolytique). La variation de l'énergie libre de Gibbs indique si le processus est spontané à une pression et une température donnée. Les porteurs de charge, électrons pour les conducteurs électroniques et ions pour le conducteur ionique, doivent traverser du conducteur électronique au conducteur ionique et vice-versa. Le transfert de charges électriques entre ces deux milieux se produit par des réactions d'oxydoréduction.

De plus, on appelle anode l'endroit où se produit la réaction d'oxydation et cathode celui où a lieu la réaction de réduction. Le mot électrode désigne l'interface où se produisent les réactions chimiques hétérogènes. Il désigne aussi le conducteur électronique lui-même où est située cette interface.

3.2- Solution ionique

3.2.1- Principe d'électroneutralité

Un électrolyte est défini comme une substance qui, une fois dissoute dans un solvant, produit des ions libres, ce qui permet le passage du courant. Lorsque l'électrolyte se retrouve en solution, il se dissocie en anions et cations et la force électrostatique entre ions de charge opposée est tellement grande qu'il est virtuellement impossible de préparer une solution ayant un débalancement de charges. L'influence de quelques charges en surplus devient négligeable et on pose que la quantité de charges de signes opposés est pratiquement égale dans la solution. Dans cette situation, le principe d'électroneutralité qui se formule comme ceci est vérifié :

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (3.1)$$

où z_i est le nombre de charge de l'ion d'espèce i et c_i , sa concentration.

3.2.2- Force ionique

La force ionique μ est définie comme la moitié de la somme de toutes les concentrations ioniques multipliée par le carré du nombre de charge :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (3.2)$$

La force ionique est la propriété la plus importante pour décrire la mobilité et l'activité d'une espèce en solution. En effet, la force ionique détermine la relation entre la différence de densité de charge et la différence de potentiel pour deux régions données :

$$\frac{\rho_2 - \rho_1}{\phi_2 - \phi_1} \approx -\frac{2F^2}{RT} \mu \quad (3.3)$$

où F la constante de Faraday et R la constante universelle des gaz.

3.2.3- Concept d'activité chimique

Pour des électrolytes faibles, il est possible d'utiliser la concentration ionique directement dans les calculs physico-chimiques. Dans un électrolyte fort, comme la liqueur Bayer, les interactions entre les ions diminuent l'efficacité thermodynamique de ceux-ci. On utilise le concept d'activité à la place de la concentration réelle dans les calculs. La valeur de l'activité diffère de celle de la concentration, mais l'écart diminue lorsque la dilution augmente.

Si a_i représente l'activité et c_i la concentration exprimée en molaire,

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (3.4)$$

où γ_i est un facteur appelé coefficient d'activité qui est généralement inférieur à 1 et ne devient égal à l'unité que si les solutions sont idéalement diluées.

Pour les substances pures (solides, liquides) et les solvants de solution diluée, l'activité est prise comme égale à 1. L'activité chimique en solution peut aussi s'exprimer à l'aide de l'exponentielle :

$$a_i = \exp\left\{\frac{\omega_i}{k_B T}\right\} \quad (3.5)$$

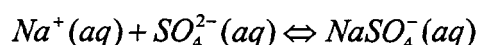
où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Le ω_i représente le travail total pour transférer l'espèce i d'une région de la solution où l'activité serait unitaire vers une autre.

3.2.4- Solutions à force ionique élevée

Dans ce type de solution, les distances inter-ioniques sont très petites, étant donnée la grandeur de la force ionique. Les calculs théoriques des paramètres deviennent très compliqués, et leur mesure expérimentale reste la seule solution possible. En effet, la théorie de *Debye et Hückel* qui permet de calculer les coefficients d'activité d'ions en

solution, n'est plus valide pour les fortes concentrations. Quelques formules ont vu le jour empiriquement, mais aucune n'est assez directe pour être utilisée dans les calculs. Lorsque l'on visualise un graphique du coefficient d'activité en fonction de la force ionique, il se produit pour certaines solutions (*HCl* et *KCl*) une augmentation du coefficient d'activité pour des valeurs élevées de la force ionique. Cela est contradictoire avec la théorie qui prédit que le coefficient d'activité doit diminuer lorsque la force ionique augmente.

De plus, dans les solutions à force ionique élevée, il y a apparition des paire-ioniques; étant donné l'intensité de la force ionique, les cations et anions se lient temporairement et forment une seule entité. Par exemple, dans une solution contenant de fortes concentrations de Na^+ et SO_4^{2-} , la paire-ionique NaSO_4^- se forme par la réaction d'équilibre suivante :



3.3- Électrodes

3.3.1- Potentiel standard d'électrode

Les réactions directement associées à la présence d'un courant électrique qui ont lieu dans une cellule électrochimique sont des réactions d'oxydoréduction qui peuvent être séparées en deux demi-réactions. À l'aide d'un voltmètre, il est possible de connaître la valeur de la force électromotrice totale d'une pile, mais il est impossible de mesurer la contribution individuelle de chaque électrode au potentiel total. Par convention, un

potentiel nul est attribué à la réduction de l'ion d'hydrogène. La pile suivante peut-être utilisée dans les conditions standards pour le potentiel de l'électrode de gauche:

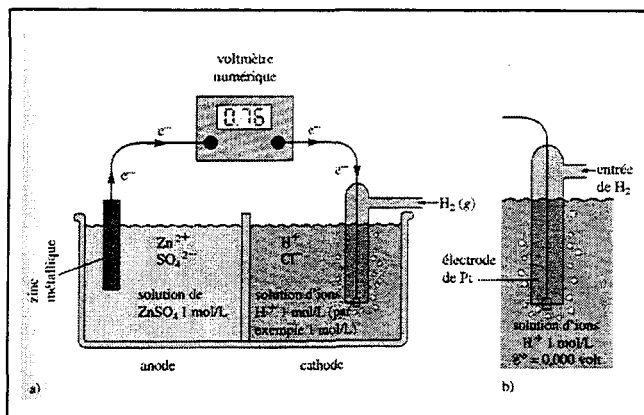
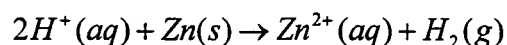
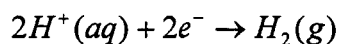
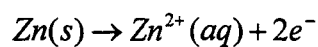


Figure 3.2 Cellule électrochimique aux conditions standard

La pile est décrite par la réaction d'oxydoréduction suivante :



D'où les deux demi-réactions suivantes :



L'oxydation qui a lieu à l'anode de zinc produit des ions Zn^{2+} en solution qui donnent des électrons à l'électrode de zinc métallique. On considère que tous les éléments de la pile sont à leur état standard. Dans le compartiment anodique, la solution contient 1 mol/L d'ions Zn^{2+} . La cathode est une électrode de platine (chimiquement inerte) plongée dans une solution d'ions H^+ 1 mol/L, et sous laquelle barbote de l'hydrogène gazeux à 101,325 kPa. Cette électrode de droite est appelée électrode standard d'hydrogène.

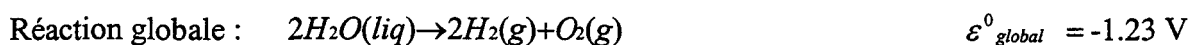
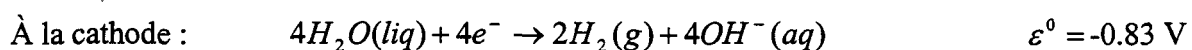
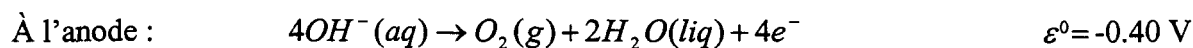
Le potentiel de la pile aux conditions standards est donné par :

$$\epsilon_{pile}^0 = \epsilon_{H^+ \rightarrow H_2}^0 + \epsilon_{Zn \rightarrow Zn^{2+}}^0 = 0.76 \text{ V}$$

Le voltage nul étant attribué à la demi-réaction $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, le 0.76 V est complètement attribué à $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. On peut reprendre cette expérience avec d'autres électrodes de gauche pour trouver une valeur de potentiel standard pour d'autres réactions.

Exemple 3.1: Vérifions numériquement si l'électrolyse de l'eau en milieu basique est un processus spontané :

L'électrolyse de l'eau produit à l'anode de l'oxygène et à la cathode de l'hydrogène.



Le signe négatif au potentiel standard de la réaction globale indique que le processus n'est pas spontané. Rappelons que, pour les potentiels mentionnés ci-dessus, l'activité des ions OH^- est unitaire. En pratique, lorsque l'on plonge dans l'eau pure des électrodes de platine reliées à une source de 6 V, on n'observe pas de bulle; l'eau pure contient en effet si peu d'ions que seul un très faible courant peut circuler à travers la solution. Par contre, lorsqu'on ajoute une petite quantité d'électrolyte, on voit immédiatement apparaître des bulles d'hydrogène et d'oxygène.

3.3.2- Équation de Nernst

L'effet de la concentration sur le potentiel d'une cellule électrochimique à l'équilibre découle directement de son influence sur l'énergie libre. Dans ce cas, la variation de l'énergie libre est donnée par la formule classique :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left\{ \frac{a_R \dots}{a_O^o} \right\} \quad (3.6)$$

où le deuxième terme permet d'évaluer l'influence de la concentration sur ΔG .

Puisque $\Delta G = -nFE_n$, $\Delta G^0 = -nFE^0$ et divisant chaque membre de l'équation par $-nF$, on obtient :

$$E_n = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{a_R^r \dots}{a_O^o \dots} \right\} \quad (3.7)$$

L'équation (3.7) connue sous le nom de «l'équation de Nernst» permet d'exprimer la relation qui existe entre le potentiel d'une cellule électrochimique et les concentrations de ses constituants à l'équilibre.

3.4- Réactions à l'électrode

3.4.1- Réactions chimiques hétérogènes

Les réactions électrochimiques sont des réactions chimiques hétérogènes. C'est-à-dire que la réaction chimique se produit sur une surface comme une électrode. La réaction hétérogène se produit en plusieurs étapes. La première est le transport des réactifs de la solution à l'électrode. La deuxième est la réaction d'oxydoréduction elle-même. Cette étape est accompagnée de produits de réaction comme par exemple, des bulles de gaz aux deux électrodes dans l'électrolyse de l'eau. La troisième étape est l'évacuation de ces produits pour libérer les sites réactionnels. Dans un processus en chaîne, c'est toujours l'étape la plus lente qui régit la réaction globale. Si la réaction chimique est très rapide, la réaction est gouvernée par l'étape 1 ou 3. On parle alors de réaction électrochimique contrôlée par le transfert de masse et obéissant aux lois hydrodynamiques.

3.4.2- Lois de Faraday

Lorsque que l'on trempe dans une solution aqueuse de sel, d'un acide ou d'une base deux électrodes reliées à une source de courant continu de tension suffisamment élevée, la solution est traversée par un courant électrique et, en même temps, diverses réactions chimiques d'oxydoréduction se produisent à la surface des électrodes. Ainsi, une modification du système se produit aux dépends de l'énergie électrique qu'on lui a fournie de l'extérieur.

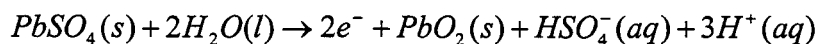
Les réactions qui se produisent à la surface de l'électrode entre les molécules de la solution et les charges électriques de l'électrode sont dites réactions primaires et peuvent s'accompagner de réactions secondaires. Ces réactions chimiques primaires obéissent aux deux lois fondamentales de l'électrolyse découvertes par Faraday, en 1833. Selon la première, la quantité de matière m formée à l'électrode est proportionnelle à la quantité totale d'électricité passée dans la cellule :

$$m = k \int_0^t I dt \quad (3.8)$$

où k est une constante de proportionnalité et I le courant instantané qui circule dans la pile .

La seconde loi de Faraday établit que les masses des différentes substances libérées ou déposées par le passage d'une même quantité d'électricité sont dans le même rapport que leurs équivalents chimiques respectifs.

Par exemple, la réaction suivante se produit à l'anode lors du chargement d'une pile acide/plomb :



Donc, le passage de deux moles d'électrons détruit une mole de sulfate de plomb, détruit deux moles d'eau, crée une mole de dioxyde de plomb, crée une mole d'ion de bisulfate et crée trois moles d'ions d'hydrogène.

Mathématiquement, en dénotant N_i comme la quantité (nombre de moles) de l'espèce i présente et ΔN_i , le changement dans la quantité :

$$\frac{Q}{2F} = -\Delta N_{PbSO_4} = -\frac{\Delta N_{H_2O}}{2} = \Delta N_{PbO_2} = \Delta N_{HSO_4^-} = \frac{\Delta N_{H^+}}{3}$$

L'expression est généralisée en employant la réaction d'oxydation suivante :



D'où :

$$\frac{Q}{nF} = -\Delta N_R = \Delta N_O$$

Finalement, en dérivant :

$$\frac{I}{nF} = -\frac{d}{dt}N_R = \frac{d}{dt}N_0 \quad (3.9)$$

L'équation (3.9) est aussi applicable pour la réduction étant donné que tous les signes sont interchangeables sans affecter la validité de l'équation.

Les lois de Faraday sont des lois expérimentales. Elles se sont toujours avérées rigoureusement exactes, même quand la pratique et la théorie ne semblaient pas en bon accord. Dans une cellule en cours d'électrolyse, la majeure partie du courant est reliée aux réactions chimiques tandis qu'une faible partie peut servir à d'autres fins. La fraction du courant servant aux phénomènes chimiques est appelée courant *faradique*, l'autre étant désigné par courant *non-faradique*.

3.5- Polarisation

Lorsqu'un courant traverse une cellule électrolytique, la tension aux bornes diffère de celle observée en absence de courant [5,6]. Par exemple, dans une solution d'acide sulfurique, on immerge deux électrodes de platine, et on applique une différence de potentiel, en commençant par une tension 0 V que l'on fait monter progressivement, on trouve que, aussi longtemps que la tension appliquée se trouve au-dessous de 1,70 V, il ne passe aucun courant. En réalité, pour toute tension au-dessous de cette valeur, il passe, pendant un temps bref un faible courant qui cesse rapidement. Ce phénomène résulte de l'apparition d'oxygène sur l'anode et d'hydrogène sur la cathode, qui produise une force

contre-électromotrice, et, si la tension appliquée à la cellule se trouve inférieure à 1,70V, la f.c.é.m. créée par la pile oxygène- hydrogène est égale à la tension appliquée après un temps court, ce qui arrête tout passage de courant. Au-dessus de 1,70 V, l'oxygène et l'hydrogène libérésaturent la solution aux voisinages des électrodes et des bulles de gaz apparaissent. Par la suite, les bulles sous l'action de la poussée d'Archimède évacuent tout surplus d'oxygène et d'hydrogène aux voisinages des électrodes et leurs concentrations deviennent constantes, produisant une f.c.é.m. constante qui peut-être dépassée par la tension appliquée. Le potentiel d'équilibre de la pile oxygène-hydrogène est de 1.23 V calculable avec l'équation de Nernst. La différence entre cette valeur théorique et la valeur pratique de 1.70 V qu'il faut atteindre pour générer le courant est appelée tension de polarisation.

Cette polarisation est présente sous 3 formes : la polarisation ohmique, d'activation et de concentration. Chacune contribue à la tension de polarisation :

$$E = E_n + (\eta_{ohm} + \eta_{act} + \eta_{conc}) \quad (3.10)$$

3.5.1- Polarisation ohmique

La tension de polarisation ohmique résulte de la résistance qu'offre la solution au passage du courant. En posant les concentrations uniformes, la loi d'Ohm est vérifiée :

$$\eta_{ohm} = I \cdot R_{solution} \quad (3.11)$$

La résistance peut se calculer à l'aide d'intégrales pour des géométries idéales, par exemple, un prisme rectangulaire ou une sphère. Pour des géométries compliquées, la mesure de cette résistance à l'aide d'appareils devient la seule solution envisageable.

3.5.2- Polarisation d'activation

La polarisation d'activation est reliée aux différents mécanismes réactionnels et aux conditions dans lesquelles les réactions ont lieu. La vitesse à laquelle une réaction chimique peut procéder dépend de l'énergie dont disposent les réactifs et de la barrière de potentiel associée au mécanisme réactionnel particulier. La polarisation d'activation est responsable de la circulation du courant au travers de la cellule électrochimique. De plus, l'énergie des réactifs dépend aussi de la température du milieu réactionnel, cependant l'énergie des électrons dépend aussi du potentiel électrique auquel ils sont soumis. La vitesse des réactions électrochimiques augmente lorsque que la température augmente ainsi que lorsque le voltage appliqué par la source externe augmente. L'équation fondamentale de la polarisation d'activation est donnée pour une électrode par l'équation (3.12) [5]:

$$i = i_n \left[\exp \left\{ (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_{act} \right\} - \exp \left\{ -\alpha \frac{nF}{RT} \eta_{act} \right\} \right] \quad (3.12)$$

où i_n et α sont des constantes.

La figure 3.2 ci-dessous représente la densité de courant, en trait foncé, en fonction du potentiel appliqué à l'électrode. Les deux autres courbes, correspondent aux termes

$$i_{ox} = i_n \left[\exp \left\{ (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_{act} \right\} \right] \quad (3.13)$$

et

$$i_{rd} = -i_n \left[\exp \left\{ -\alpha \frac{nF}{RT} \eta_{act} \right\} \right] \quad (3.14)$$

où l'équation (3.12) est la somme $i_{ox} + i_{rd}$.

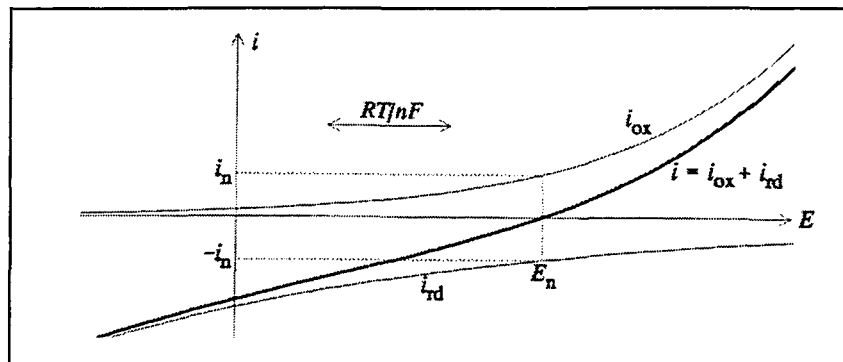


Figure 3.2 Graphe du courant vs potentiel

La densité de courant totale doit être perçue comme la somme de deux courants : la densité du courant d'oxydation i_{ox} (positive) et la densité de courant de réduction i_{rd} (négative). Il est important de mentionner que les phénomènes décrits par les équations (3.13) et (3.14) se produisent simultanément à la même électrode, car la deuxième électrode est une électrode de référence qui ne participe pas aux réactions d'oxydoréduction. Par contre, dans le cas où il y a deux électrodes participantes aux réactions, comme dans ce projet, ces deux réactions se produisent simultanément aux deux électrodes. Lorsque le potentiel appliqué sur la cellule est élevé, par exemple 6V, alors une seule des deux réactions est présente à chaque électrode, soit l'oxydation à l'anode et la réduction à la cathode.

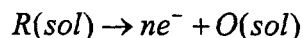
L'équation (3.12) est très difficile à inverser car elle fait intervenir les fonctions trigonométriques hyperboliques. En effet, elle s'inverse seulement lorsque α prend la valeur particulière de $\frac{1}{2}$. Dans ces conditions, on obtient l'équation (3.15) [5]:

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF} \ln \left\{ \frac{i}{2i_n} + \sqrt{1 + \frac{i^2}{4i_n^2}} \right\} \quad (3.15)$$

3.5.3- Polarisation de concentration

Le passage du courant électrique à travers l'interface métal-solution peut engendrer au voisinage de l'électrode un changement de concentration des réactifs ou des produits réactionnels. Ce changement de concentration interfaciale entraîne alors un changement de

la tension réversible de l'électrode. Par exemple, la réaction d'oxydation ci-dessous consomme le réactif R dans le voisinage de l'anode :



Par conséquent, une différence de concentration va apparaître entre le corps de la solution et la surface de l'électrode :

$$c_R^s < c_R^b$$

Inversement, la réaction d'oxydation va générer le produit O qui engendrera aussi une différence de concentration pour cette espèce :

$$c_O^s > c_O^b$$

Ces deux inégalités engendreront la polarisation de concentration. Évidemment, ce type de polarisation dépend du mécanisme de transport qui est utilisé pour éloigner l'espèce O de l'électrode et pour amener l'espèce R à cette même électrode. Les mécanismes de transport feront l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE 4

TRANSPORT EN SOLUTION

4.1- Notion de flux

On nomme densité de flux \vec{j} , le nombre de moles transportées par seconde à travers une section de 1 m^2 :

$$\vec{j}_i = \frac{1}{A} \frac{dN_i}{dt} \vec{e}_A \quad (4.1)$$

où \vec{e}_A est un vecteur unitaire normal à la section A .

Cette quantité peut être reliée à la concentration locale c_i et la vitesse moyenne \vec{v}_i dans la direction de l'écoulement par :

$$\vec{j}_i = \vec{v}_i c_i \quad (4.2)$$

De plus, pour des référentiels cartésiens, l'équation de conservation, sans terme de génération, prend la forme suivante :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_i \quad (4.3)$$

4.2- Migration

Le transfert de masse par migration est en réponse à un gradient de champ électrique. Un ion ayant une charge z_i et une mobilité u_i voyage à une vitesse moyenne de :

$$\vec{v}_i = \frac{z_i}{|z_i|} u_i \vec{E} = - \frac{z_i}{|z_i|} u_i \nabla \phi \quad (4.4)$$

dans un champ de force $-\nabla \phi$.

En prenant l'écoulement selon l'axe des x , et, en accord avec l'équation (4.2), la densité de flux de migration s'exprime :

$$j_i^{mig} = v_i c_i = - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \frac{d\phi}{dx} \quad (4.5)$$

4.3- Diffusion

Les lois sur la diffusion dans les liquides ont été énoncées par Adolf Fick vers 1855. Elles sont basées sur les hypothèses établies par son prédécesseur Joseph Fourier en 1822 sur la conduction de la chaleur. Les lois de Fick sont des équations différentielles décrivant le flux de matière d'une substance et sa concentration en fonction du temps et de la position. La première loi de Fick établit que la densité de flux est proportionnelle au gradient de concentration à n'importe quel temps:

$$\vec{j}_i^{diff} = -D_i \nabla c_i \quad (4.6)$$

où D_i représente la diffusivité moléculaire de l'espèce i .

Le signe négatif provient du fait que lorsque le gradient de concentration est positif, \vec{j}_i doit être négatif et vice versa. La deuxième loi de Fick est obtenue en insérant la première loi (4.6) dans l'équation de continuité (4.3) [7]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i \quad (4.7)$$

Les solutions de ces équations de diffusion sont généralement très complexes. La transformée de Laplace est fréquemment utilisée. Depuis quelques années, la simulation numérique est devenue la voie la plus utile pour résoudre des systèmes complexes électrochimiques car, elle permet la variation de plusieurs paramètres en même temps.

4.4- Convection

La convection est généralement causée par un gradient de pression. Lorsque les vitesses sont grandes, l'apport de la convection au transfert de masse totale est très important dans le corps de la solution comparativement aux deux autres mécanismes de transport. La densité totale de flux de matière est évidemment la somme des trois mécanismes de transport:

$$\vec{j}_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \phi + c_i \vec{v} \quad (4.8)$$

où dans la partie de droite, le premier terme se rapporte à la diffusion, le second à la migration et le dernier à la convection.

Pour des solutions contenant un excès de support électrolytique comme dans la liqueur Bayer, le terme de migration ionique peut être négligé. En insérant l'équation (4.8) dans l'équation (4.3), et en supposant que D_i est invariant selon x , y , et z , on obtient l'équation générale de diffusion convective :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \vec{v} \cdot \nabla c_i \quad (4.9)$$

La solution de cette équation fournit le profil de concentration et donne accès au transfert de masse à l'électrode. L'équation de diffusion convective peut être écrite plus explicitement :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (4.10)$$

4.4- Modèle de Nernst

L'équation de diffusion-convection peut être interprétée par la notion de couche de diffusion introduite par Nernst en 1908. Cette notion suppose que la convection maintient la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle que l'on a au sein de la solution, jusqu'à une distance δ de l'électrode. À l'intérieur de cette couche $0 \leq x \leq \delta$, on admet qu'aucun mouvement de convection ne se produit et que le transfert de masse s'effectue uniquement par diffusion. Par la suite, le problème de convection se ramène à un problème de diffusion dans lequel intervient le paramètre δ qu'il faut déterminer. L'épaisseur de cette couche d'après cette théorie varie entre 10^{-2} cm et 10^{-4} cm. Dans cette couche statique de diffusion, le profil de concentration est approximativement linéaire et proportionnel à la différence de concentration entre le corps de la solution et la surface de l'électrode et la densité de flux de matière est donnée par la première loi de Fick de la diffusion :

$$j = D \frac{(c^b - c^s)}{\delta} \quad (4.11)$$

La théorie de Nernst ne peut relier l'épaisseur de la couche de diffusion à la vitesse de l'écoulement. Par contre, des expériences ont montré que la relation entre la couche de diffusion δ et la vitesse de l'écoulement v avec la forme suivante :

$$\delta \approx \frac{1}{v^{1/2}} \quad (4.12)$$

L'existence d'une mince couche près de la paroi où la concentration change rapidement a été prouvée expérimentalement. Par contre, des mouvements de fluide ont été observés à une distance de l'ordre de 10^{-5} cm de la paroi. La théorie de Nernst prédisait une couche statique de diffusion près de la paroi, ce qui implique que le modèle de Nernst doit être modifié.

4.5- Théorie de la couche mince

Cette théorie a été proposée par Langmuir [7,8]. Cette théorie ressemble beaucoup à la théorie de Nernst. Elle fait intervenir encore la notion de couche mince située entre la région de l'écoulement et la paroi. Par contre, les propriétés de la couche diffèrent de celles du corps de la solution en mouvement. Par exemple, en accord avec la théorie de la couche mince, les propriétés de la couche mince adjacente à une paroi solide diffèrent de celles du corps de la solution. Pour une interface liquide-gaz, il y aura formation d'une couche mince du côté du gaz et une autre couche du côté du liquide. Cette théorie suppose aussi qu'il n'y a pas de mouvement relatif entre ces deux couches minces. De plus, elle suppose que le liquide et le gaz contenus à l'intérieur de ces deux couches minces se déplacent seulement en régime laminaire et tangentiellement à la paroi. Ce qui implique que l'écoulement laminaire à l'intérieur de la couche mince n'apporte aucune contribution au transfert de

masse qui est perpendiculaire à ce mouvement. Pour une interface solide-liquide, la couche mince est immobile comme dans la théorie de Nernst.

Dans les années qui ont suivi cette théorie, des études plus poussées à l'interface solide-liquide ont démontré qu'il était impossible qu'un écoulement tangentiel à la paroi n'est pas de contribution sur le transfert de masse [7]. Un mouvement dans une direction est toujours accompagné de fluctuations normales à son déplacement. Ce qui entraîne évidemment un transfert de quantité de mouvement ou de matière dans la direction perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Des expériences réalisées plus tard ont aussi démontré qu'à l'intérieur d'une couche limite, tout n'était pas laminaire. Il y a une zone dans la couche limite où la turbulence domine sur la viscosité [10,13,23]. En effet, la couche limite turbulente est composée de 3 régions. La première collée à la paroi, est appelée **sous-couche visqueuse** et est contrôlée par la viscosité. La troisième, la plus loin de la paroi, est appelée **région externe** de la couche limite turbulente.

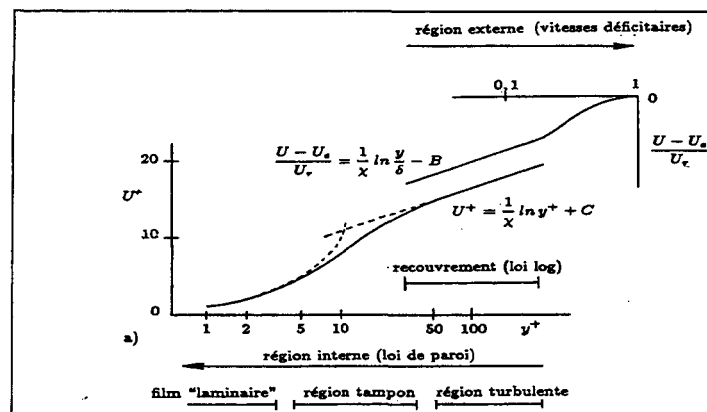


Figure 4.3 Couche limite hydrodynamique [23]

Contrairement à la sous-couche visqueuse, la région externe est l'endroit où la turbulence est développée. Évidemment, le profil de vitesse n'a pas le même comportement dans ces deux zones. Cela implique qu'il doit exister une zone de recouvrement entre la sous-couche visqueuse et la région externe. Cette zone de recouvrement est appelée région logarithmique.

Donc, comme la théorie de Nernst, la théorie de la couche mince donne une description qualitative du transfert de masse lorsque la solution est en mouvement. Ces deux théories doivent être modifiées. Avant d'entreprendre une troisième méthode, il est important d'introduire le coefficient de transfert de masse très utilisé dans les corrélations en ingénierie.

4.6- Le coefficient de transfert de masse

Une autre manière d'étudier le transfert de masse est à l'aide du coefficient du transfert de masse. Cette méthode suppose que la variation de concentration se produit seulement dans des petits volumes proches des limites du système. Le reste du volume (corps de la solution) reste à concentration constante. Pour définir le coefficient de transfert de masse, imaginons une interface quelconque dans une solution bien mélangée. La quantité de matière qui traverse cette interface sera sûrement proportionnelle à l'aire de l'interface ainsi qu'à la différence de concentration :

$$\left(\begin{array}{c} \text{taux de matière} \\ \text{transférée} \end{array} \right) = k \left(\begin{array}{c} \text{aire de l'interface} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{différence de} \\ \text{concentration} \end{array} \right)$$

où la constante de proportionnalité k [m/s] est appelée coefficient de transfert de masse.

En divisant cette équation par l'aire de l'interface de chaque côté, on obtient :

$$j_i = k(c_i^s - c_i^b) \quad (4.13)$$

où c_i^s est la concentration à l'interface et c_i^b la concentration dans le corps de la solution.

La densité de flux j_i inclut les effets de convection et de diffusion.

Pour déterminer les valeurs du coefficient de transfert de masse on utilise des corrélations. Elles se divisent en deux groupes pour les phénomènes de diffusion-convection dans les fluides : il y a les corrélations fluide-fluide et les corrélations fluide-solide. Les premières servent pour expliquer des phénomènes comme l'adsorption des gaz, l'extraction liquide-liquide, l'aération ou la distillation non-idéale. Les deuxièmes sont importantes dans des phénomènes tels que la filtration, la séparation par membrane ou en électrochimie. Elles expriment la variation du coefficient de transfert de masse en fonction de la vitesse de l'écoulement. En d'autres termes, elle exprime la variation du nombre de Sherwood en fonction des nombres de Reynolds et de Schmidt.

Nom	Représentation	Sens physique
Sherwood	$\frac{kl}{D}$	vitesse du transfert de masse/vitesse de diffusion
Schmidt	$\frac{\nu}{D}$	diffusivité du moment /diffusivité de la masse
Reynolds	$\frac{uL}{\nu}$	forces d'inertie/forces visqueuses

Tableau 4.2 Nombres adimensionnels servant aux corrélations fluide-solide

Pour les interfaces solide-liquide, le coefficient de transfert de masse est souvent exprimé en fonction du nombre de Sherwood. L'effet de la diffusion est représenté par le nombre de Schmidt et le nombre de Reynolds décrit la convection forcée. Généralement, k varie avec la racine carrée de la vitesse [7]. Des tables de corrélation sont présentées dans tout bon livre de transfert de masse pour de nombreuses situations physiques.

CHAPITRE 5

ÉCOULEMENT VISQUEUX LAMINAIRE AUTOUR D'UN CYLINDRE

Compte tenu de la géométrie cylindrique des électrodes, il est important d'étudier l'écoulement d'un fluide visqueux autour d'un cylindre. Dans ce chapitre, seule la couche limite laminaire sera étudiée, car étant donné le faible diamètre de l'électrode ($d = 0.5$ mm), le nombre de Reynolds basé sur le diamètre est de l'ordre de 800 aux conditions maximales. D'après Leclerc *et al.* [20], l'épaisseur de la couche limite est directement reliée à la polarisation de concentration de la cellule électrochimique. Lorsque que la vitesse augmente, la couche limite diminue, ce qui a pour effet de diminuer la polarisation de concentration, donc favorise le transfert de masse à l'électrode.

5.1- Couche limite laminaire

5.1.1- Équation de continuité

Pour un fluide incompressible, l'équation de continuité peut s'écrire [10,11,13,14] :

$$\frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0 \quad (5.1)$$

5.1.2- Équations de Navier-Stokes

Ces équations permettent de décrire correctement des écoulements newtoniens organisés (ou laminaires) à faible vitesse. Sous forme condensée, elles s'écrivent [10,11,13,14] :

$$\rho \frac{Du_i}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \nabla^2 u_i \quad (5.2)$$

où i prend les valeurs de 1, 2 et 3. p est la pression et ρ est la densité du fluide.

5.1.3- Équations de Navier-Stokes adimensionnelles

Pour des raisons qui seront évidentes dans la prochaine sous-section, il est très utile de présenter les équations de Navier-Stokes sous une forme adimensionnelle. Pour simplifier le processus, nous allons encore considérer un fluide newtonien incompressible. Pour effectuer l'analyse adimensionnelle, il suffit de déterminer une vitesse U et une longueur L caractéristique. Par exemple, pour un écoulement autour d'une aile, la vitesse caractéristique est la vitesse du fluide à l'infini et la longueur caractéristique est la corde de l'aile. Ayant choisi des grandeurs caractéristiques, on peut maintenant introduire les variables adimensionnelles :

$$\begin{aligned} x'_i &= \frac{x_i}{L} & u'_i &= \frac{u_i}{U} \\ p' &= \frac{p}{\rho U^2} & t' &= \frac{Ut}{L} \end{aligned} \quad (5.3)$$

En insérant ces variables dans l'équation (5.2), on obtient les équations de Navier-Stokes adimensionnelles :

$$\frac{Du'_i}{Dt'} = -\frac{\partial p'}{\partial x'_i} + \frac{1}{Re} \nabla^2 u'_i \quad (5.4)$$

où Re est le nombre de Reynolds.

De même manière, on peut écrire l'équation de continuité adimensionnelle :

$$\frac{\partial u'_i}{\partial x'_i} = 0 \quad (5.5)$$

5.1.4- Équations de la couche limite laminaire

Le seul paramètre physique des équations de Navier-Stokes adimensionnelles est le nombre de Reynolds qui lui-même dépend de l'écoulement. Lorsque $Re \rightarrow \infty$, le dernier terme des équations (5.4), le terme de viscosité, devrait être négligeable. On sait que pour un fluide réel, la condition de non-adhérence doit être respectée. Cela implique que l'on peut réduire les effets de viscosité à seulement la couche limite et que l'on ne peut négliger le terme de viscosité même pour des grandes valeurs du nombre de Reynolds. Donc, près de la paroi solide, il y aura une petite épaisseur où la vitesse variera très rapidement. Dans cette région, le terme de viscosité est du même ordre de grandeur que la force d'inertie

(terme convectif). Prandtl en 1904 a simplifié les équations de Navier-Stokes dans une forme plus commode pour étudier les couches limites laminaires. Supposons un écoulement à vitesse élevée sur une plaque plane bidimensionnelle :

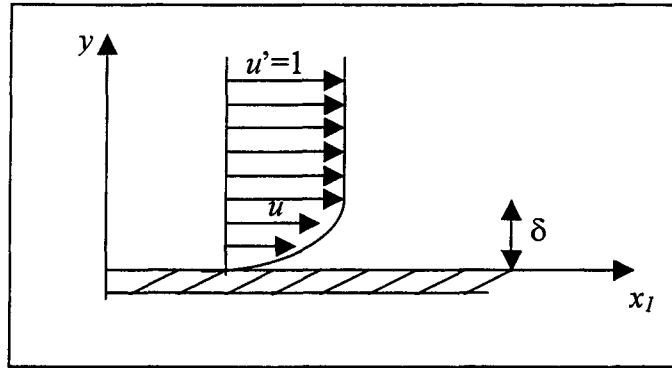


Figure 5.4 Écoulement sur une plaque plane

À partir de cette géométrie, les équations (5.4) deviennent :

$$\frac{\partial u'}{\partial t'} + u' \frac{\partial u'}{\partial x'} + v' \frac{\partial u'}{\partial y'} = -\frac{\partial p'}{\partial x'} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} \right) \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial v'}{\partial t'} + u' \frac{\partial v'}{\partial x'} + v' \frac{\partial v'}{\partial y'} = -\frac{\partial p'}{\partial y'} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 v'}{\partial y'^2} \right) \quad (5.7)$$

La vitesse caractéristique est évidemment la vitesse loin de la surface de la plaque. Alors, $u' = 1$ en dehors de la couche limite et $u' = 0$ à la surface. La première étape est d'évaluer l'ordre de grandeur de chacun des termes des équations (5.6) et (5.7) par la méthode

suivante : $u' = O(1)$ signifie que u' est, au plus, de l'ordre de l'unité. De même, $O(1) \cdot O(1) = O(1)$, $O(1) + O(1) = O(1)$, $O(1) \cdot O(\delta) = O(\delta)$ et $O(1) + O(\delta) = O(1)$. La variation de u' en respect de x' et t' est :

$$\begin{aligned} u' &= O(1) & \frac{\partial u'}{\partial x'} &= O(1) \\ \frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} &= O(1) & \frac{\partial u'}{\partial t'} &= O(1) \end{aligned} \quad (5.8)$$

L'équation de continuité adimensionnelle nous fournit une relation importante :

$$\frac{\partial u'}{\partial x'} = - \frac{\partial v'}{\partial y'} = 0 \quad (5.9)$$

Ce qui implique que,

$$v' = \int_0^\delta \frac{\partial v'}{\partial y'} dy' \approx \int_0^\delta O(1) dy' = O(\delta) \quad (5.10)$$

La composante v' est très petite par rapport à u' car $\delta \ll 1$. La vitesse verticale $v' = O(\delta)$

tandis que d'après l'équation de continuité, $\frac{\partial v'}{\partial y'} = O(1)$. Cela veut dire que lorsqu'il y a

dérivée par rapport à y dans la couche limite, l'ordre de grandeur est multipliée par $\frac{1}{\delta}$.

D'où :

$$\frac{\partial u'}{\partial y'} = O\left(\frac{1}{\delta}\right), \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} = O\left(\frac{1}{\delta^2}\right)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial v'}{\partial x'} &= O(\delta), \quad \frac{\partial^2 v'}{\partial x'^2} = O(\delta), \\ \frac{\partial^2 v'}{\partial y'^2} &= O\left(\frac{1}{\delta}\right), \quad \frac{\partial v'}{\partial t'} = O(\delta) \end{aligned} \tag{5.12}$$

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le terme de cisaillement et le terme d'inertie doivent avoir le même ordre de grandeur à l'intérieur de la couche limite. De plus, tous les termes de gauche de l'équation (5.6) ont un ordre de grandeur unitaire. Cela implique que les 2 termes de droite de cette même équation doivent aussi avoir un ordre de grandeur unitaire:

$$\frac{\partial p'}{\partial x'} = O(1) \tag{5.13}$$

et

$$O(1) = \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} \right) = \frac{1}{\text{Re}} \left(O(1) + O\left(\frac{1}{\delta^2}\right) \right) = \frac{1}{\text{Re}} O\left(\frac{1}{\delta^2}\right) \tag{5.14}$$

On obtient l'épaisseur de la couche limite en fonction du nombre de Reynolds :

$$\delta = O\left(\frac{1}{\sqrt{\text{Re}}}\right) \quad (5.15)$$

La deuxième étape concerne l'équation (5.7) de la composante de vitesse verticale. Tous les termes impliquant v' ont un ordre de grandeur δ . Cela implique que

$$\frac{\partial p'}{\partial y'} = O(\delta) \approx 0 \quad (5.16)$$

Donc, à l'intérieur de la couche limite, la pression est presque constante. Finalement, l'équation de Prandtl pour la couche limite retient seulement les termes d'ordre 1. On obtient une seule équation :

$$\frac{\partial u'}{\partial t'} + u' \frac{\partial u'}{\partial x'} + v' \frac{\partial u'}{\partial y'} = -\frac{\partial p'}{\partial x'} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} \right) \quad (5.17)$$

Pour un écoulement stationnaire, les équations retransformées de la couche limite laminaire sont :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx} + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} \approx 0$$

5.2- Écoulement laminaire autour d'un cylindre par la théorie potentielle

L'écoulement idéal autour d'un cylindre peut être obtenu en superposant deux écoulements potentiels de base : un écoulement parallèle homogène et un dipôle plan. La fonction de courant Ψ de la superposition de ces deux écoulements potentiels donne dans un système de coordonnées polaires [12]:

$$\Psi = U_{\infty} r \sin \theta - \frac{\mu}{2\pi} \frac{\sin \theta}{r} \quad (5.19)$$

Pour obtenir le cercle qui constitue le cylindre en 2 dimensions, la fonction de courant singulière $\Psi=0$ est utilisée.

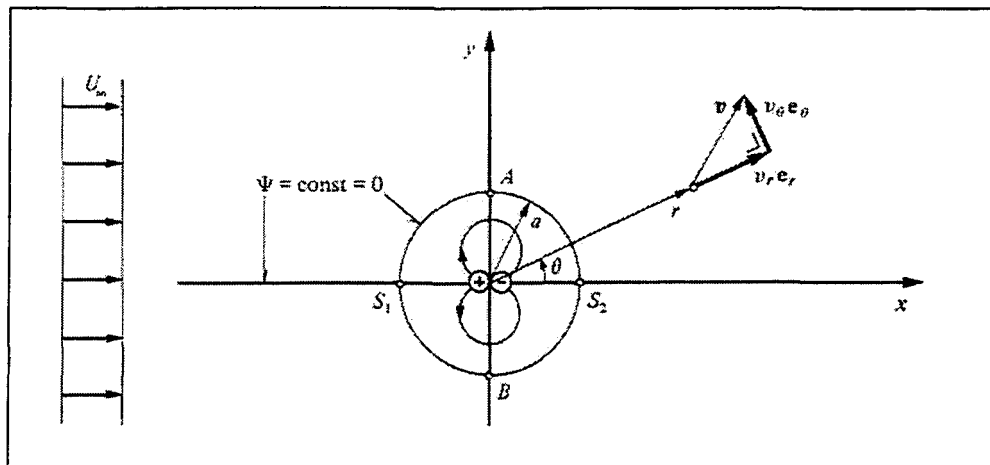


Figure 5.2 Repère de coordonnées polaires pour l'écoulement autour d'un cylindre circulaire

Cette fonction de courant se sépare en deux parties au point S_1 qui se réunissent au point S_2 .

Dans le cas de la fonction de courant singulière :

$$\Psi = 0 = \frac{U_\infty \sin \theta}{r} \left(r^2 - \frac{\mu}{2\pi U_\infty} \right) \quad (5.20)$$

Sous cette forme, le rayon a du cercle est de :

$$a = \left(\frac{\mu}{2\pi U_\infty} \right)^{1/2} \quad (5.21)$$

Alors, l'équation (5.20) peut se réécrire :

$$\Psi = U_\infty \sin \theta \left(r - \frac{a^2}{r} \right) \quad (5.22)$$

La composante de vitesse radiale v_r et la composante de vitesse tangentielle v_θ s'obtiennent à partir de la définition même de la fonction de courant :

$$v_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = U_\infty \cos \theta \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right) \quad (5.23)$$

$$v_{\theta} = -\frac{\partial \Psi}{\partial r} = -U_{\infty} \sin \theta \left(1 + \frac{a^2}{r^2} \right)$$

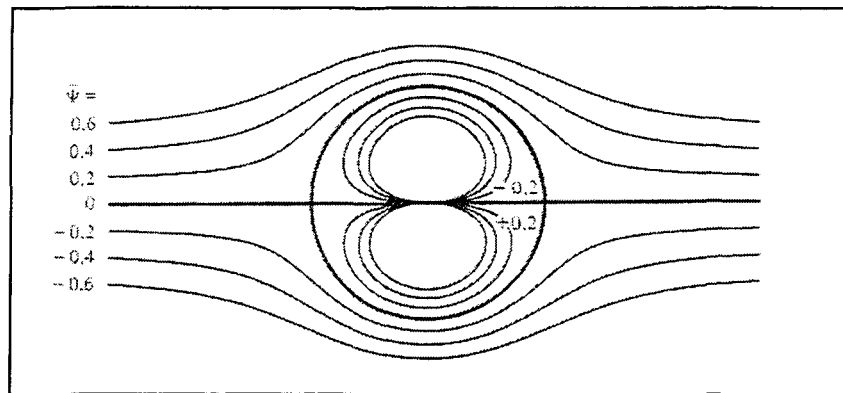


Figure 5.3 Lignes de courant tracées d'après l'équation (5.22)

Pour connaître les caractéristiques de l'écoulement, l'équation (5.22) est essentielle. D'après celle-ci, la vitesse radiale est nulle pour $r=a$ et la vitesse tangentielle est nulle pour $\theta = 0$ et π . La vitesse tangentielle est maximale pour $\theta = \pi/2$ et $3\pi/2$ aux points A et B et vaut $2U_{\infty}$.

5.3- Comparaison de l'écoulement idéal avec les résultats expérimentaux

L'écoulement réel d'un fluide visqueux incompressible autour d'un cylindre est très différent de celui donné par la théorie potentielle. L'écoulement autour d'un cylindre est décrit à l'aide du nombre de Reynolds basé sur le diamètre du cylindre. La distribution de

pression autour de la paroi sera fonction du nombre de Reynolds. La théorie potentielle est valide pour un écoulement rampant, c'est-à-dire $Re \approx 10^{-2}$ (5.4a). Pour cette valeur du nombre de Reynolds, l'écoulement est symétrique. Lorsque $Re \approx 5$ (5.4b), l'écoulement perd sa symétrie et il y a décollement de l'écoulement en aval du cylindre.

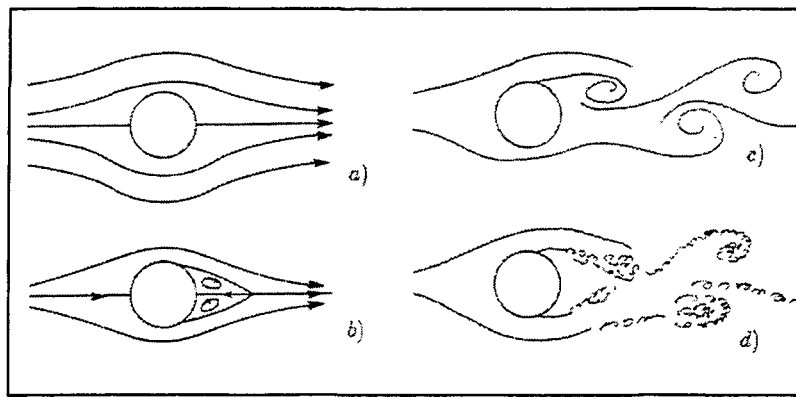


Figure 5.4 Représentation de l'écoulement autour d'un cylindre

L'écoulement demeure stationnaire jusqu'à $Re \approx 40$ (5.4c). Pour des valeurs de Re encore plus grandes (5.4d), des tourbillons libre entraînés par l'écoulement se forment continuellement à partir d'un filet fluide voisin de la surface du cylindre. Ces tourbillons constituent le *sillage tourbillonnaire de von Kàrmàn*. Pour des valeurs de l'ordre de $Re \approx 2000$, il se développe une couche laminaire en amont du cylindre qui subit un décollement laminaire. En aval du cylindre, le sillage est turbulent.

CHAPITRE 6

LA MÉTHODE ÉLECTROCHIMIQUE CLASSIQUE

6.1- Introduction

Un des premiers articles sur la méthode électrochimique appliquée aux phénomènes de transport a été publié par Ranz [2] en 1958. Le but de son expérience était de mesurer la vitesse d'écoulement de l'eau. Les résultats ont démontré qu'il existait une relation entre la vitesse à laquelle les réactifs sont amenés à l'électrode et le courant produit par une cellule électrolytique. De plus, il arriva à la conclusion que l'utilisation d'un appareil basé sur la méthode électrochimique demandait au préalable, une étude approfondie des mécanismes réactionnels.

La méthode électrochimique a plusieurs avantages. Elle permet de mesurer une valeur moyenne ainsi qu'une valeur locale du coefficient de transfert de masse (k). Elle permet aussi d'obtenir des valeurs pour la contrainte de cisaillement pariétale. Cette méthode est très utilisée pour caractériser les couches limites laminaires et turbulentes. Un dernier avantage est que le temps de réponse du système électrochimique est très rapide. Cela permet d'étudier les fluctuations aussi bien que des valeurs moyennes.

D'après Mizushina *et al.* [1], cette méthode n'est pas universelle. Premièrement, elle est limitée au liquide. Deuxièmement, elle est applicable seulement dans des solutions où il

existe une réaction chimique contrôlée par le transfert de masse; cela implique une réaction chimique rapide. Finalement, au-dessus d'une certaine vitesse d'écoulement, la méthode n'est plus efficace car le courant limite qui donne accès au coefficient de transfert de masse n'est plus atteignable.

6.2- Réaction contrôlée par le transfert de masse

Le coefficient de transfert de masse est obtenu à partir du courant limite produit par la cellule électrochimique. Le courant limite est atteint lorsque la concentration des réactifs à la surface de l'électrode est nulle.

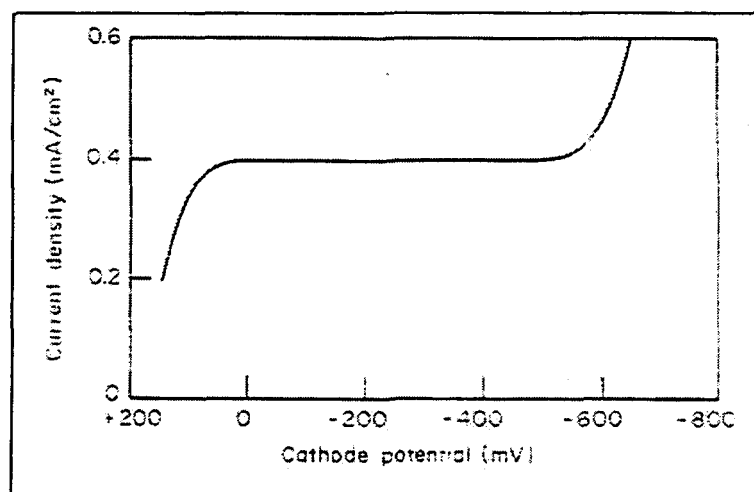


Figure 6.1 Courant limite entre 0 et -600 mV

Comme le potentiel négatif à la cathode augmente, les ions positifs migrent dans la double couche de la cathode en provenance du corps de la solution. L'accumulation des ions positifs à la surface de l'électrode est équivalente à un courant de chargement. Le courant augmente exponentiellement avec l'augmentation du voltage jusqu'à une certaine valeur

constante. Le courant limite est atteint. Sous cette condition, les ions sont consommés dès leur arrivée à l'électrode et une augmentation de potentiel n'augmente pas la densité de courant. Au-dessus d'un certain potentiel cathodique (-600 mV sur la figure 6.1), la densité de courant recommence à augmenter exponentiellement car le potentiel pour entamer la réaction de l'hydrogène est atteint. La méthode électrochimique basée sur les courants limites utilise des réactions qui ont un potentiel d'opération plus bas que le potentiel de l'hydrogène car à ce potentiel, le courant limite est très difficilement atteignable.

Les réactifs sont amenés aux sites réactionnels par trois mécanismes de transport énumérés au chapitre 4 :

$$j_o = -D_o \nabla c_o - \frac{z_o F}{RT} D_o c_o \nabla \phi + c_o v \quad (6.1)$$

où les trois termes représentent respectivement la diffusion, la migration et la convection.

La densité de courant à l'électrode est donnée par la loi de Faraday :

$$\frac{i}{nF} = \frac{1}{A} \frac{dN_o}{dt} = j_o \quad (6.2)$$

où i est la densité de courant et N_o est le nombre de mole de l'espèce O .

Dans des procédés industriels comme la réduction, le terme de convection peut être négligé car il n'y a pas d'écoulement dans le réservoir. Par contre, dans des procédés comme la

déposition de métal sur une surface, le terme de convection n'est pas zéro car il existe une vitesse non-nulle perpendiculaire à la surface de l'électrode. Toutefois, des expériences réalisées par Wilke *et al.* [24] ont démontré que la contribution de la convection au flux de matière total à l'électrode était de l'ordre de 0.3 %. Ce résultat confirme bien l'existence d'une couche de diffusion près de la paroi où la convection est nulle. En ajoutant un tampon électrolytique non-participant aux réactions électrochimiques, l'apport de la migration au transfert de masse total peut être négligé. Alors, la presque totalité de la matière qui atteint l'électrode est par diffusion :

$$j_o = -D \frac{\partial c_o}{\partial y} \quad (6.3)$$

En intégrant pour le cas général:

$$j_o = k(c_o^b - c_o^s) \quad (6.4)$$

En combinant les équations (6.2) et (6.4), on obtient :

$$\frac{i}{nF} = k(c_o^b - c_o^s) \quad (6.5)$$

Lorsque le courant limite est atteint, $c_o^s = 0$ d'où :

$$\frac{i}{nF} = k c_o^b \quad (6.6)$$

Dans ces conditions, le coefficient de transfert de masse peut être obtenu en connaissant seulement la concentration de l'espèce O dans le corps de la solution. Dans la réalité, la concentration à la surface de l'électrode ne sera jamais nulle mais tendra vers zéro. Cela implique que le courant limite expérimental sera toujours plus petit que le courant limite théorique. Lin *et al.* [25] ont démontré que le courant limite, sous des mêmes conditions d'écoulement, était directement proportionnel à la concentration dans le corps de la solution.

Si la réaction chimique est très rapide et si la solution est très conductrice (grâce à l'électrolyte de support), les polarisations d'activation et ohmique peuvent être négligées par rapport à la polarisation de concentration. Alors, pour obtenir le courant limite, le potentiel appliqué à la cathode doit être la somme du potentiel d'équilibre de Nernst et de la polarisation de concentration :

$$E = E_n + \eta_{conc} \quad (6.7)$$

Une augmentation de l'écoulement se traduit par une augmentation du courant limite jusqu'à une certaine limite. À partir d'une certaine valeur d'écoulement, le courant limite n'est plus atteignable.

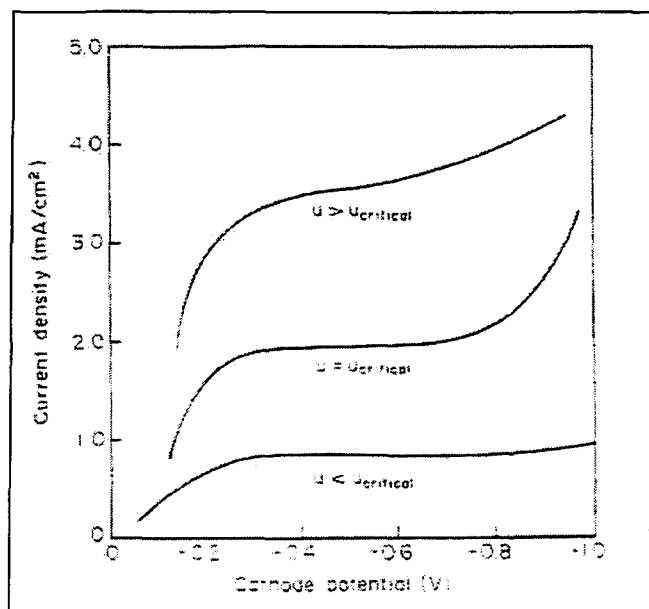


Figure 6.2 Effet de la vitesse sur le courant limite

À cette vitesse, les réactifs ne sont plus consommés dès leur arrivée à l'électrode et alors, la réaction électrochimique devient contrôlée par la vitesse de la réaction chimique qui est fonction du potentiel cathodique.

6.3- Application à la mesure du transfert de masse

Évidemment, cette technique utilise le courant limite qui est une lecture directe du coefficient de transfert de masse. Lorsque la réaction chimique à étudier se produit sur une électrode, alors il faut s'assurer que l'électrode opposée ne limite pas la réaction globale. Cette condition est respectée lorsque la réaction est rapide et que la surface de l'anode est

beaucoup plus grande que la surface de la cathode, ce qui a pour effet de diminuer la densité de courant à l'anode.

Les expériences sont généralement effectuées dans un récipient cylindrique dans lequel est placé un agitateur. La cathode constitue la paroi latérale du cylindre et l'anode, la base du cylindre. L'anode et la cathode sont isolées électriquement l'une de l'autre. Le potentiel appliqué entre les deux électrodes est ajusté par un rhéostat. Un ampèremètre est placé en série dans le circuit. Lorsque l'écoulement est établi, le potentiel est augmenté lentement jusqu'à ce que le courant limite soit atteint. En connaissant le mécanisme réactionnel et la concentration du réactif étudié dans le corps de la solution, une valeur du coefficient de transfert de masse peut être obtenue.

D'autres expériences ont été réalisées [28,29,30,31] sur le transfert de masse impliquant un cylindre dans un écoulement, ce qui démontra l'analogie entre le transfert de chaleur et le transfert de masse :

$$Sh = 0.38Sc^{0.2} + (0.56Re^{0.5} - 0.001Re) Sc^{0.33} \quad (6.8)$$

Deux recommandations ont été émises d'après ces travaux. La première est que l'électrode cylindrique doit être petite par rapport au conduit de l'écoulement parce que le fluide ne doit pas accélérer lorsqu'il passe dans le plan des électrodes. La deuxième est que le profil

de vitesse approchant le plan des électrodes doit être plat pour éliminer le plus possible les fluctuations.

6.4- Application à la mesure de vitesse

La méthode électrochimique contrôlée par le transfert de masse est applicable pour mesurer la vitesse d'un écoulement. En effet, le coefficient de transfert de masse k , calculé à partir du courant limite, est relié à la vitesse de l'écoulement. D'après Mizushina *et al.* [1], cette méthode est très sensible aux faibles vitesses. Un avantage de cette méthode est que la couche limite à la surface de l'électrode est toujours laminaire si évidemment, l'électrode est suffisamment petite.

Pour un cylindre dans l'écoulement, le transfert de masse est donné par l'équation (6.8). Pour une électrode sphérique, une relation expérimentale a été donnée par Brown *et al.* [26] :

$$Sh = 1.29 Re^{0.5} Sc^{0.36} \quad (6.9)$$

Il existe plusieurs sondes électrochimiques pour mesurer la vitesse d'une solution. La figure 6.3 montre 4 différents types de sonde. La sonde a) représente celle utilisée par

Ranz [2] en 1958. Il démontra la pertinence de la méthode électrochimique dans la mesure de vitesse d'écoulement malgré ses résultats mitigés. La sonde sphérique b), utilisé par Ito and Urushiyama [27], permet de déterminer la direction de l'écoulement. Les sondes c) et d) sont celles utilisées par Mizushina *et al.* à l'Université de Kyoto en 1970. La sonde c) est électrochimique tandis que la sonde d) est un anémomètre à fil chaud.

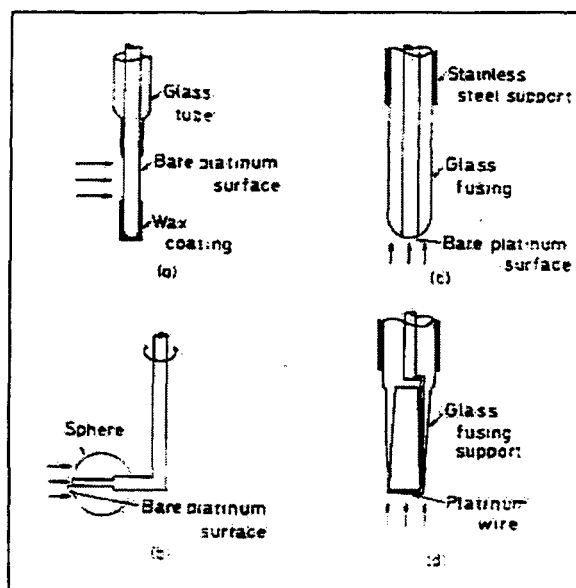


Figure 6.3 Différentes sondes pour mesurer la vitesse d'écoulement

L'anémomètre à fil chaud et la méthode électrochimique sont très proches l'un de l'autre, étant donné l'analogie qui existe entre le transfert de chaleur et le transfert de masse. Les deux méthodes sont basées sur le même principe : lorsque la convection forcée augmente, la couche limite diminue, ce qui implique un transfert de chaleur et de masse plus grand. Ce

phénomène se traduit par un courant limite plus élevé dans la cellule électrochimique et par un taux de refroidissement plus élevé dans la cellule thermique.

Habituellement, le transfert de masse à l'électrode dans la couche limite laminaire est proportionnel à $Re^{1/2}$ [1], ce qui implique que le courant limite est proportionnel à la racine carrée de la vitesse u :

$$I = \alpha + \beta u^{1/2} \quad (6.10)$$

où α est la contribution de la convection naturelle et β est le terme de convection. Ces deux constantes sont déterminées expérimentalement.

La sonde électrochimique doit être étalonnée avant de pouvoir être utilisée [1,2]. Mizushina *et al.* [1] étalonnait leur sonde dans un bassin en forme de beignet. La sonde était fixée à un bras perpendiculaire à l'axe de rotation d'un moteur électrique. Le diamètre du beignet était de 90 cm et la largeur du canal était égale à la largeur de la sonde dans le but de minimiser les vagues au passage de la sonde. La vitesse de la sonde variait de 5 cm/s à 5 m/s. La figure 6.4 représente une courbe typique d'étalonnage obtenue par Mizushina *et al.* [1] dans une solution contenant 0.01 moles de $K_3Fe(CN)_6$, 0.01 moles de $K_4(CN)_6$, et 2.0 moles de KOH.

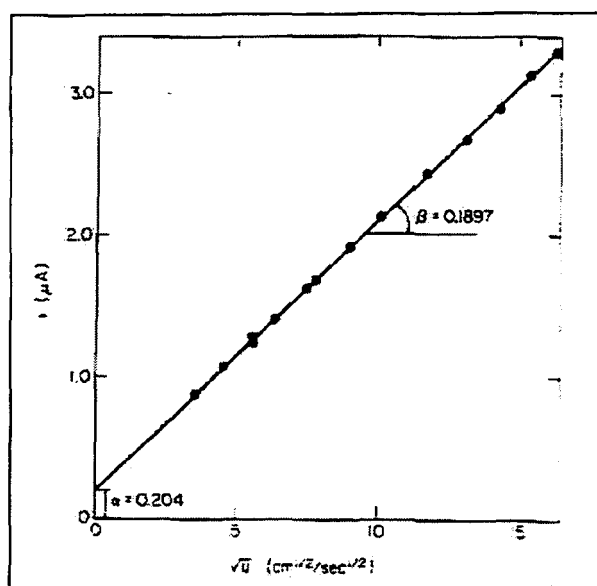


Figure 6.4 Courbe typique d'étalonnage obtenue par Mizushina *et al.* [1]

Dans ce cas, α vaut $0.204 \mu A$ et β vaut 0.1897 . Il est à noter que le courant est en μA et la vitesse maximale sur le graphique atteint 2.25 m/s . En absence de convection ($u = 0$), c'est la diffusion qui entraîne les ions vers la surface de l'électrode. Compte tenu que la vitesse est déterminée à partir du courant limite dans tous les essais, le transport des espèces par diffusion est toujours maximal. La température à laquelle les essais ont été réalisés n'est pas mentionnée.

comportement des différentes polarisations en fonction de l'augmentation de vitesse. La polarisation de concentration est le résultat d'une différence de concentration entre le corps de la solution et la surface de l'électrode. La convection tend à homogénéiser les concentrations proches de l'électrode, ce qui a pour effet de diminuer la polarisation de concentration.

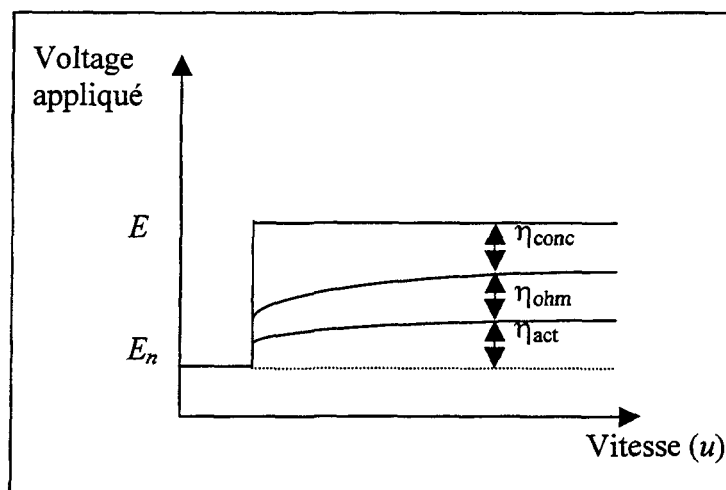


Figure 7.1 Répartition du potentiel appliqué en fonction de la vitesse d'écoulement

Hydrodynamiquement, l'augmentation de la vitesse diminue l'épaisseur de la couche limite de diffusion, cela résulte en une augmentation du transfert de masse, entraînant une augmentation du courant.

La méthode expérimentale développée pour ce projet diffère de la méthode électrochimique classique. La première différence majeure est que la méthode développée dans ce projet n'utilise pas le courant limite comme lecture mais tout simplement le courant

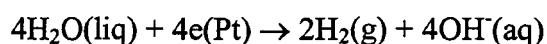
produit par une cellule électrolytique paramétrée par plusieurs facteurs tels que la vitesse d'écoulement de la solution, la température, la concentration d'alumine, la concentration de NaOH et la concentration des carbonates. Deuxièmement, la méthode classique utilise des traceurs comme réaction d'oxydoréduction. L'utilisation de traceurs permet de connaître exactement les réactions d'oxydoréduction en jeu et aussi, de connaître exactement leur concentration dans la solution. Par contre, dans la liqueur Bayer, l'utilisation de traceur est presque impossible compte tenu du grand nombre d'espèces chimiques en solution. En effet, il est impossible de connaître totalement la composition de la liqueur car elle dépend principalement de la source de bauxite. Des réactions non-identifiables pourraient entrer en jeux et contribuer au courant total produit par la cellule électrolytique. Alors, le courant serait fonction de la composition de la liqueur Bayer qui varie d'usine en usine et de décanteur en décanteur. La réaction retenue doit être importante pour n'importe quelle composition de la liqueur Bayer, car l'appareil doit être utilisé dans différentes usines d'alumine d'Alcan dans le monde.

Pour construire une cellule électrolytique, il faut tout d'abord fixer plusieurs paramètres tels que : le matériau des électrodes, le voltage d'opération, les dimensions des électrodes et le temps de réponses du système.

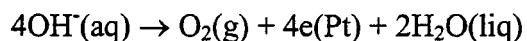
7.2- Choix des électrodes et réactions aux électrodes

Puisque le courant mesuré dépend des réactions qui ont lieu aux électrodes, des électrodes inertes permettent de mieux cibler les réactions qui sont actives et permettent une opération plus longue sans avoir à changer les électrodes. En effet si les électrodes ne sont pas inertes, elles participent aux réactions et on peut s'attendre à ce que leur efficacité varie avec le temps. Quand les électrodes participent aux réactions d'oxydoréduction, comme dans les cuves d'électrolyse d'aluminium, elles se consomment ou il y a accumulation de matière à leur surface. Dans le deuxième cas, l'accumulation serait très néfaste à la reproductibilité de l'appareil car elle ne faciliterait pas le transfert de masse à la surface interface solide-liquide. De plus, une accumulation ou une consommation modifierait grandement la couche limite de l'électrode qui est responsable de l'augmentation du transfert de masse lorsque la vitesse de l'écoulement augmente.

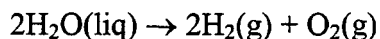
Les réactions d'oxydoréduction retenues devraient pouvoir avoir facilement lieu quel que soit le décanteur dans lequel on désire mesurer le débit de la solution. Puisque les solutions des décanteurs sont aqueuses, l'électrolyse de l'eau en milieu très basique semble être un choix judicieux. Le platine étant reconnu pour son inertie réactionnelle est retenu pour servir d'électrode. Ainsi la réaction de réduction implique la réduction de l'eau pour produire de l'hydrogène gazeux et l'anion hydroxyle à la cathode:



La réaction d'oxydation en milieu basique implique l'oxydation de l'anion hydroxyle pour produire de l'oxygène gazeux et de l'eau à l'anode:



La réaction nette consiste en la destruction de deux molécules d'eau liquide pour former deux molécules d'hydrogène gazeux et une molécule d'oxygène gazeux:



La formation de bulles de gaz aux deux électrodes est un avantage en ce qui concerne la durée de vie de l'appareil. Les décanteurs sont des endroits très difficiles pour n'importe quelle surface métallique. Il suffit de plonger une tige métallique quelques secondes dans le décanteur pour la ressortir avec un dépôt de matière à sa surface. Même le platine, avec son inertie réactionnelle reconnue, est susceptible au phénomène d'adsorption. La formation de bulle à la surface est très effervescente, ce qui protège les électrodes du phénomène d'adsorption.

7.3- Détermination du voltage d'opération

Le voltage d'opération est un paramètre très important dans la détermination de l'ampleur du courant. Le courant produit par la cellule électrolytique doit pouvoir être

mesurable par un multimètre simple. De plus, le potentiel appliqué doit être suffisamment élevé pour enclencher l'électrolyse de l'eau. La figure 7.2 montre des essais préliminaires effectués avec de la liqueur Bayer au repos à différente concentration pour déterminer le voltage d'opération de la cellule électrolytique.

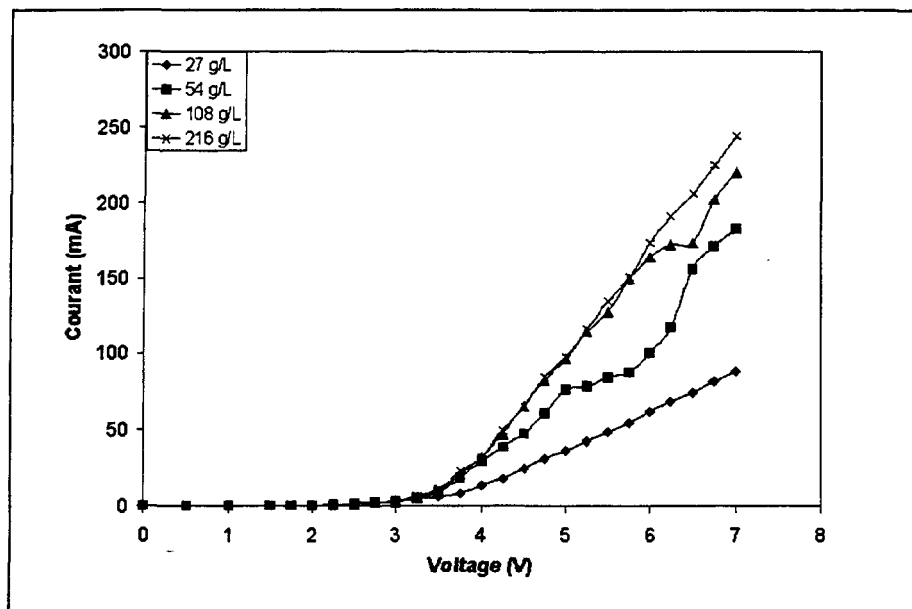


Figure 7.2 Courant mesuré en fonction du voltage appliqué pour différentes concentrations de NaOH

Au-dessous de 3 V, aucun courant de l'ordre du mA n'est significatif. Au-dessus de 7 V, les courants deviennent excessifs. Pour des solutions de liqueur Bayer diluées ($[\text{NaOH}] < 40 \text{ g/L}$), il a été observé que le courant augmente avec la concentration de NaOH et le voltage appliqué. À haute concentration de NaOH, le courant augmente seulement avec le voltage appliqué.

Le voltage opérationnel doit produire un courant facilement mesurable sans qu'il devienne excessif à température et vitesse élevée. Un courant excessif implique des réactions très rapides produisant un grand nombre de bulles de gaz. Ces bulles sont un avantage en ce qui traite du phénomène d'absorption mais deviennent un désavantage pour les mesures de faible vitesse. En effet, les bulles, grâce à la poussée d'Archimède, se déplacent dans la direction contraire à la gravité, ce qui produit un régime de convection naturelle près de la surface de l'électrode. Évidemment, tout écoulement de vitesse inférieure à cette vitesse de convection naturelle est indétectable pour l'appareil électrochimique. Un compromis entre l'ampleur de courant produit et l'effervescence des bulles est nécessaire.

Pour les raisons énumérées ci-dessus et pour des considérations pratiques, un voltage de 6 V est sélectionné comme voltage opérationnel. Dorénavant, le voltage d'opération sera toujours 6 V et cela ne sera plus mentionné dans les prochaines figures.

7.4- Configuration et dimension des électrodes

Le paramètre à l'étude dans ce projet est la convection de la solution. Il existe plusieurs configurations possibles d'électrodes permettant la mesure de vitesse d'écoulement. Cependant, il ne faut pas que la configuration des électrodes entraîne une interaction hydrodynamique entre elles parce que cela change le profil de vitesse à l'électrode. La configuration retenue pour le projet est celle pour laquelle la géométrie de conduction est approximativement cylindrique, schématisée à la figure 7.3. Les électrodes

sont diamétralement opposées, fixées sur les parois d'un cylindre de verre de 1 cm de diamètre interne. La surface trempée des électrodes est un paramètre primordial, car elle détermine en partie l'amplitude du courant produit par la cellule. En effet, plus la surface est grande, plus le courant sera élevé. Le courant doit être facilement mesurable sans être excessif pour les raisons mentionnées dans la section précédente. Ainsi, le fil de platine a été enveloppé préalablement dans une gaine thermo-rétractable résistante aux températures élevées. Par la suite, à l'aide d'un microscope et d'un couteau de précision, une extrémité du fil de platine avec la longueur voulue a été dégagée pour constituer l'électrode.

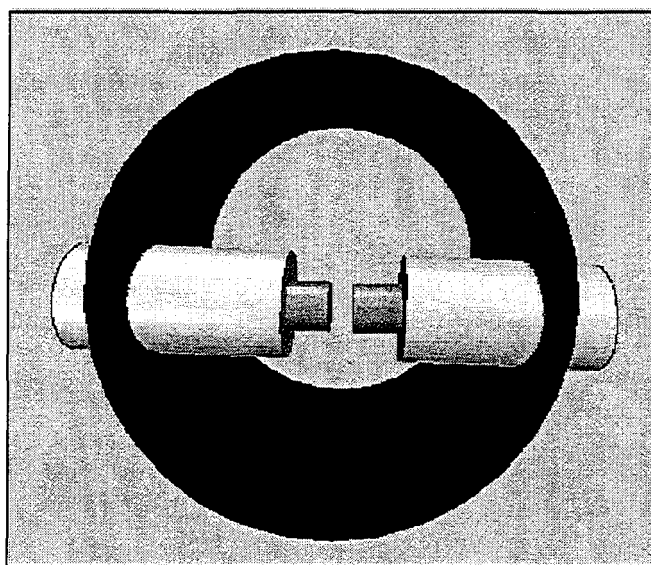


Figure 7.3 Cellule électrochimique utilisée en laboratoire

Les deux électrodes cylindriques ont un diamètre de 0.5 mm et une longueur de 1.3 mm. L'écart entre les deux est de 2.5 mm séparant les extrémités les plus rapprochées des

électrodes. Cet espacement est suffisant pour permettre le passage de particules en suspension dans la solution électrolytique.

7.5- Temps de réponse des électrodes

En général, pour des réactions électrochimiques qui ne produisent pas de gaz, on observe un courant initial élevé qui décroît rapidement à sa valeur d'équilibre. Initialement, les réactifs sont nombreux au voisinage de l'électrode et une grande quantité de ceux-ci peuvent facilement réagir en créant ainsi un courant initial important. Une fois tous les réactifs consommés, le courant chute et atteint sa valeur d'équilibre qui dépend de la vitesse à laquelle la diffusion peut renouveler les réactifs au seuil de l'électrode. Un raisonnement analogue tient pour l'évacuation des produits du seuil de l'électrode vers le corps de la solution. Ce délai électrochimique se mesure en fraction de seconde.

Lorsque les produits des réactions impliquent des gaz, ceux-ciaturent rapidement le voisinage de l'électrode et des bulles de gaz apparaissent. Ces bulles se déplacent verticalement sous la poussée d'Archimède et des courants de convection sont ainsi générés, ce qui permet le transport d'espèces chimiques entre le corps de la solution et la surface de l'électrode. Ces courants de convection ne sont pas instantanés et le délai avant d'atteindre le régime permanent se mesure en secondes.

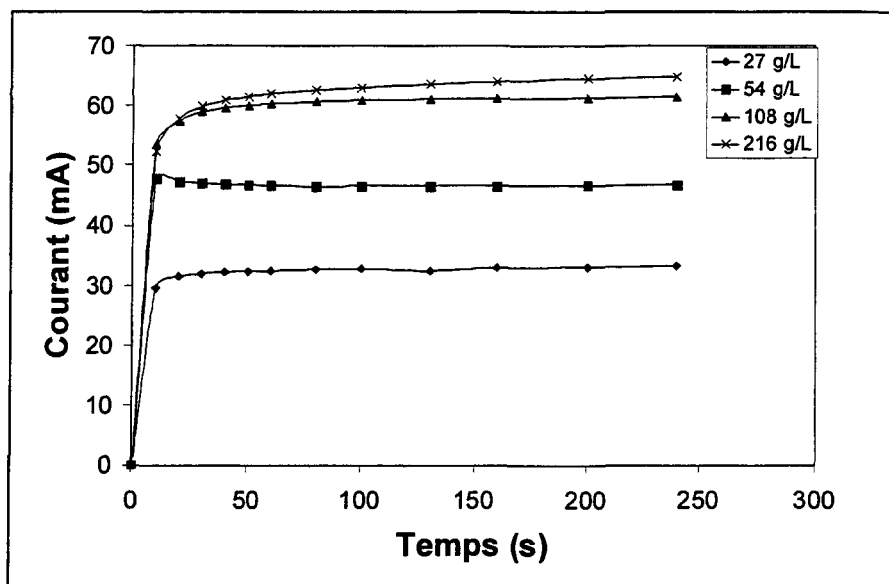


Figure 7.4 Courant mesuré en fonction du temps dans des solutions immobiles

Pour déterminer le temps pour atteindre le régime permanent, des essais préliminaires ont été effectués dans de la liqueur Bayer au repos pour des concentrations différentes de NaOH à 25 °C. Les résultats obtenus sont présentés à la figure ci-dessus. Dans les premières 10 secondes de la réaction électrochimique, le courant augmente fortement pour les 4 concentrations. Pour les faibles concentration en NaOH (27 et 54 g/L), le plateau est atteint après 30 secondes. C'est le temps nécessaire pour que le transfert de masse par la convection due aux bulles atteigne le régime permanent. À très forte concentration de NaOH, le courant augmente encore légèrement. Cette augmentation est principalement due à l'augmentation de viscosité lorsque la [NaOH] augmente.

Ce délai est maximal à 25 °C car l'établissement du régime permanent dépend principalement de la viscosité de la solution et du nombre de bulles. Comme la viscosité

diminue avec la température et que le nombre de bulles augmente, le délai diminue lorsque la température augmente. Un temps d'attente entre le moment où la tension externe est appliquée aux électrodes et la lecture du courant doit être respecté. Ce délai permet au régime convectif des bulles d'atteindre le régime permanent. On suggère donc un temps d'attente de 30 secondes en usine.

7.6- Courbes d'étalonnage du débitmètre électrochimique

L'utilisation du débitmètre électrochimique nécessite la disponibilité préalable de courbes d'étalonnage reliant le courant électrique mesuré dans le circuit électrochimique à la vitesse de la liqueur Bayer. Le courant produit par la cellule électrolytique, composée de deux électrodes de platine plongées dans de la liqueur Bayer et opérant à un voltage de 6 volts, est fonction de la vitesse, de la température, de la concentration de NaOH, du rapport alumine/caustique et de la causticité. La causticité est définie comme :

$$causticité = \frac{[NaOH]}{[NaOH] + [Na_2CO_3]} \quad (7.1)$$

Cela implique que les courbes d'étalonnage du courant en fonction de la vitesse de la solution doivent être dressées en fonction de la concentration de NaOH (10-50-100-150-250 g/L), de la température (25-50-75-95 °C), du rapport alumine/caustique (0.60-0.65-0.70) et de la causticité (70-80-90%). Les intervalles de valeurs pour les différents paramètres représentent l'environnement typique d'une série de décanteurs.

L'étalonnage constitue un ensemble de 180 courbes qui constitueront la base de données. Les 180 essais sont séparés en 9 séries d'essais pour lesquelles le rapport alumine/caustique et la causticité sont fixés. Par exemple, pour la série 1, le rapport alumine/caustique est fixé à 0.60 et la causticité à 70%. Ensuite, pour chacune des 5 concentrations de NaOH, les courbes pour les 4 températures sont établies. Pour chacune des 9 séries, de la liqueur mère est amenée de l'usine Vaudreuil. Premièrement, la liqueur mère est analysée par potentiométrie avec l'appareil *TITNET* de la compagnie *OMÉGA*. Deuxièmement, les quantités d'eau, d'alumine, de NaOH et de carbonates à ajouter ou à extraire sont calculés à l'aide d'un programme *Excel*. Par la suite, il faut effectuer une «digestion» pour que tous les constituants soient dissous. La «digestion» est effectuée dans un réacteur *PARR* où la température atteint 140 °C pendant au moins 10 minutes. Finalement, une deuxième analyse potentiométrique est effectuée pour vérifier si les cibles ont été atteintes. Par exemple, toujours pour la série 1, on obtient 7 litres de liqueur à la concentration de 250 g/L, un rapport alumine/caustique de 0.60 et une causticité de 70%. Au moyen de simple dilution, les 4 autres concentrations sont obtenues, soient : 50-100-150-200 g/L. Après chaque dilution, les concentrations des constituants sont vérifiées une dernière fois par potentiométrie. .

Le montage pour calibrer la cellule électrochimique en fonction de la vitesse de l'écoulement est schématisé à la figure 7.5. Il consiste en un circuit hydraulique fermé comportant une pompe péristaltique à affichage numérique située en amont d'un réacteur *PARR* d'une capacité de 4 litres qui maintient constante la température de la solution.

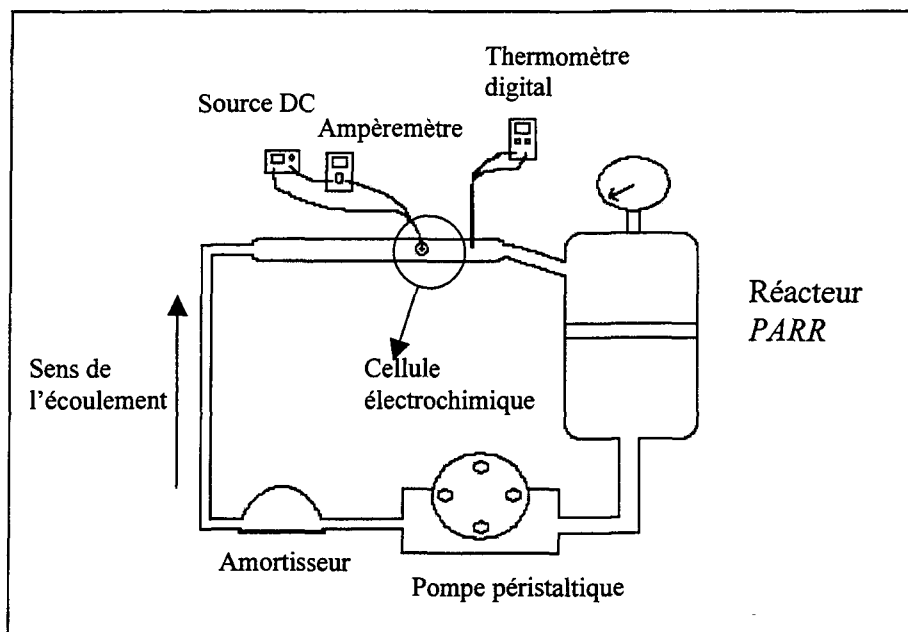


Figure 7.5 Montage expérimental servant à l'étalonnage de la cellule électrochimique

Un amortisseur est placé à la sortie de la pompe pour diminuer les pulsations dues à la pompe qui sont plus importantes à faibles vitesses. La cellule électrochimique, présentée à la section précédente, est fixée au 2/3 d'un tube de verre d'un diamètre interne de 1 cm et d'une longueur de 30 cm dans le sens de l'écoulement. Le volume total de fluide circulant dans le circuit est d'environ 3 L.

7.7- Protocole expérimental pour l'étalonnage d'une série (20 courbes)

Dans la section précédente, il a été mentionné que la composition de la liqueur est ajustée et vérifiée par potentiométrie préalablement. Par la suite, la liqueur est chauffée en ajustant la température désirée sur le contrôleur du réacteur *PARR*. On doit ajouter au moins 2 °C à la température cible sur le contrôleur pour compenser les pertes de chaleur

que subit la liqueur au moment où elle commencera à circuler dans le circuit hydraulique. De plus, un thermomètre digital utilisant un thermocouple situé en aval de la cellule électrochimique donne la température locale de la liqueur circulant dans le système hydraulique pendant la durée de l'essai. Lorsque la température cible est atteinte, une petite quantité de liqueur est injectée dans le système à l'aide de la pompe pour noter la valeur du courant initial (lorsque la vitesse d'écoulement est nulle). Lorsque le liquide est stable, la source de tension est mise en marche. L'effervescence des bulles débute instantanément. Au début d'un essai, lorsque la liqueur est au repos, il faut attendre environ une minute pour atteindre le régime permanent de la réaction chimique hétérogène. Par contre, pour les 8 autres débits, ce temps d'attente n'est pas nécessaire car la réaction n'est jamais arrêtée. Toutefois, un temps d'environ 20 secondes est requis lorsque que le débit de la pompe péristaltique est changé dans le but d'obtenir un profil de vitesse le plus stable possible dans le tube de verre contenant la cellule électrolytique.

Les lectures de courant sont prises à l'aide du multimètre *Fluke 89 IV*. Compte tenu du caractère turbulent de la couche limite aux électrodes, le courant produit par la cellule électrochimique oscille autour d'une valeur moyenne. Le multimètre lit et enregistre 20 valeurs à la seconde pendant 15 secondes pour présenter une valeur de courant moyen basée sur un échantillon d'environ 300 valeurs.

La relation entre le débit de la pompe et la vitesse de la solution est donnée par la méthode du volume de contrôle :

$$u_{\text{moy}} = \frac{Q}{A} \quad (7.2)$$

où Q est le débit volumique [cm^3/s] et A , l'aire de la section du conduit en [cm^2].

Le débit a été mesuré à l'aide d'un cylindre gradué de 1L et d'un chronomètre. Le système hydrodynamique permet d'atteindre des vitesses allant jusqu'à 60 cm/s.

7.8- Essais en usine

Pour les campagnes de mesures en usine, le prototype schématisé à la figure 7.6 est utilisé. La cellule électrochimique du prototype a exactement les mêmes dimensions physiques que la cellule d'étalonnage. Le prototype nécessite une source de tension stable, un ampèremètre, un thermomètre digital et les courbes d'étalonnage ou un ordinateur portatif (facultatif). La sonde de thermocouple permet une lecture instantanée de la température de la solution.

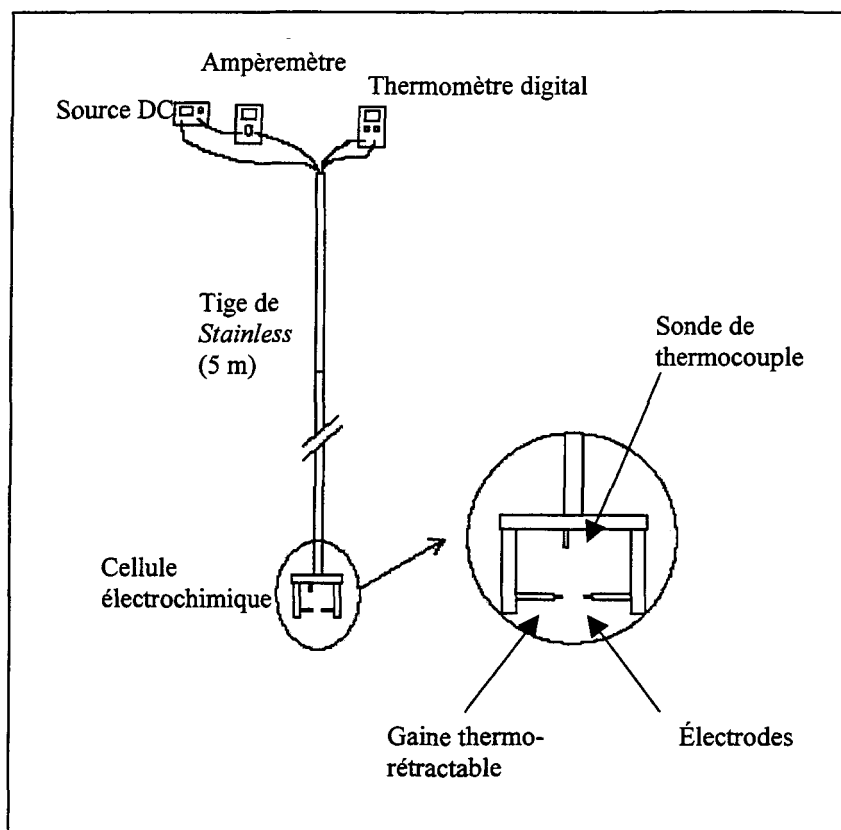


Figure 7.6 Prototype servant aux mesures en usine

Le courant et la température de la solution peuvent être lus directement sur le prototype. Quant à la vitesse instantanée, elle peut être obtenue avec les courbes d'étalonnage. Cependant, une analyse par potentiométrie de la liqueur à mesurer est préalable à l'interprétation des courbes d'étalonnage ou au fonctionnement du programme, car le *ratio alumine/caustique*, la *causticité* et la concentration en NaOH sont des paramètres qui font varier le courant.

CHAPITRE 8

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'étalonnage du courant produit par une cellule électrolytique en fonction de la vitesse de l'écoulement est le sujet de ce projet de recherche. Les expériences en laboratoire ont démontré que ce courant n'était pas seulement fonction de la vitesse mais aussi de la température, de la concentration de NaOH, du ratio alumine/caustique et de la causticité. En premier lieu, dans ce chapitre, tous ces paramètres seront étudiés individuellement pour faciliter l'analyse de leur contribution sur le courant total. En second lieu, la reproductibilité de la méthode électrochimique sera présentée ainsi que l'incertitude engendrée par celle-ci sur la vitesse. Finalement, les résultats de la campagne de mesures en usine du 27 janvier 2003 seront présentés.

8.1- Courbes d'étalonnage du courant en fonction de la vitesse du fluide

Le voltage appliqué par une source externe à une cellule électrolytique est divisé en quatre parties : le potentiel à l'équilibre, la polarisation ohmique, la polarisation d'activation et la polarisation de concentration. L'écoulement autour des électrodes diminue la polarisation de concentration (Figure 6.1) [1,19,20]. Comme le potentiel appliqué reste constant à 6 V, cette diminution de la polarisation de concentration se traduit par une augmentation des deux autres polarisations. Une augmentation de la polarisation

d'activation a pour effet d'augmenter le courant produit par la cellule. Lorsqu'il y a augmentation du courant, il y a évidemment augmentation de la perte ohmique. Il s'ensuit que le courant augmente lorsque la vitesse de l'écoulement augmente [1,2,19,20]. Les figures 8.1 à 8.5 ci-dessous sont des exemples de courbes obtenus expérimentalement.

La figure 8.1 ci-dessous, représente une courbe typique du courant produit en fonction de la vitesse de la solution obtenue à 50 °C à une concentration de NaOH de 100 g/L, une causticité de 80 % et un ratio alumine/caustique de 0.65.

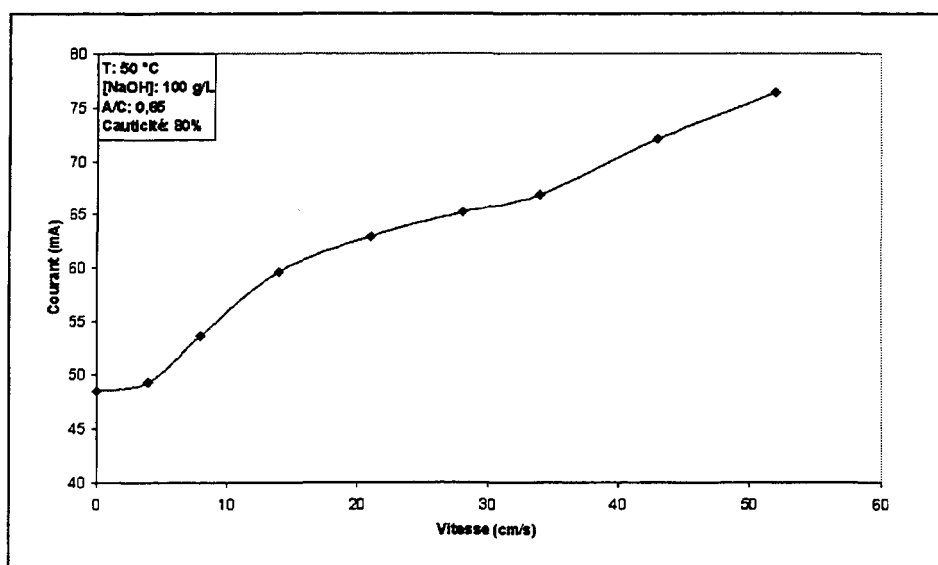


Figure 8.1 Courbe typique du courant vs vitesse

Tous les 180 essais ont démontré que le courant produit par la cellule électrolytique augmente lorsque la vitesse d'écoulement augmente. En effet, la vitesse augmente la valeur du courant d'au moins de 60 % entre la valeur du courant à la vitesse nulle et la valeur du courant à la vitesse maximale qui est de 52 cm/s et cela, indépendamment de la température

et de la concentration de NaOH. Ces augmentations de courant sont principalement dues à des effets hydrodynamiques, car tous les paramètres qui influencent les réactions chimiques sont maintenus constants lors d'un essai.

Il est à noter que la famille de courbes à 10 g/L ne sera pas caractérisée dans ce mémoire parce que la méthode atteint son point de saturation à très basse vitesse. Le courant initial subit une bonne augmentation entre 5 et 15 cm/s, et ensuite, le courant augmente très peu. Cela implique que la méthode électrochimique est moins sensible pour des vitesses au-dessus de 20 cm/s. La figure 8.2, ci-dessous, caractérise cette situation.

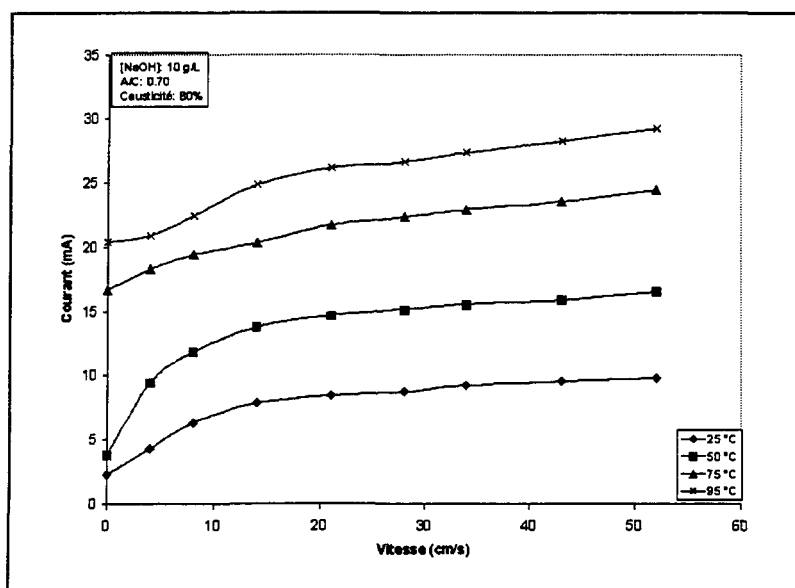


Figure 8.2 Courbe typique du courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 10 \text{ g/L}$

8.1.1- Courbes caractéristiques pour des [NaOH] de 50 et 100 g/L

Pour des concentrations de NaOH de 50 et 100 g/L, ce qui représente un ensemble de 72 courbes, la courbe typique du courant en fonction de la vitesse peut se décomposer en général, en 3 régions, représentant chacune un comportement distinct.

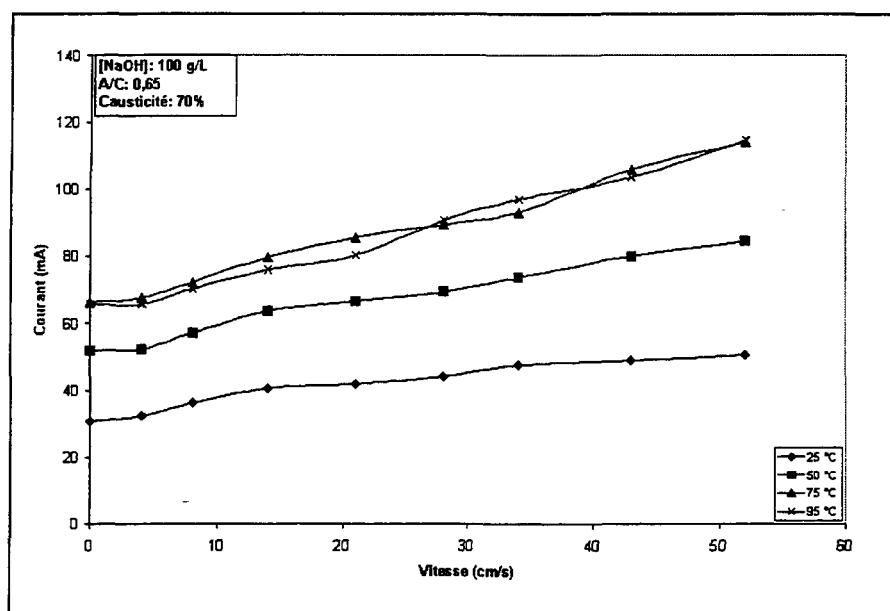


Figure 8.3 Courbe vitesse vs courant à [NaOH] = 100 g/L

La première région se situe entre 0 et 5 cm/s. Dans cet intervalle, la vitesse d'écoulement influence peu le courant produit par la cellule électrolytique. En effet, c'est la limite de détection inférieure de la méthode électrochimique, car à ces vitesses, la convection causée par les bulles prédomine sur la vitesse d'écoulement. La vitesse d'écoulement du fluide doit être supérieure à 5 cm/s pour être détectée. Pour des faibles courants, lorsque [NaOH] = 50 g/L et $T < 50^{\circ}\text{C}$, le plateau est moins prononcé, car le

nombre de bulles est peu élevé. Cela implique que la sonde électrochimique est plus précise pour des petites vitesses lorsque la $[\text{NaOH}]$ est faible et que la température est peu élevée.

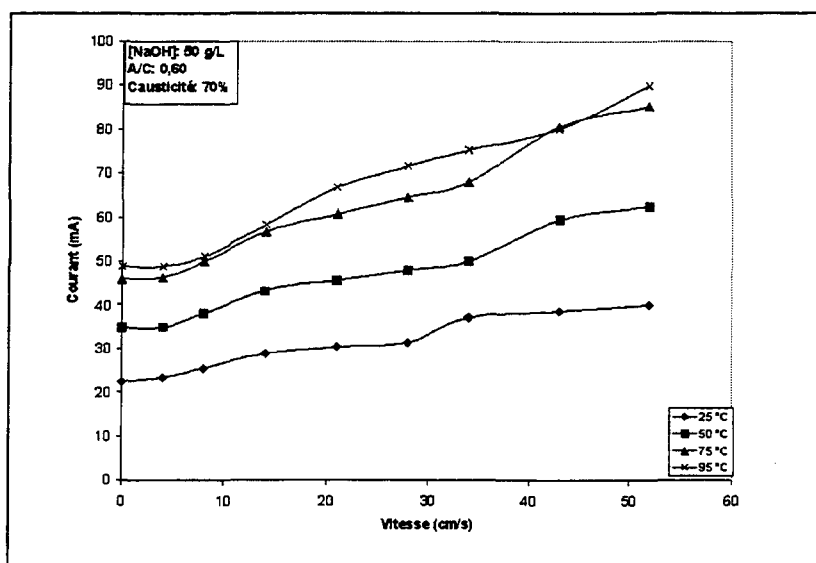


Figure 8.4 Courbe vitesse vs courant à $[\text{NaOH}] = 50 \text{ g/L}$

La deuxième région se situe environ entre 5 et 35 cm/s. Dans cette région, le courant dépend fortement de la vitesse de l'écoulement. La pente y est grande initialement puis décroît ensuite lentement. La troisième région de la courbe présente généralement une pente positive plus grande que celle de la zone centrale où l'augmentation de la pente se produit habituellement vers une vitesse de 35 cm/s.

8.1.2- Courbes caractéristiques pour des $[\text{NaOH}]$ de 150 et 250 g/L

La courbe caractéristique du courant en fonction de la vitesse pour ces concentrations présente 2 à 3 régions.

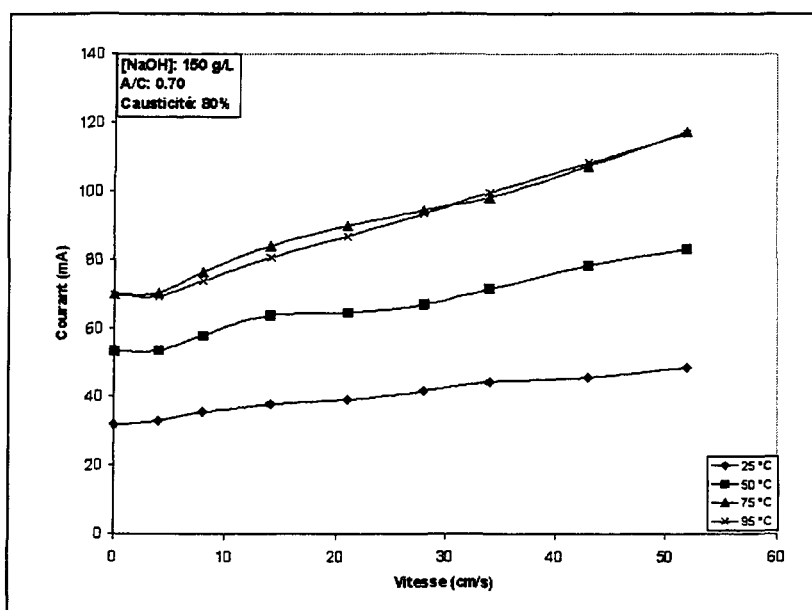


Figure 8.5 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150 \text{ g/L}$

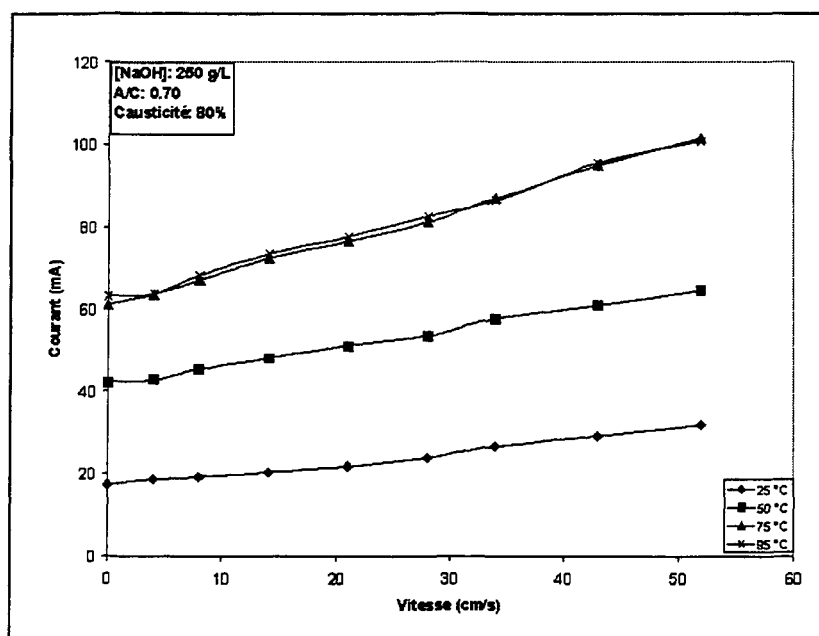


Figure 8.6 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250 \text{ g/L}$

La première région se situe toujours entre 0 et 5 cm/s. Comme pour les faibles concentrations, à ces vitesses, la convection causée par les bulles prédomine. L'emplacement de la deuxième zone varie. À faible température, $T < 50^{\circ}\text{C}$, il est fréquent que la deuxième zone s'étende jusqu'à 50 cm/s. Pour des $T > 50^{\circ}\text{C}$, la deuxième se situe entre 5 et 15 cm/s ou entre 5 et 35 cm/s. La troisième zone se situe 15 et 50 cm/s ou entre 35 et 50 cm/s.

8.1.3- Hypothèses sur l'augmentation du courant en fonction de la vitesse

L'augmentation du courant produit par la cellule électrolytique en fonction de la vitesse d'écoulement d'un fluide est un phénomène très complexe. Habituellement, les auteurs qui utilisent cette méthode, décrivent les résultats sans trop s'attarder aux raisons physiques du phénomène.

D'après la démonstration du physicien Landau [14], la position du point de décollement de la couche limite oscille autour d'une valeur moyenne fixe lorsque l'écoulement autour du cylindre est laminaire. En effet, il a démontré que les points constituant les lignes de décollement sont des points singuliers des solutions des équations de Prandtl pour la couche limite laminaire. En d'autres mots, l'augmentation du courant en fonction de la vitesse n'est pas le résultat d'une augmentation de l'aire active du cylindre en amont du décollement car la position du point de décollement de la couche limite en régime laminaire n'est pas fonction du nombre de Reynolds.

La courbe caractéristique 8.1 du courant en fonction de la vitesse pourrait être expliquée qualitativement, à faible nombre de Reynolds, par la compression due à l'écoulement de la couche limite laminaire. À ces vitesses, on peut supposer que l'écoulement symétrique ne contribue presque pas au transfert de masse en aval du cylindre. À des vitesses plus élevées, lorsque l'épaisseur de la couche limite laminaire a atteint sa valeur minimale, l'écoulement stationnaire se brise pour faire place à l'allée tourbillonnaire de Von Kàrmàn, ce qui aurait pour effet d'augmenter le transfert de masse à l'électrode.

8.1.4- Différences entre les courbes caractéristiques pour le paramètre vitesse

Les courbes caractéristiques pour les fortes concentrations ($[\text{NaOH}] = 150$ et 250 g/L) ont la même forme générale que les courbes à faibles concentrations ($[\text{NaOH}] = 50$ et 100 g/L) malgré de petites différences. Les courbes à forte concentration tendent vers un comportement plus linéaire que les courbes à faible concentration. Il est possible que les petites oscillations présentent aux faibles concentrations existent aux fortes concentrations mais qu'elles ne soient pas distinguables compte tenu des différences physiques et chimiques des liqueurs. Ces différences peuvent être de nature purement hydrodynamique, chimique ou une combinaison des deux.

Premièrement, en supposant que la dépendance du courant produit en fonction de la vitesse est purement de nature hydrodynamique, le seul paramètre physique

hydrodynamique qui varie entre les fortes et faibles concentrations est la viscosité de la liqueur Bayer. Il y a aussi densité de la liqueur qui varie mais cette variation est négligeable par rapport à la variation de la viscosité. D'après la mécanique des fluides, la viscosité joue un rôle essentiel sur le régime d'écoulement autour des électrodes ainsi que sur l'épaisseur de la couche limite [9]. La viscosité influence le régime d'écoulement par le nombre de Reynolds basé sur le diamètre de l'électrode :

$$Re_d = \frac{\rho u_x d}{\mu} \quad (8.1)$$

où ρ est la densité de la liqueur Bayer en kg/m^3 , u_x la vitesse moyenne en m/s , d le diamètre de l'électrode en m et μ la viscosité dynamique en $\text{N}\cdot\text{s/m}^2$.

Le tableau 8.1 donne les valeurs obtenues approximatives du nombre de Reynolds pour les concentrations de NaOH de 100 et de 250 g/L. Les valeurs sont calculées à partir des paramètres physiques déterminés par Cousineau [18].

Nombres de Reynolds calculés				
	[NaOH] = 100g/L		[NaOH] = 250 g/L	
$u(\text{cm/s})$	T=25 °C	T=95°C	T=25°C	T=95°C
5	10	40	5	10
15	35	120	10	35
35	75	275	25	75
50	110	400	35	110

Tableau 8.1 Nombre de Reynolds vs vitesse à [NaOH =]100 g/L et 250 g/L pour T = 25 °C et 95°C

Le tableau 8.1 montre que l'écoulement autour de l'électrode à 100 g/L de NaOH et 25 °C est semblable à l'écoulement existant aux conditions de 250 g/L et 95°C. Aux fortes concentrations et aux basses températures, le comportement des courbes d'étalonnage pourrait être expliqué par les faibles valeurs du nombre de Reynolds basé sur le diamètre de l'électrode. Pour ces valeurs, il est possible que le régime d'écoulement ne permette pas le développement des tourbillons de Von Kàrmàn, ce qui entraîne une contribution moindre au transfert de masse pour les hautes vitesses.

Deuxièmement, les différences entre les courbes caractéristiques aux faibles et aux fortes concentrations de NaOH pourraient être expliquées chimiquement. La mobilité des ions en solution est affectée par la concentration de NaOH. Aux fortes concentrations, la quantité d'eau libre est basse, ce qui a pour effet de diminuer la mobilité des ions. De plus, en utilisant la relation de Nernst-Einstein, qui relie la mobilité des ions au coefficient de

diffusion, on en vient à la conclusion que le coefficient de diffusion diminue aussi lorsque la concentration de NaOH augmente. Les coefficients d'activité des réactifs et des produits diminuent aussi lorsque la concentration augmente. Ces trois facteurs peuvent avoir comme effet de limiter la variation de la pente du courant en fonction de la vitesse pour les fortes concentrations de NaOH.

Finalement, il est possible que ces petites différences soient dues à une superposition des changements physiques et chimiques de la liqueur Bayer aux différentes concentrations de NaOH.

8.2- Influence de la température

La température est un paramètre très difficile à analyser. En effet, la température fait varier la vitesse des réactions d'oxydoréduction ainsi que la conductivité électrique, la viscosité et le coefficient de diffusion dans liqueur Bayer. La température joue un rôle essentiel dans l'amplitude du courant produit par la cellule. En effet, le courant initial ($u_x = 0$ cm/s) augmente en moyenne de 200% entre 25 et 75°C. Dans cette section, nous allons analyser chaque terme du potentiel appliqué pour comprendre leur comportement en fonction de la température.

Du point de vue chimique, la température augmente le nombre de molécules ayant l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel. Ce déplacement de population fait évidemment augmenter l'énergie moyenne des réactifs, ce qui augmente la vitesse des

réactions. Le courant produit par une cellule électrolytique augmente généralement lorsque la température de la solution ionique augmente. Comme la polarisation d'activation est responsable du passage du courant à travers la cellule électrolytique, si le courant d'une pile électrolytique augmente, il faut nécessairement que la polarisation d'activation augmente.

Premièrement, le potentiel à l'équilibre E_n est donné par l'équation de Nernst :

$$E_n = E^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{c_R^b \dots}{c_O^b \dots} \right\} \quad (8.2)$$

où $E^{o'}$ est le potentiel standard conditionnel.

La variation du potentiel à l'équilibre en fonction de la température dépend de la variation du potentiel standard conditionnel ainsi que du deuxième terme qui contient directement la température. En supposant que la température ne change pas les concentrations des produits et des réactifs, ce terme peut entraîner une variation maximale de l'ordre de 1.5 mV. Le potentiel conditionnel est beaucoup plus compliqué à analyser parce qu'il contient plusieurs éléments. Il comprend le potentiel standard E^0 , le logarithme des coefficients d'activité des réactifs et des produits, l'effet du solvant, l'effet de la spéciation et une correction pour la chaîne de réactions possibles. Compte tenu que le potentiel appliqué à la cellule est constant et que la nature des électrodes reste la même, tous ces termes incorporés dans le potentiel conditionnel ne devraient pas varier significativement en fonction de la température sauf pour le potentiel standard qui est relié à la différence des énergies libres

de Gibbs entre les produits et les réactifs. La différence d'énergie libre de Gibbs entre les réactifs et les produits diminue lorsque la température augmente, car l'énergie de Gibbs d'un gaz diminue beaucoup plus rapidement que celle d'un liquide comme le montre la figure 8.7.

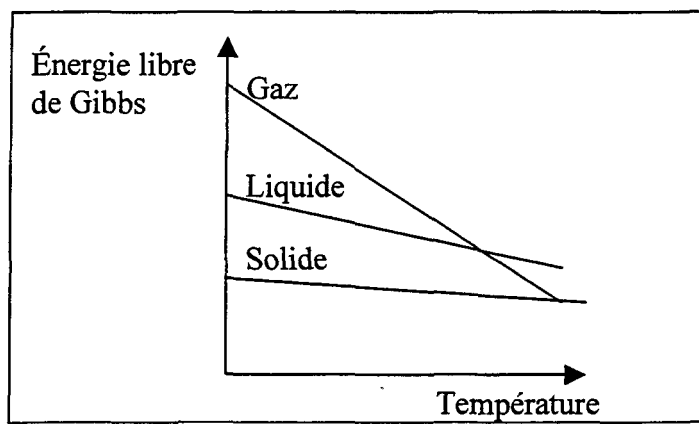


Figure 8.7 Énergie de Gibbs vs la température [15]

Cela implique que le potentiel standard diminue en fonction de la température. Donc, en négligeant la contribution du terme de correction de la concentration (le deuxième terme) dans l'équation de Nernst, le potentiel à l'équilibre E_n devrait diminuer lorsque la température augmente.

La polarisation ohmique η_{ohm} est aussi compliquée à analyser. Cette complication provient premièrement du fait que la conductivité électrique de la liqueur Bayer n'augmente pas sur toute la gamme des températures étudiées comme le montre la figure 8.8 ci-dessous.

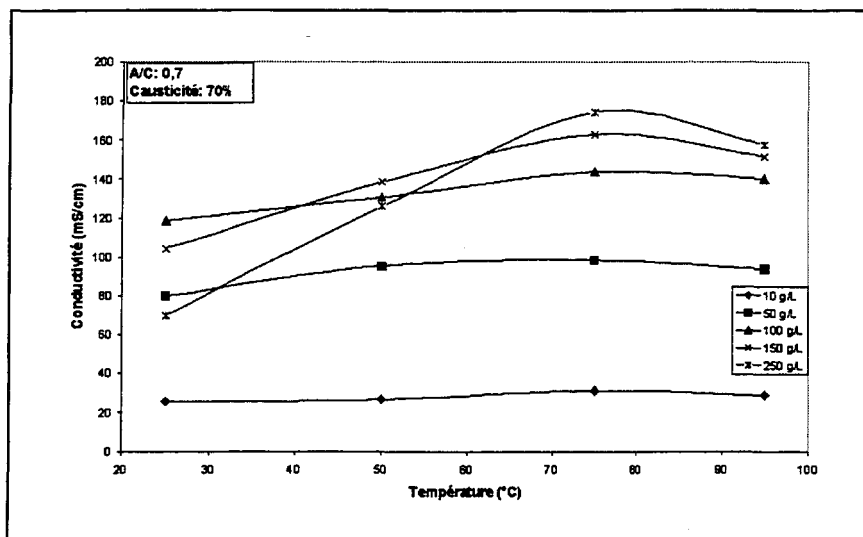


Figure 8.8 Conductivité électrique vs la température

Ces données ont été mesurées en laboratoire avec de la liqueur Bayer à 0,70 de ratio A/C, une causticité de 70% et une $[\text{NaOH}]$ qui varie entre 10 et 250 g/L. On remarque que la conductivité de la liqueur cesse d'augmenter à partir de 75°C. Pour un courant constant, la polarisation ohmique devrait diminuer jusqu'à 75°C pour ensuite augmenter légèrement. De plus, puisqu'une augmentation de température accélère les réactions électrochimiques, cela entraîne une augmentation de courant qui résulte en une augmentation de la polarisation ohmique. Il devient ainsi très difficile de prédire empiriquement si l'effet de la polarisation ohmique augmentera ou diminuera avec la température. La figure 8.9 ci-dessous représente le courant en fonction de la température pour 3 vitesses spécifiques soient 8, 21 et 43 cm/s. La courbe de la conductivité électrique a été superposée pour mettre en évidence la relation qui existe entre la température, le courant produit et la conductivité électrique. Avec les résultats de la figure 8.9, il devient facile de déterminer si la

polarisation ohmique augmente avec la température. La polarisation ohmique est proportionnelle au rapport $\frac{I}{\sigma}$:

$$\eta_{ohm} = C \left(\frac{I}{\sigma} \right) \quad (8.3)$$

où I est le courant, σ la conductivité électrique et C , un facteur géométrique.

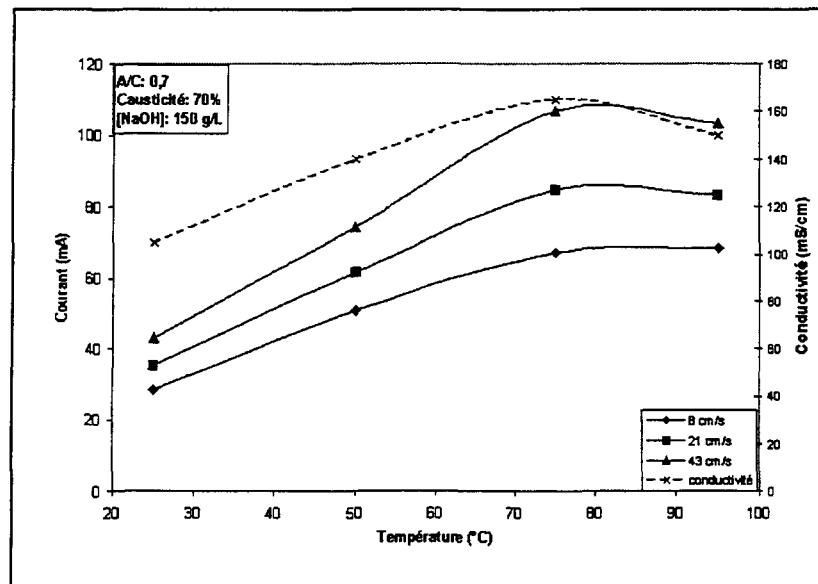


Figure 8.9 Courant vs la température à des vitesses données

Les résultats obtenus pour les trois vitesses sont présentés dans le tableau 8.2.

T(°C) \ V(cm/s)	8	21	43
25	0.27	0.32	0.36
50	0.36	0.43	0.50
75	0.43	0.51	0.65
95	0.46	0.53	0.66

Tableau 8.2 Rapport I/σ en fonction la température pour différentes vitesses

Entre 25°C et 75°C, la polarisation ohmique augmente en fonction de la température jusqu'à environ 75°C malgré l'augmentation simultanée de la conductivité électrique. Entre 75 et 95°C, la polarisation ohmique est presque constante. Cela peut s'expliquer par une diminution simultanée de la conductivité électrique et du courant produit par la cellule électrolytique. Donc, il est très probable que cette diminution de courant entre 75°C et 95°C soit le résultat d'une diminution de conductivité électrique de la liqueur Bayer.

La polarisation de concentration est la plus compliquée à analyser. Cette polarisation dépend principalement du transfert de masse aux sites réactionnels qui sont situés sur la surface des électrodes. Ce transfert de masse dépend de l'épaisseur de la couche stagnante de diffusion et évidemment du coefficient de diffusion. L'épaisseur de la couche limite dépend de la viscosité. Le coefficient de diffusion et la viscosité dépendent de la température. Donc, la polarisation de concentration dépend de la température. Premièrement, la variation de la viscosité a été discutée précédemment au chapitre 2.

Comme le montre la figure 2.5, la viscosité diminue avec la température. Il y a une très grande diminution de la viscosité entre 25 et 75°C comparativement à une légère diminution entre 75 et 95°C. L'épaisseur de la couche limite laminaire est proportionnelle à la viscosité [7,8,9,10]. Donc, si la viscosité diminue en fonction de la température, alors l'épaisseur de la couche limite diminue aussi en fonction de la température. Évidemment, cette diminution d'épaisseur est plus significative entre 25 et 75°C. Cette diminution de la couche limite augmente le gradient de concentration, ce qui a pour effet d'augmenter le transfert de masse de manière significative entre 25 et 75°C. Entre 75 et 95°C, cette augmentation du transfert de masse est moins importante.

La théorie cinétique des gaz précise l'interaction entre la température et le coefficient de diffusion [7]:

$$D = \lambda \bar{v} \quad (8.4)$$

où λ est le libre parcours moyen et \bar{v} la vitesse moyenne des molécules.

Si on applique cette relation aux liquides, compte tenu que la vitesse moyenne des molécules augmente avec la température, alors le coefficient de diffusion devrait augmenter en fonction de la température. Cette augmentation devrait être constante entre 25 et 95°C. Ainsi, la majeure partie de la diminution de la polarisation de concentration devrait avoir lieu entre 25 et 75°C pour ensuite diminuer légèrement entre 75 et 95°C.

L'effet de la température sur les termes du potentiel appliqué peut se résumer à l'aide de la figure ci-dessous :

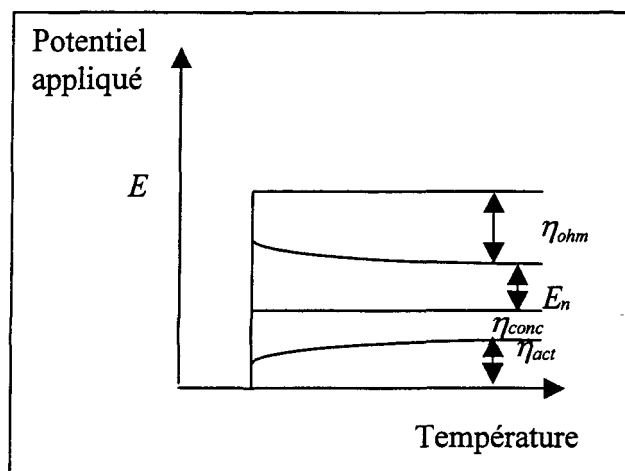


Figure 8.10 Répartition du potentiel appliqué en fonction de la température

8.3- Influence de la concentration de NaOH

La concentration de NaOH dans la solution ionique joue un rôle important dans l'amplitude du courant produit par la cellule électrolytique car les ions OH^- sont les réactifs de la réaction électrochimique à l'anode. En effet, le courant initial ($u_x = 0 \text{ cm/s}$) augmente de 200 % en moyenne entre 50 et 150 g/L de NaOH. Le courant augmente en fonction de la concentration de NaOH, atteint un maximum à environ 150 g/L et par la suite diminue légèrement jusqu'à 250 g/L comme le montre la figure 8.11. Les données sont présentées pour trois vitesses différentes soient 8, 21, 43 cm/s à une température de 75°C, un rapport A/C de 0.70 et une causticité de 70%.

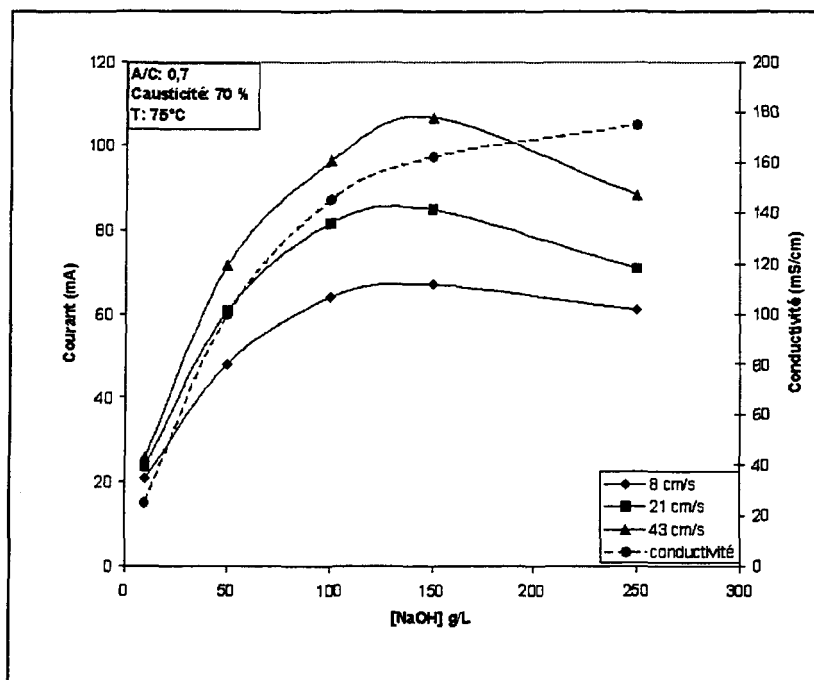


Figure 8.11 Courant vs la [NaOH] à des vitesses données

Une augmentation de concentration de NaOH augmente la concentration des anions OH^- , ce qui augmente la vitesse de la réaction électrochimique. Lorsque la concentration de NaOH atteint son point de saturation vers 150 g/L (pour 75°C), l'activité des espèces participant aux réactions d'oxydoréduction décroît, ce qui implique une vitesse de réaction électrochimique moins rapide à 250 g/L. En-dessous de 150 g/L, l'augmentation de concentration est bénéfique pour l'amplitude du courant mais au-dessus de 150 g/L, l'ajout de NaOH est nuisible. La figure 8.16 montre aussi la courbe de la conductivité électrique en fonction de la concentration de NaOH. La conductivité électrique augmente entre 150 et 250 g/L tandis que le courant diminue. Si la concentration de NaOH influençait seulement la conductivité électrique, le courant devrait augmenter entre 150 et 250 g/L. Comme le montre la figure 2.7, la viscosité de la liqueur Bayer est très dépendante de la concentration

de NaOH. La viscosité à 250 g/L est toujours au moins 2 fois celle à 150 g/L indépendamment de la température. Alors, cette diminution de courant entre 150 et 250 g/L peut principalement s'expliquer par la viscosité. Comme cela a été mentionné précédemment, la viscosité joue un rôle très important dans le transfert de masse. Plus la viscosité est élevée, plus la couche de diffusion est épaisse, moins le gradient de concentration est élevé et plus le transfert de masse à l'électrode est faible. Entre 150 et 250 g/L, l'augmentation de viscosité prédomine sur l'augmentation de conductivité électrique tandis qu'au-dessous de 150 g/L, c'est l'augmentation de conductivité électrique qui prévaut dans cette région. Cela pourrait expliquer cette diminution observée entre 150 et 250 g/L.

8.4- Influence de la causticité et du rapport A/C

La causticité et le rapport A/C ont un rôle beaucoup moins important sur l'amplitude du courant produit par la cellule comparativement à la vitesse, la température et la [NaOH]. En effet, le courant augmente de 6% en moyenne entre 70 et 90% de causticité tandis qu'il diminue en moyenne de 5% entre 0.60 et 0.70 pour le ratio A/C. La causticité est le rapport de la concentration de NaOH sur la somme de la concentration de NaOH et de carbonate présente dans la liqueur Bayer. La figure 8.12 montre l'influence de la causticité sur le courant produit par la cellule électrochimique. Les données sont présentées pour trois vitesses différentes soient 8, 21, 43 cm/s à une température de 75°C, une [NaOH] de 150 g/L et un rapport A/C de 0,70.

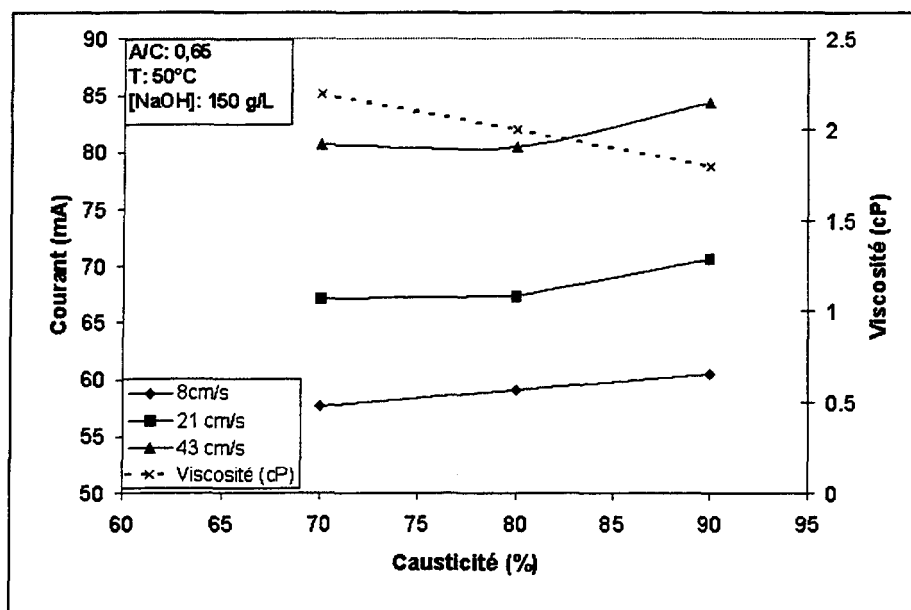


Figure 8.12 Courant vs la causticité à des vitesses données

Le courant électrolytique augmente légèrement en même temps que la causticité croît. Pour une concentration de NaOH fixe, une augmentation de causticité signifie une diminution de la concentration de carbonate présente dans la liqueur Bayer. La présence de carbonate serait légèrement nuisible à la production de courant par la cellule.

Le rapport A/C est la concentration d'alumine sur la concentration de NaOH. La figure 8.13 montre l'influence du rapport A/C sur le courant produit par la cellule électrolytique. Les données ont été obtenues pour trois vitesses différentes soient 8, 21, 43 cm/s à une température de 50°C, une [NaOH] de 150 g/L et une causticité de 80%.

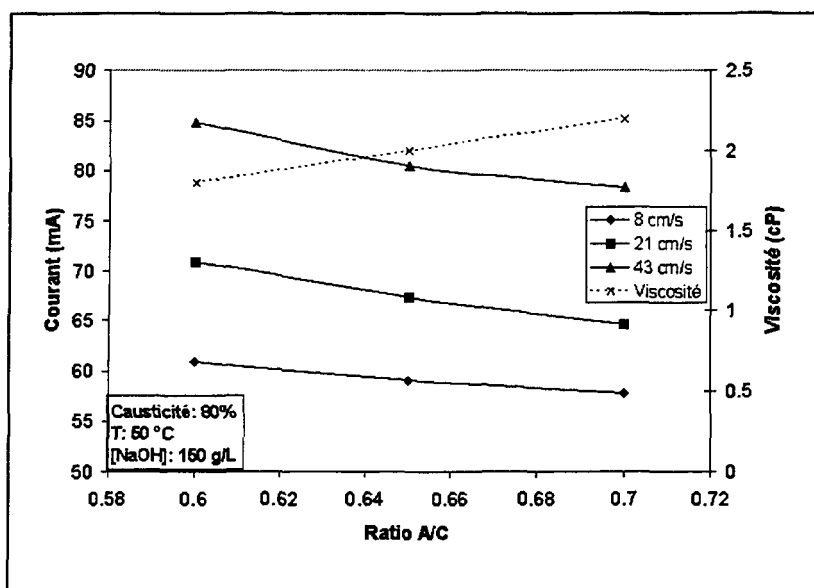


Figure 8.13 Courant vs le rapport A/C à des vitesses données

L'augmentation du rapport A/C fait diminuer légèrement le courant produit par la cellule. À concentration de NaOH fixe, une augmentation du ratio A/C augmente la concentration d'alumine présente dans la liqueur Bayer. Cette présence d'alumine nuit à la production de courant, tout comme la présence de carbonate.

La présence de carbonate et d'alumine augmente la viscosité de la liqueur Bayer comme le montre la courbe superposée sur les figures 8.12 et 8.13. L'augmentation de viscosité entraîne une diminution du transfert de masse à l'électrode, ce qui a pour effet de diminuer le courant produit par la cellule électrolytique.

8.5- Reproductibilité et incertitude de la méthode électrochimique

Les courbes d'étalonnage pour des paramètres fixés sont très reproductibles. La figure 8.17 montre des essais qui ont été répétés 10 fois à une concentration de 150 g/L de NaOH, un rapport A/C de 0.70 et une causticité de 90 % pour les températures de 25, 50 et 75°C. Ces essais ont aussi été effectués pour la température de 95°C mais les résultats ne sont pas présentés sur la figure 7.14 car les courbes à 95 °C chevauchent celles à 75°C.

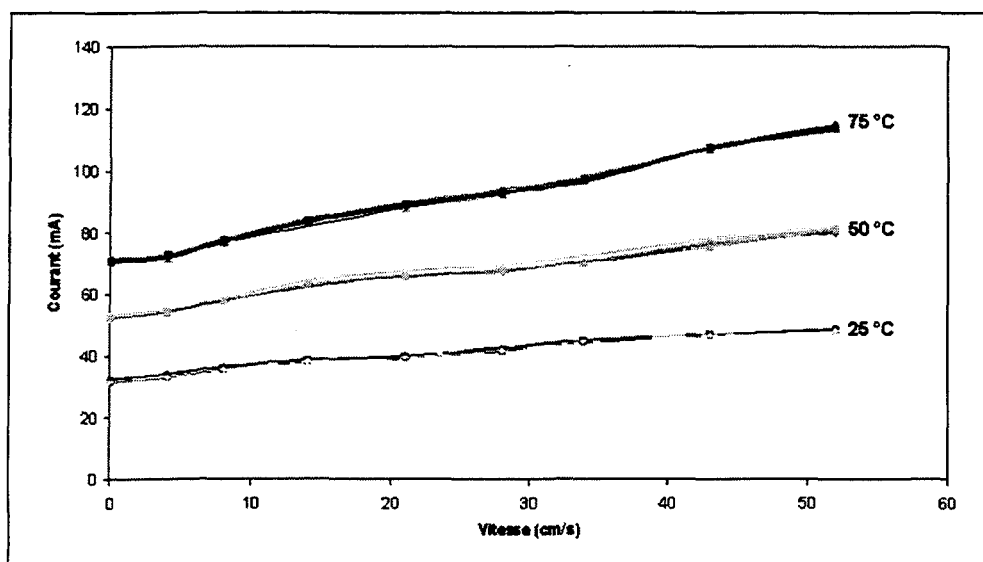


Figure 8.14 Reproductibilité de la méthode électrochimique

8.5.1- Incertitude sur le courant

Une analyse statistique des résultats présentés à la figure 8.14 donne un écart-type moyen sur l'échantillon de 0.27 mA pour la courbe à 25°C, 0.65 mA pour la courbe à 50°C, 0.53 mA pour la courbe à 75°C et 0.43 mA pour celle à 95°C. Il est à noter que l'incertitude engendrée par le multimètre est négligeable. En maximisant et en transposant l'incertitude

sur l'axe des x , cela correspond à un écart-type de 2 cm/s sur la vitesse de l'écoulement soit, pour des vitesses moyennes, une incertitude de l'ordre de 10 %.

8.5.2- Incertitude sur la vitesse moyenne

Lors de l'étalonnage de la pompe, la vitesse moyenne à l'intérieur du tube de verre ayant un diamètre intérieur de (0.996 ± 0.001) cm a été évaluée à l'aide de la formule donnée par la mécanique des fluides introduite au chapitre 7 :

$$u_x = \frac{Q}{A} \quad (8.5)$$

L'incertitude sur la vitesse moyenne est donnée par :

$$\Delta u_x = \sqrt{\left(\frac{\partial u_x}{\partial Q} \Delta Q\right)^2 + \left(\frac{\partial u_x}{\partial A} \Delta A\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{A} \Delta Q\right)^2 + \left(\frac{Q}{A^2} \Delta A\right)^2} \quad (8.6)$$

où $\Delta A = \pm 0.002 \text{ cm}^2$

Pour obtenir Δu_x , il faut préalablement évaluer l'incertitude sur le débit volumique mesurée à l'aide d'un cylindre gradué de 1L et d'un chronomètre. Le débit volumique est calculé à partir de la relation suivante :

$$Q = \frac{V}{t} \quad (8.7)$$

où V est le volume en cm^3 et t , le temps en s.

L'incertitude ΔQ est donnée par :

$$\Delta Q = \sqrt{\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \Delta V\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \Delta t\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{t} \Delta V\right)^2 + \left(\frac{V}{t^2} \Delta t\right)^2} \quad (8.8)$$

où $\Delta V = \pm 10 \text{ cm}^3$ et $\Delta t = \pm 0.2 \text{ s}$.

Avec des valeurs intermédiaires, l'équation (8.8) donne $\Delta Q = \pm 0.2 \text{ cm}^3/\text{s}$. En insérant ΔQ dans l'équation (8.6), on obtient $\Delta u_x = \pm 0.3 \text{ cm/s}$, soit pour des vitesses moyennes une incertitude de l'ordre de 1%. Ceci est négligeable en comparaison de l'incertitude reliée à la reproductibilité de la méthode.

8.6- Comparaison des courbes obtenues avec la littérature

La relation qui existe entre le courant produit par une cellule électrolytique et la vitesse d'écoulement en régime laminaire a été donnée au chapitre 6 :

$$I = \alpha + \beta u^{1/2} \quad (8.9)$$

où α est la contribution de la convection naturelle et β est le terme de convection. Ces deux constantes sont déterminées expérimentalement.

Pour chaque valeur de vitesse, Mizushina *et al.* [1] obtenait et mesurait le courant limite en faisant varier le voltage appliqué aux bornes de la cellule électrolytique. Dans la méthode qui a été développée dans ce projet de maîtrise, le courant limite n'est jamais atteint car le voltage d'opération de 6V n'est pas assez élevé (voir figure 7.2). De plus, l'atteinte du courant limite n'a d'importance que dans la recherche du coefficient de transfert de masse. Le courant limite est seulement un cas particulier de courant stationnaire contrôlé par le transfert de masse. Dans ce projet, le point important était d'obtenir un courant stationnaire à tous les essais pour avoir la certitude de mesurer les effets de la vitesse sur le courant et non l'obtention de résultats transitoires.

Dans ce projet, la production de bulles de gaz complique la comparaison. Ces bulles, sous la poussée d'Archimède, créent une convection «naturelle». Il faut donc inclure cette contribution à la vitesse dans l'équation (8.9) par une somme vectorielle des vitesses perçues par l'électrode.

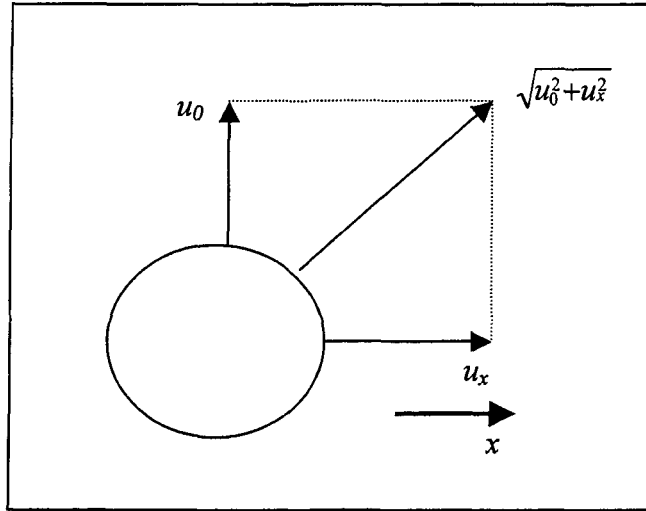


Figure 8.15 Vitesse résultante perçue par l'électrode

Pour Mizushina *et al.* [1], les courbes de courant en fonction de la vitesse débutent à une vitesse nulle tandis que dans le projet présent, compte tenu de la convection des bulles, les courbes débutent à 2 (cm/s). L'équation (8.9) devient :

$$I = \alpha + \beta (u_0^2 + u_x^2)^{1/4} \quad (8.10)$$

où α est la contribution de la convection naturelle, $\beta u_0^{1/2}$ est le terme de convection des bulles et u_x est la vitesse de l'écoulement engendrée par le gradient de pression.

Les figures 8.16 à 8.19 représentent des courbes d'étalonnage typiques sous la forme de l'équation (8.10).

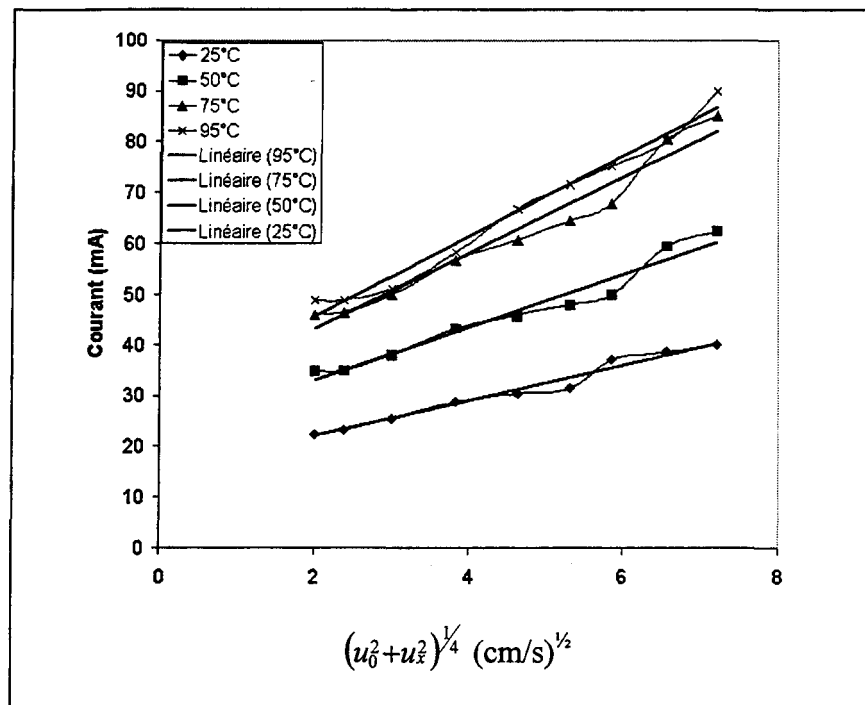


Figure 8.16 Corrélation linéaire de la figure 8.4 suivant l'équation (8.10)

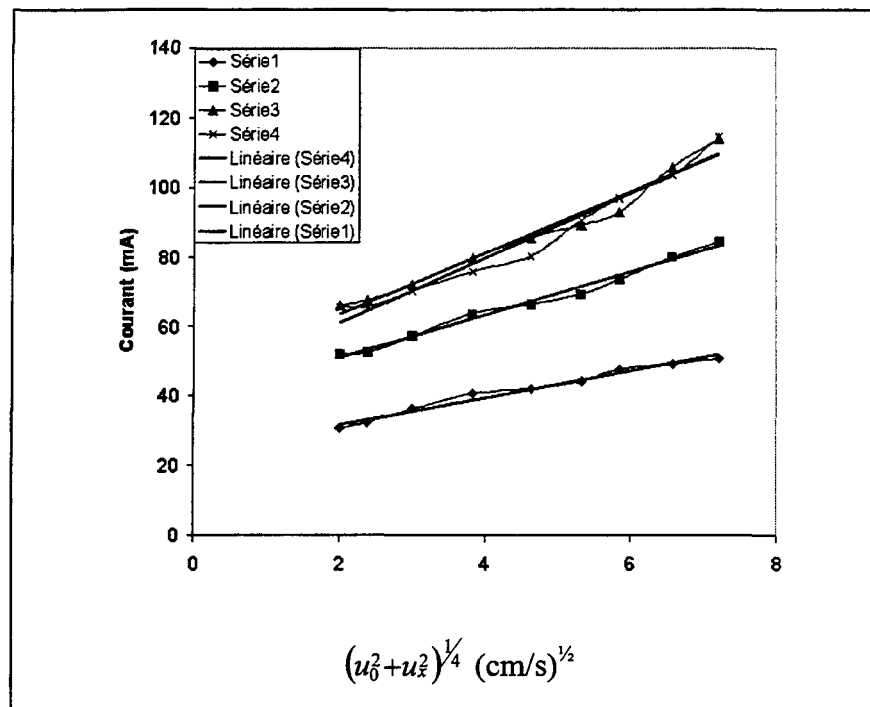


Figure 8.17 Corrélation linéaire de la figure 8.3 suivant l'équation (8.10)

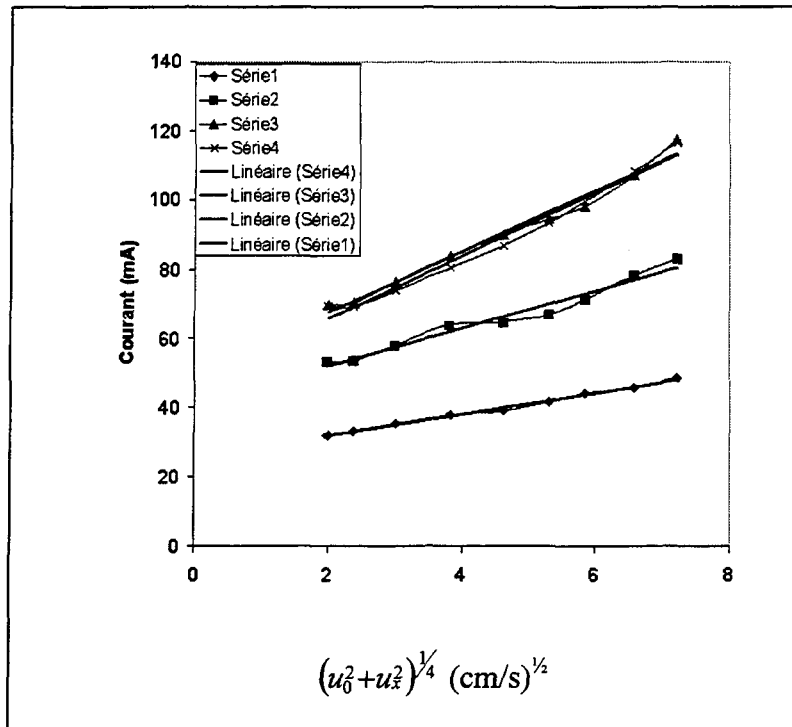


Figure 8.18 Corrélation linéaire de la figure 8.5 suivant l'équation (8.10)

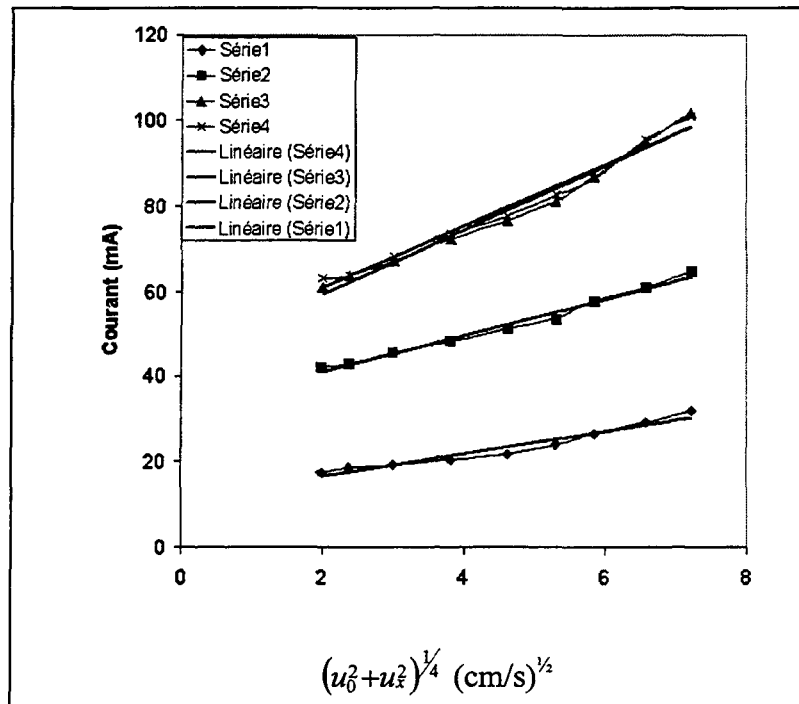


Figure 8.19 Corrélation linéaire de la figure 8.6 suivant l'équation (8.10)

L'extrapolation des droites de corrélation jusqu'à l'ordonnée à l'origine représente la valeur de courant engendrée seulement par la diffusion sans la présence de bulles aux électrodes. Cette contribution de la diffusion n'est pas négligeable. En effet, elle représente au moins 65 % du courant produit par la cellule lorsque la vitesse de l'écoulement est nulle. Dans cette situation, l'autre contribution provient de la convection engendrée par les bulles.

Le tableau 8.3 ci-dessous contient les valeurs des coefficients α et β pour les 4 figures précédentes ainsi que les valeurs du coefficient de corrélation linéaire.

Figure	Température (°C)	α (mA)	β (mA(cm/s) ^{-1/2})	R ²
7.8	25	15.13	3.46	0.9750
	50	22.57	5.23	0.9610
	75	28.27	7.44	0.9625
	95	29.89	7.88	0.9819
7.9	25	24.04	3.84	0.9792
	50	38.45	6.21	0.9889
	75	46.22	8.79	0.9714
	95	42.87	9.27	0.9687
7.10	25	25.73	3.07	0.9918
	50	40.83	5.52	0.9667
	75	50.37	8.70	0.9820
	95	47.69	9.05	0.9800
7.11	25	11.26	2.64	0.9520
	50	32.34	4.31	0.9852
	75	44.60	7.46	0.9785
	95	46.66	7.16	0.9802

Tableau 8.3 Valeurs de α , β et R² pour les 4 figures précédentes

En général, la pente de la droite, β , augmente entre 25 et 75 °C et par la suite, augmente légèrement entre 75 et 95 °C. Entre 25 et 75°C, le courant produit par la diffusion seule, α , suit la même tendance que le coefficient β . Entre 75 et 95 °C, une diminution de α est généralement observée.

8.6.1- Analyse de la variance pour une courbe moyenne

Cette analyse a pour but de mesurer quantitativement la quantité de variation des données qui peut être expliquée par la courbe de Mizushina *et al.* [1]. Prenons au hasard la courbe à 50 °C de la figure 8.14.

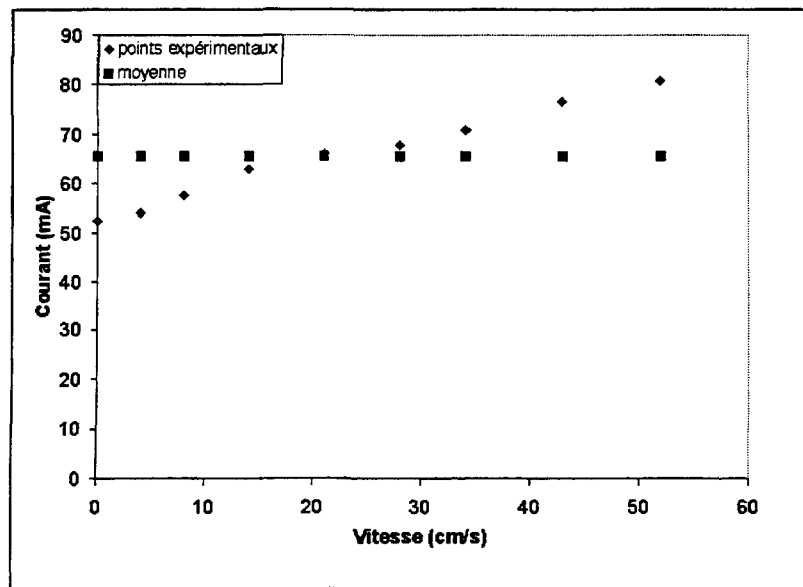


Figure 8.20 Première étape pour l'analyse de la variance

La première étape consiste à calculer la variation globale des données par rapport à leur moyenne. Par la suite, le résidu entre la valeur moyenne et les valeurs expérimentales du courant est calculé par la formule suivante :

$$R_1^2 = \sum_{i=1}^9 (I_i - \bar{I})^2 = 767.21 \quad (8.11)$$

La deuxième étape, consiste à vérifier la concordance du modèle proposé par Mizushina *et al.* [1] avec les points expérimentaux obtenus. Cette concordance se traduit par un calcul du résidu entre le modèle linéaire proposé et les points expérimentaux.

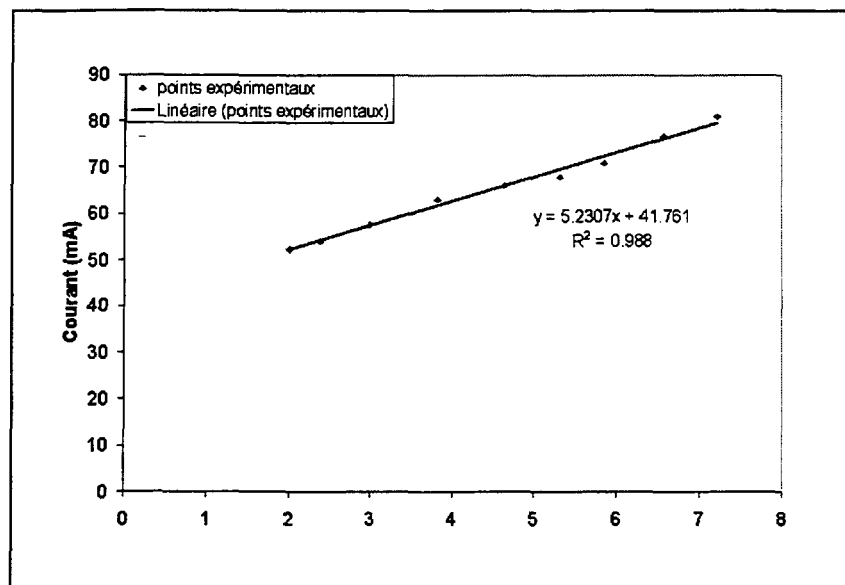


Figure 8.21 Deuxième étape pour l'analyse de la variance

Le résidu se calcul suivant l'équation ci-dessous :

$$R_2^2 = \sum_{i=1}^9 (\alpha + \beta x_i - I_i)^2 = 9.19 \quad (8.12)$$

où $x_i = (u_0^2 + u_{xi}^2)^{1/4}$

Ceci correspond à la quantité de variation qui ne peut être expliquée par la courbe de Mizushina *et al.* [1]. Le pourcentage de la variation qui peut être expliqué par le modèle proposé est donné par :

$$R_3^2 = 1 - \frac{R_2^2}{R_1^2} = 0.99 \quad (8.13)$$

Le modèle proposé par Mizushina *et al.* [1] explique 99% de la variation des données expérimentales. Le résidu non expliqué de 9.19 correspond à un écart-type de ± 1 mA dont 0.6 mA peut être attribué à l'incertitude expérimentale.

8.7- Campagne de mesures en usine

Pour effectuer les mesures dans les puits d'alimentation des décanteurs du procédé Bayer, la sonde présentée à la figure 6.5 est utilisée. Compte tenu des dimensions très petites des électrodes, il est très difficile de reproduire exactement la cellule électrochimique d'étalonnage. L'aire des électrodes de la sonde est plus petite que celle de la cellule d'étalonnage. Le courant produit par la sonde est toujours plus petit que celui produit par la cellule de laboratoire.

8.7.1- Méthode expérimentale proposée pour les campagnes de mesures en usine

Lors de la réalisation de la série #7, les écarts entre la sonde et la cellule d'étalonnage ont été mesurés pour des vitesses d'écoulement nulle. En première approximation, ces différences peuvent être appliquées aux autres séries car la causticité et le ratio alumine/caustique sont les paramètres les moins influents sur le courant produit par une cellule comparativement à la température, la concentration de NaOH et la vitesse du fluide.

Pour utiliser les courbes d'étalonnage avec la sonde, on propose de multiplier le courant obtenu avec la sonde par un facteur de correction sensiblement le même pour toutes les situations :

$$I_{lab} = \chi I_{sonde} \quad (8.16)$$

où χ est le rapport du courant initial de l'étalonnage sur le courant initial de la sonde.

La figure ci-dessous montre les valeurs obtenues pour le facteur correctif χ en fonction de la température pour différentes concentrations de NaOH :

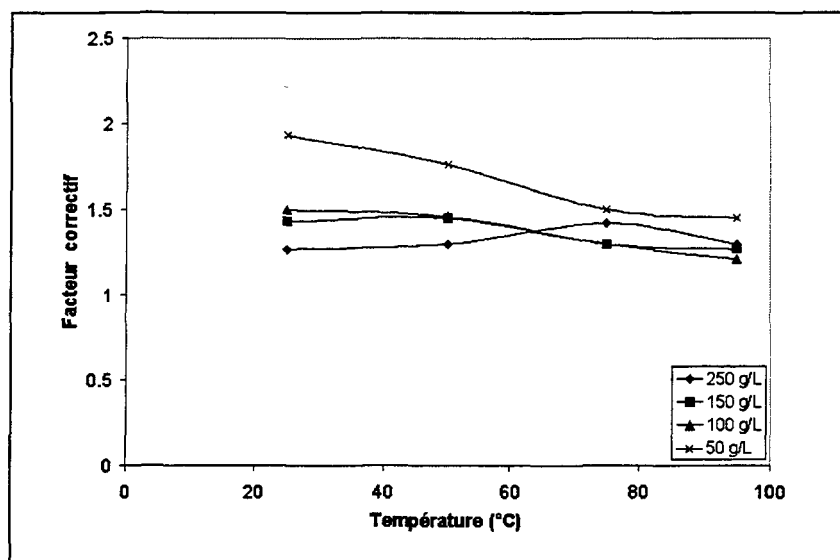


Figure 8.22 Facteur correctif vs température pour différentes [NaOH]

Pour des concentrations de NaOH au-dessus de 100 g/L, le rapport oscille autour d'une valeur moyenne de (1.35 ± 0.03) indépendamment de la température. Ce résultat concorde d'autant plus avec les bases de l'électrochimie qui stipulent que lorsque les réactions d'oxydoréduction sont les mêmes et que le potentiel appliqué aux électrodes est maintenu constant, alors la densité de courant ne devrait presque pas varier. Plus l'aire des électrodes est grande, plus l'amplitude du courant est élevée et vice-versa. En prenant une valeur moyenne de (1.35 ± 0.03) , cela entraîne une incertitude. Par exemple, pour un courant moyen de 50 mA mesuré avec la sonde en usine, cela correspond à une incertitude de ± 2 mA sur les courbes d'étalonnage. Pour des concentrations de NaOH en-dessous de 100 g/L, on recommande d'utiliser les valeurs de χ montrées sur la figure 8.22.

8.7.2- Incertitude d'interpolation lors des campagnes de mesures en usine

Lors de l'étalonnage, le nombre de courbes constituant la base de données a été déterminé par l'ensemble des valeurs minimales et maximales de tous les paramètres pouvant influencer l'amplitude du courant produit par la cellule. Chaque gamme de valeurs pour chaque paramètre a été divisée, le plus possible, en intervalles réguliers. En usine, il est presque impossible de retrouver les valeurs exactes des paramètres qui ont été utilisées lors de l'étalonnage. Alors, dans la grande majorité des cas, il faut interpoler pour plusieurs paramètres simultanément. L'incertitude totale engendrée par les interpolations linéaires est donnée par :

$$\sigma_{\text{int}}^2 = \sigma_T^2 + \sigma_{\text{NaOH}}^2 + \sigma_{\text{A/C}}^2 + \sigma_{\text{causticité}}^2 \quad (8.17)$$

L'incertitude liée à l'interpolation linéaire de la température, de la [NaOH], du ratio A/C et de la causticité sont respectivement 0.4, 0.5, 0.2 et 0.3 mA. La somme de chacun de ces termes au carré est de 0.54 (mA)^2 . Ces valeurs ont été obtenues par exemple pour la température, en interpolant linéairement entre 25 et 75°C la valeur du courant pour une température de 50°C. Ensuite, cette valeur interpolée a été comparée avec la valeur mesurée en laboratoire pour cette même température. La même procédure a été utilisée pour les autres paramètres. Il est à noter que ces incertitudes d'interpolation sont maximales, car en réalité, l'intervalle d'interpolation pour la température est au maximum de 25°C et de même pour les autres paramètres.

8.7.3- Incertitude totale reliée au prototype

L'incertitude totale est donnée par la somme de tous les termes au carré calculés auparavant :

$$\begin{aligned}\sigma_{Total}^2 &= \sigma_{exp}^2 + \sigma_{sonde}^2 + \sigma_{int}^2 = \\ 0.42 + 4.00 + 0.54 &= 4.96 \text{ (mA)}^2\end{aligned}\tag{8.18}$$

Finalement, cela donne une incertitude de ± 2 mA, ce qui correspond à une incertitude sur la vitesse de ± 5 cm/s. L'incertitude totale sur le prototype est de 15% pour une valeur de vitesse moyenne.

8.7.4- Résultats de la campagne de mesures du 27 janvier 2003

La campagne de mesures a eu lieu à l'usine Vaudreuil de la compagnie Alcan à Jonquière, le 27 janvier 2003. Les mesures ont été prises dans le décanteur EB1. L'accès au puits d'alimentation est facilité par la présence de 5 ouvertures circulaires sur le dessus du décanteur. Les valeurs des paramètres d'interpolation ont été mesurées par une analyse potentiométrique d'un échantillon pris lors de l'expérimentation. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 8.4 ci-dessous :

Paramètre	Valeur
NaOH	75.7 g/L
A/C	0.592
Causticité	81.2 %

Tableau 8.4 Analyse de la liqueur de EB1

La figure 8.23 représente le puits d'alimentation vu de haut et la figure 8.24 montre les différentes profondeurs où les mesures ont été prises.

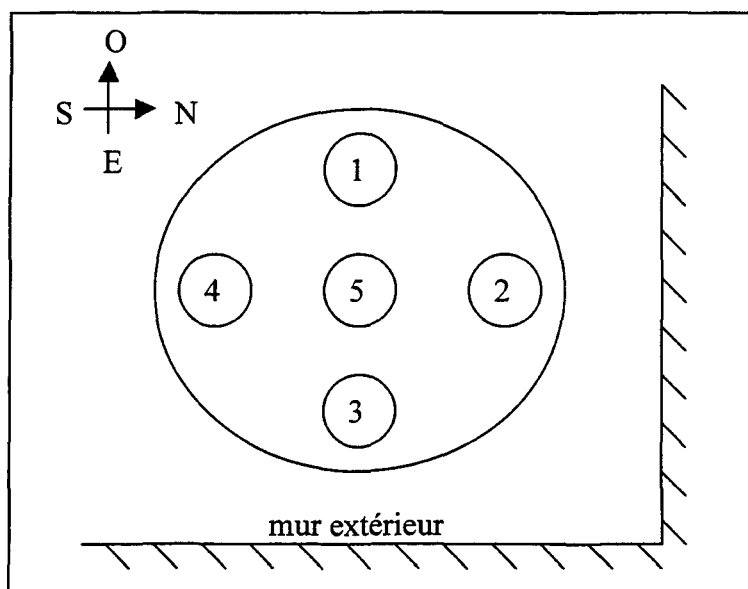


Figure 8.23 Puits d'alimentation vu de haut

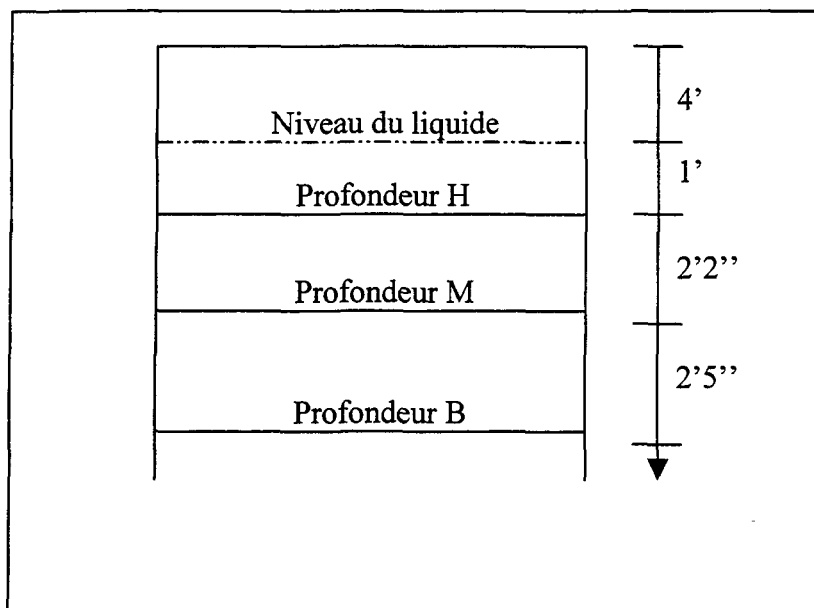


Figure 8.24 Puits d'alimentation vu de côté

Pour comparer avec les courbes d'étalonnage, il faut premièrement déterminer le facteur correctif compte tenu que la concentration NaOH est en-dessous de 100 g/L. Une bonne approximation de ce facteur est une interpolation linéaire entre la valeur moyenne de 1.35 et la valeur correspondante pour la concentration de 50 g/L pour une température moyenne de 66°C. Cette interpolation donne un facteur correctif de 1.43 pour une concentration de 75 g/L de NaOH à une température de 66 °C. Le tableau 8.5 montre les données expérimentales prises lors de la campagne de mesures :

Endroit	Profondeur	Courant	Température
		MA	°C
1	H	58	62
	M	56	65
	B	74	68
2	H	52	58
	M	69	54
	B	98	66
3	H	44	68
	M	62	68
	B	66	69
4	H	47	63
	M	61	64
	B	94	65
5	H	32	66
	M	32	65
	B	49	70

Tableau 8.5 Données expérimentales mesurées lors de la campagne

Le tableau 8.6 présente les résultats obtenus par la méthode électrochimique :

Endroit	Profondeur	Courant corrigé	Vitesse
		mA	± 5 cm/s
1	H	82.9	34
	M	80.1	32
	B	105.8	56
2	H	74.4	25
	M	98.7	52
	B	140.1	>>60
3	H	62.9	10
	M	88.7	39
	B	94.4	45
4	H	67.2	14
	M	87.2	37
	B	134.0	>>60
5	H	45.7	<5
	M	45.2	<5
	B	70.4	19

Tableau 8.6 Résultats expérimentaux obtenus lors de la campagne

Une très forte amplitude de courant a été mesurée au point #2 à une profondeur d'environ de 9'7''. Cela correspond probablement à l'alimentation du puits d'alimentation qui est fixé tangentiellement à cette profondeur. De plus, à cette profondeur, on remarque une augmentation de la vitesse d'écoulement engendrée probablement, par cette alimentation tout autour du périmètre du puits d'alimentation.

CONCLUSION

L'objectif de ce projet de recherche était de développer un appareil de mesure de vitesse de la pulpe floculée dans les puits d'alimentation des décanteurs du procédé Bayer. Les températures approchant le point d'ébullition de l'eau, la présence de fortes concentrations de NaOH et un environnement industriel très difficile d'accès décrivent bien les conditions dans lesquelles le prototype doit être utilisé.

Une cellule électrolytique a été utilisée comme débitmètre. L'amplitude du courant produit par cette cellule dépend principalement de cinq paramètres, soient la vitesse de l'écoulement, la température, la concentration de NaOH, la causticité et le rapport alumine-caustique. Il a été observé que la vitesse, la [NaOH] et la température sont les paramètres contribuant le plus à l'amplitude du courant produit. La vitesse entraîne une augmentation de l'ordre de 60% entre la valeur du courant mesurée à la vitesse nulle et celle à la vitesse maximale. La température entraîne une augmentation en moyenne de 200% entre 25°C et 75°C. La [NaOH] produit une augmentation en moyenne de 200% entre 50g/L et 150g/L. D'où l'importance de connaître la valeur de ces paramètres précisément. Pour ce qui est de la vitesse, il a été démontré que cette augmentation de courant observée était explicable à 99% par une compression de la couche limite laminaire par l'écoulement d'après un modèle proposé par Mizushina *et al.* en 1970. Pour ce qui est de la température, il a été observé que la courbe de 75°C chevauche généralement celle à 95°C. Cette superposition

est principalement due à une diminution de la conductivité électrique dans cet intervalle de température. À forte concentration de NaOH, une diminution de l'amplitude du courant est observée. Une baisse du coefficient de l'activité de l'eau serait probablement la cause principale de cette diminution de courant.

La reproductibilité de la méthode électrochimique développée a été vérifiée en reproduisant 10 fois le même essai et ce, pour les quatre températures étudiées soient : 25-50-75-95°C. Pour chaque vitesse, l'écart-type sur l'échantillon des 10 valeurs a été calculé. Par la suite, une moyenne des écart-types a été faite pour chaque température. L'incertitude maximale a été obtenue pour la température de 50°C. En transposant cette valeur de ± 0.65 mA sur l'axe des vitesses, la méthode électrochimique donne un écart-type de ± 2 cm/s. Pour des vitesses moyennes, cela représente une incertitude de l'ordre de 10%. Pour ce qui est de l'utilisation de la méthode en usine, l'écart-type est plus élevé. En effet, il faut ajouter deux termes supplémentaires. Le premier est simplement dû aux interpolations linéaires qu'il faut effectuer lorsque la valeur des paramètres diffère de celles utilisées lors de l'étalonnage. Ce terme entraîne au maximum une incertitude de ± 0.73 mA sur l'amplitude du courant. Le deuxième provient du fait que l'aire des électrodes sur la cellule électrochimique placée sur la sonde est plus petite que celle sur la cellule d'étalonnage. Cela implique que la sonde produit un courant toujours plus petit que celui de la cellule d'étalonnage. Pour être capable d'utiliser les courbes d'étalonnage, il faut multiplier la valeur du courant mesurée par la sonde par un facteur correctif. Ce produit entraîne nécessairement une incertitude pouvant atteindre ± 2 mA. L'écart-type total sur la valeur du

courant mesurée par le prototype est de ± 2 mA, ce qui correspond à un écart-type global l'ordre de 15% pour une vitesse moyenne. Finalement, le bon fonctionnement du prototype a été vérifié en usine par deux fois. Les résultats obtenus par la sonde sont en concordance avec les résultats obtenus par les modèles numériques.

Pour augmenter la précision du prototype, nous avons deux recommandations à formuler. Premièrement, l'incertitude engendrée par le facteur correctif peut être facilement éclipsée en utilisant une cellule électrochimique sur la sonde ayant exactement les mêmes dimensions que la cellule d'étalonnage. Deuxièmement, nous suggérons de diminuer l'amplitude du courant produit par la cellule d'un facteur 10, soit entre 1 et 10 mA. Cette diminution peut se faire en diminuant l'aire des électrodes ou en diminuant le voltage appliqué aux bornes de la cellule. Cette diminution d'amplitude est bénéfique pour deux raisons. En premier lieu, elle permet de diminuer la valeur de la polarisation ohmique qui elle, est directement proportionnelle à la valeur du courant. Cette diminution de la polarisation ohmique augmente la sensibilité de l'appareil aux fortes vitesses, car la diminution de la polarisation de concentration en fonction de l'augmentation de la vitesse de l'écoulement se retrouvera principalement dans la polarisation d'activation. D'où l'augmentation de la pente du courant en fonction de la vitesse. En second lieu, d'après la loi de Faraday, une diminution de courant entraîne une diminution de la production de gaz aux électrodes. Cette production moindre de gaz augmente la précision aux faibles vitesses, car la convection engendrée par les bulles sera moins importante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mizushina, T., *The Electrochemical Method in Transport Phenomena*, Heat and mass transfer, New York, Pergamon Press, 1970
- [2] Ranz, William, *Electrolytic Method for Measuring Water Velocities*, A.I.Ch.E Journal, Vol. 4, No. 3, pp. 338-342, 1958
- [3] Wragg, A., A., *Use of electrochemical techniques to study natural convection heat and mass transfer*, Journal of applied electrochemistry, Vol. 21, pp. 1047-1057, 1991
- [4] Dahlkild, Anders, *Modelling the two-phase flow and current distribution along a vertical gas-evolving electrode*, J. Fluid Mech. Vol. 428, pp 49-272, 2001
- [5] Ioldham, H. and Myland, J., *Fundamentals of electrochemical science*, San Diego, Academic Press Inc., 474 pages, 1994
- [6] Bard, A. et Faulkner, L., *Électrochimie : Principes, méthodes et applications*, Paris, Masson Éditeur, 791 pages, 1983

- [7] Cussler, E., *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*, Second Edition, Cambridge University Press, 579 pages, 2001

- [8] Levich, V., *Physiochemical Hydrodynamics*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 1962

- [9] White, Frank M., *Fluid Mechanics*, Fourth Edition, McGraw-Hill, 826 pages, 1999

- [10] Schlichting, Hermann, *Boundary Layer Theory*, Fourth Edition, McGraw-Hill, 647 pages, 1960

- [11] Fung, Y. C., *A first course in continuum mechanics*, Second Edition, New Jersey, Prentice-Hall Inc., 340 pages, 1977

- [12] Ryhming, I., *Dynamique des fluides*, Lausanne, Presses Polytechniques Romandes, 448 pages, 1985

- [13] Cousteix, J., *Couche limite laminaire*, Toulouse, Cepadues-Éditions, 406 pages, 1988

- [14] Landau, L. et Lifchitz, E., *Physique théorique Vol. 6: Mécanique des fluides*, 2^{ième} Édition revue et complétée, Édition Mir Moscou, 752 pages, 1989

- [15] Harris, Daniel C., *Quantitative Chemical Analysis*, New York, W. H. Freeman and Company, 747 pages, 1982

- [16] Baillargeon, Gérald, *Méthodes statistiques de l'ingénieur*, Volume 1, 3^{ième} Édition, Tois-Rivières, Les édition SMG, 686 pages, 1990

- [17] Taylor, John, *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques*, Paris, Dunod Éditeur, 315 pages, 2000

- [18] Cousineau, P. G., *Physical Properties of Bayer liquors and Slurries*, Rapport no. KR-87/017, Alcan International Ltée, 1994

- [19] Leclerc, A., Perron, A., Simard., G., Gagnon M. and Peloquin, G., *Influence of Bayer liquor composition on the measurement of slurry velocity using an electrochemical flowmeter*, TMS, Light Metal 2003, pp. 99-103

- [20] Leclerc, A., Perron, A., Simard., G., Gagnon M. and Peloquin, G., *Measurement of slurry velocity in the feed well of gravity settlers of Bayer process by means of an electrochemical flowmeter*, CIM, Light Metal 2002, pp. 57-68

- [21] Laurier, J., Ratthé, J., Ostap, S., Guimond, J., Larocque, J.E., Magistry, P., Stephens, D., Paradis, R., Keil, R.H., Jean, M. et Pedneault, P.P., *Le procédé Bayer*, Partie 1, Société d'électrolyse et de chimie Alcan Ltée, 91 pages, 1975.
- [22] Pearson, T.G., *The Chemical background of the aluminium industry*, Royal Institute of Chemsitry, London, 103 pages, 1955.
- [23] Wilcox, D.W., *Turbulence Modeling for CFD*, DCW Industries, California, 540 pages, 2000
- [24] Wilke, C. R., Eisenberg, M. and Toblias, C. W., *Journal of Electrochemical Society*, Vol 100, pp 513, 1953
- [25] Lin, C. S., Moulton, R. W. and Putnam, G.L., *Industial Engineering Chemistry*, Vol 45, pp 636, 1953
- [26] Brown, W. S., Pitts C. C., Leppert, G., *Journal of Heat Transfer*, Vol 84, pp 133, 1962
- [27] Ito, S. and Urushiyama, *Kagaku Kogaku*, Vol 32, pp 267, 1968
- [28] Dobry, R. and Finn, R. K., *Industrial Engineering Chemistry*, Vol 48, pp 1540, 1956

- [29] Grassmann, N., Ibl, N. and Trub, J., Chemical Engineering Technical, Vol 33, pp 529, 1961

- [30] Vogtlander, P.H. and Bakker, C. A., Chemical Engineering Science, Vol 18, pp 583, 1963

- [31] van der Hegge Zijnen, B. G., Appl. Sci. Res., Sect A 7, pp 205, 1958

ANNEXE A

COURBES D'ÉTALONNAGE

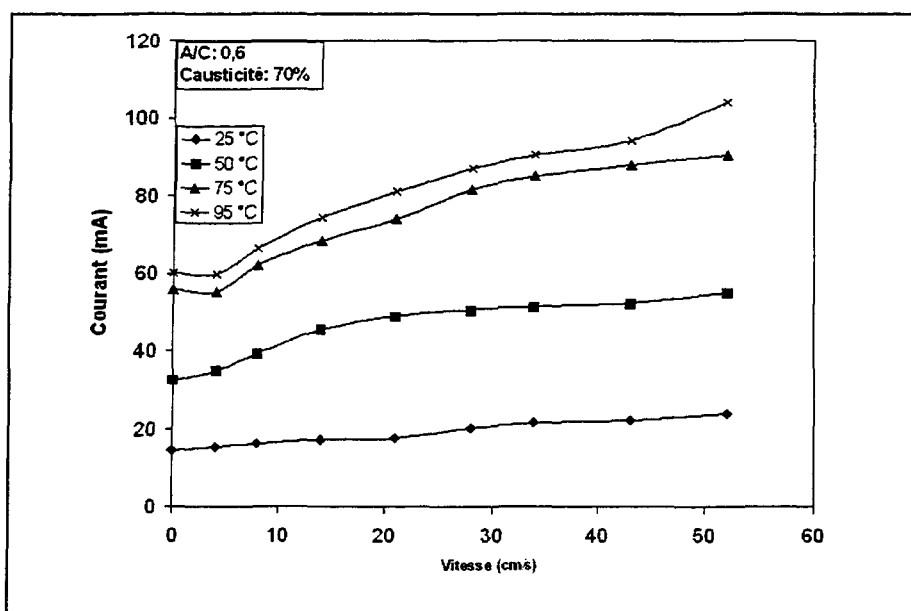


Figure A.1 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 70%

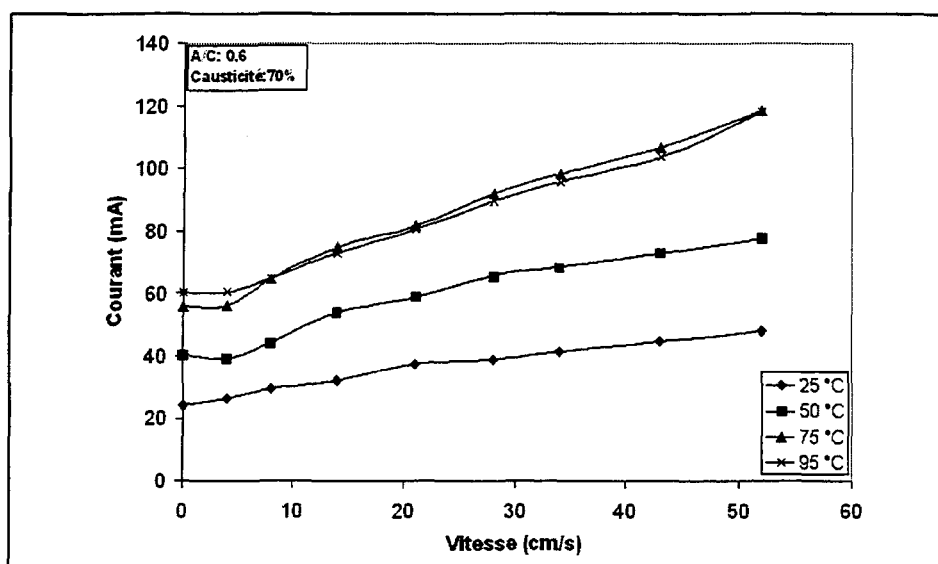


Figure A.2 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 70%

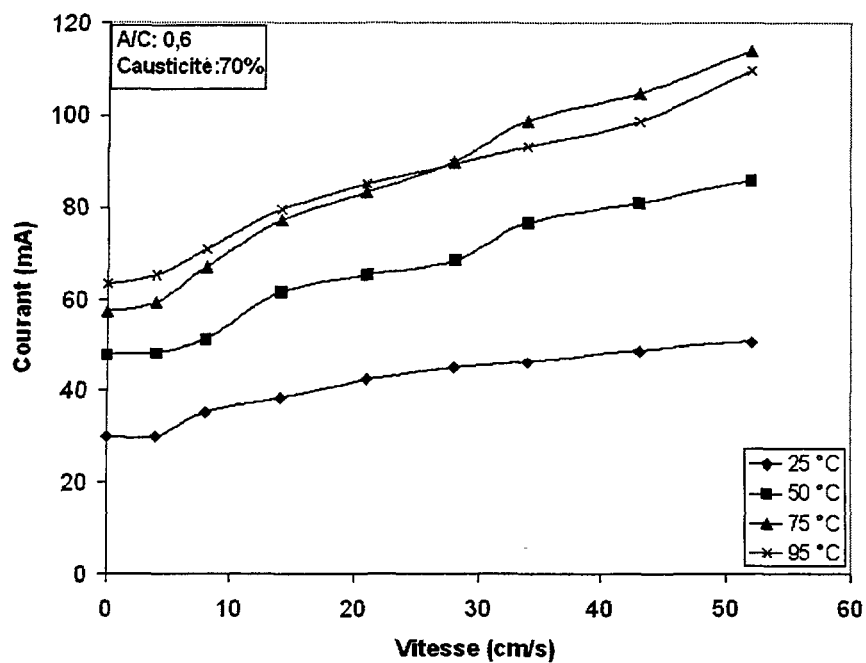


Figure A.3 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 70%

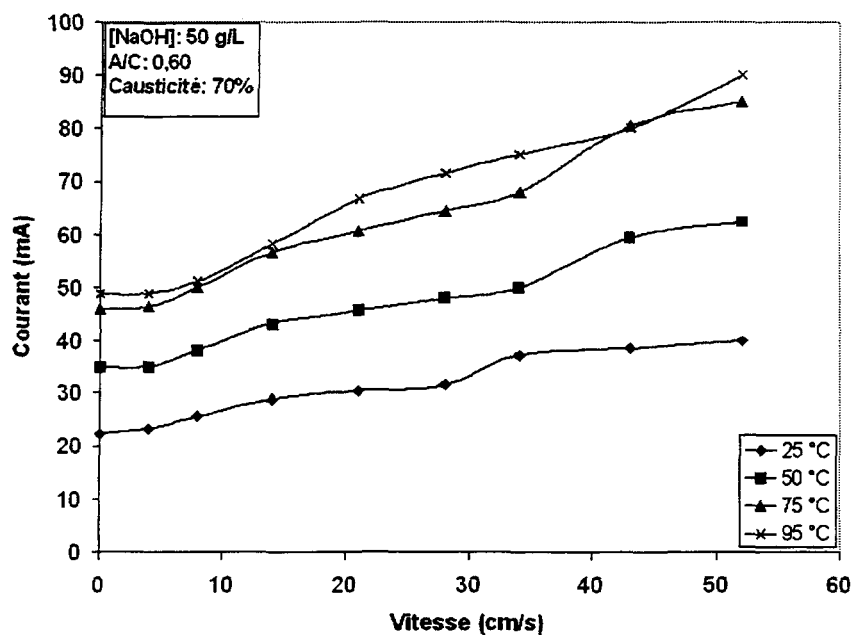


Figure A.4 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 70%

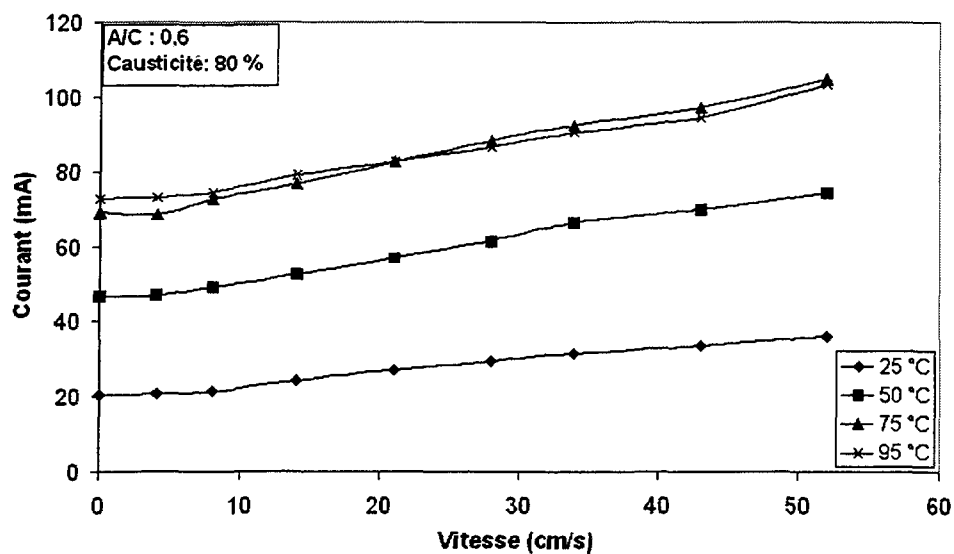


Figure A.5 Courant vs vitesse à $[NaOH] = 250g/L$, $A/C = 0.60$ et causticité = 80%

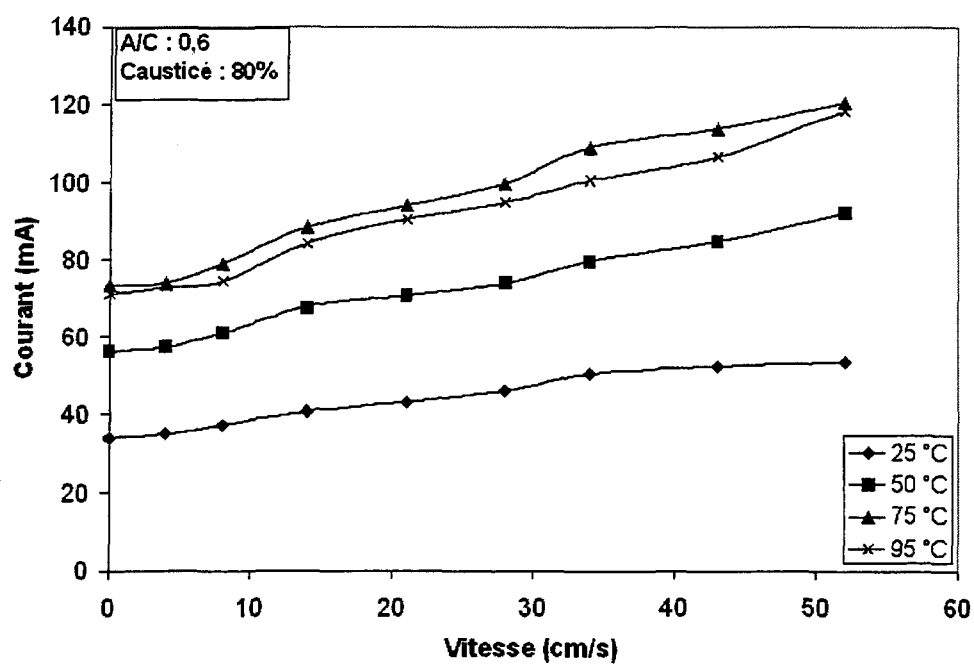


Figure A.6 Courant vs vitesse à $[NaOH] = 150g/L$, $A/C = 0.60$ et causticité = 80%

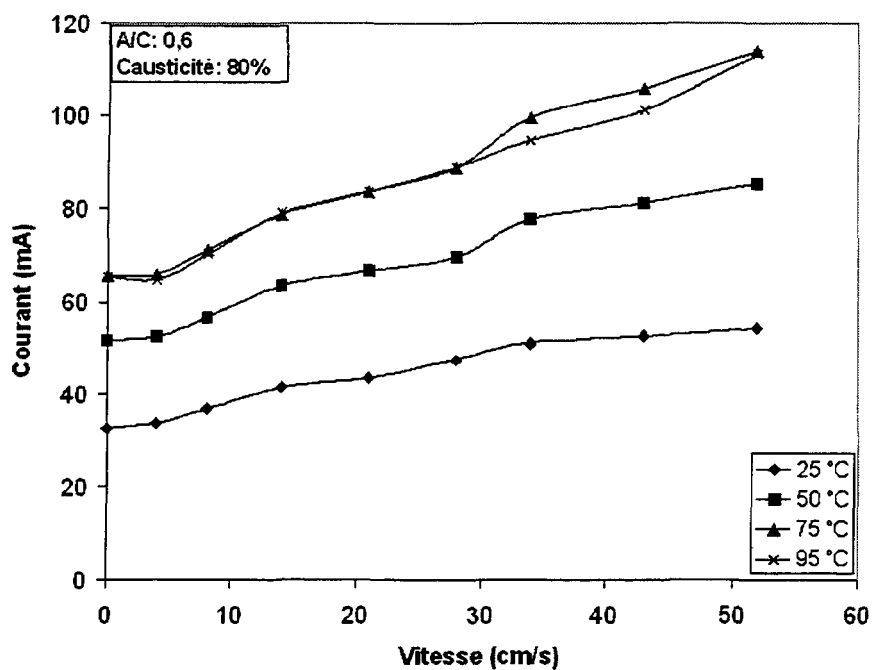


Figure A.7 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 80%

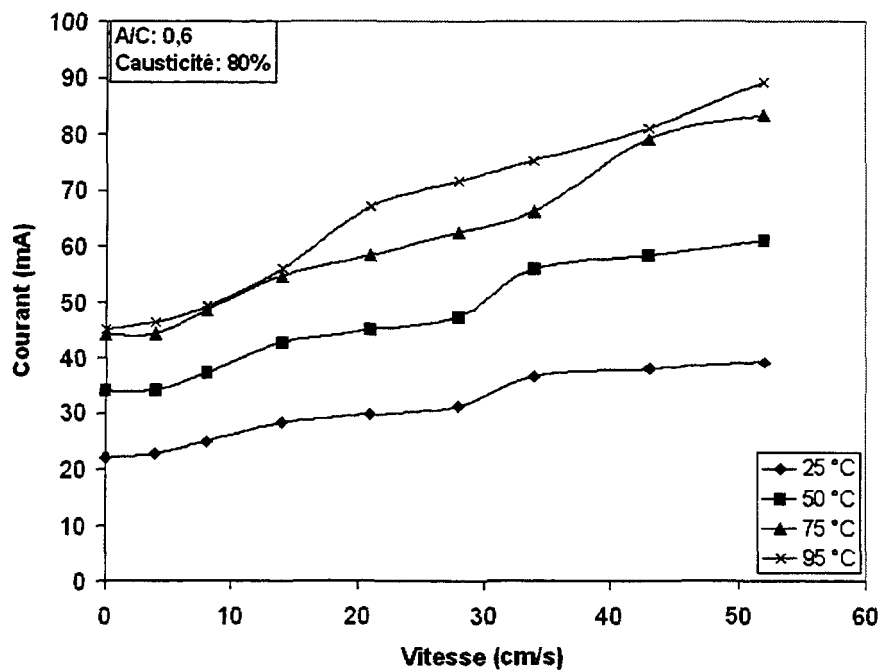


Figure A.8 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 80%

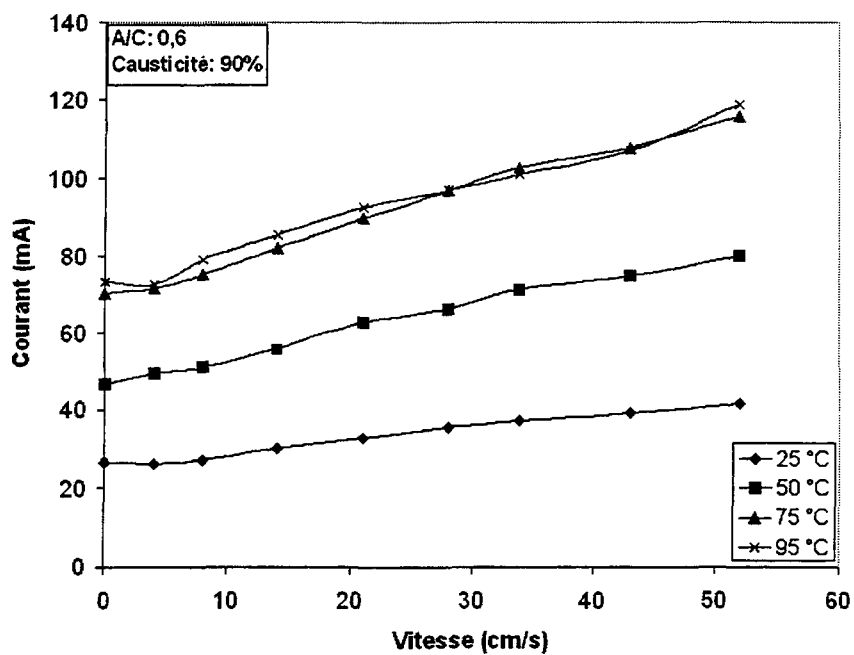


Figure A.9 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 90%

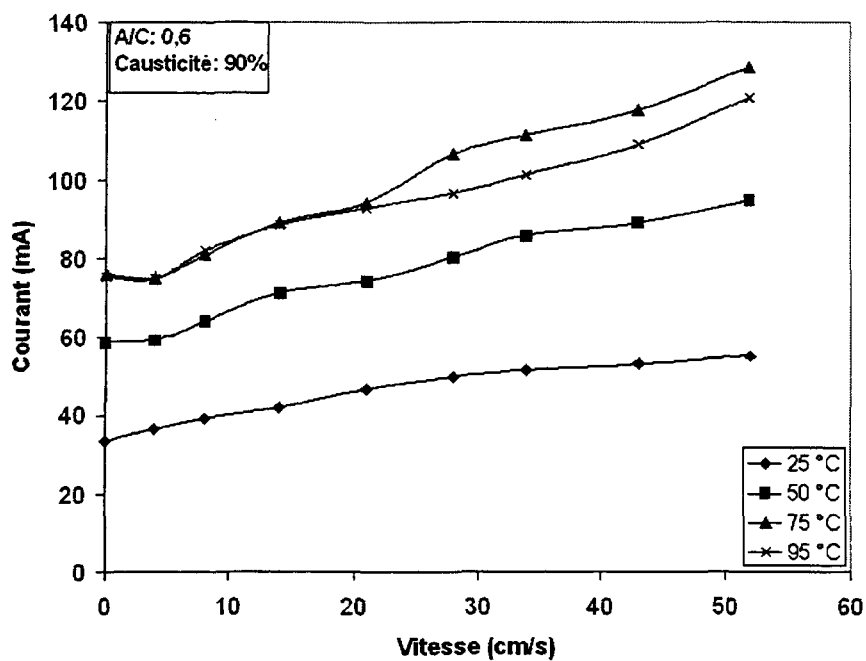


Figure A.10 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 90%

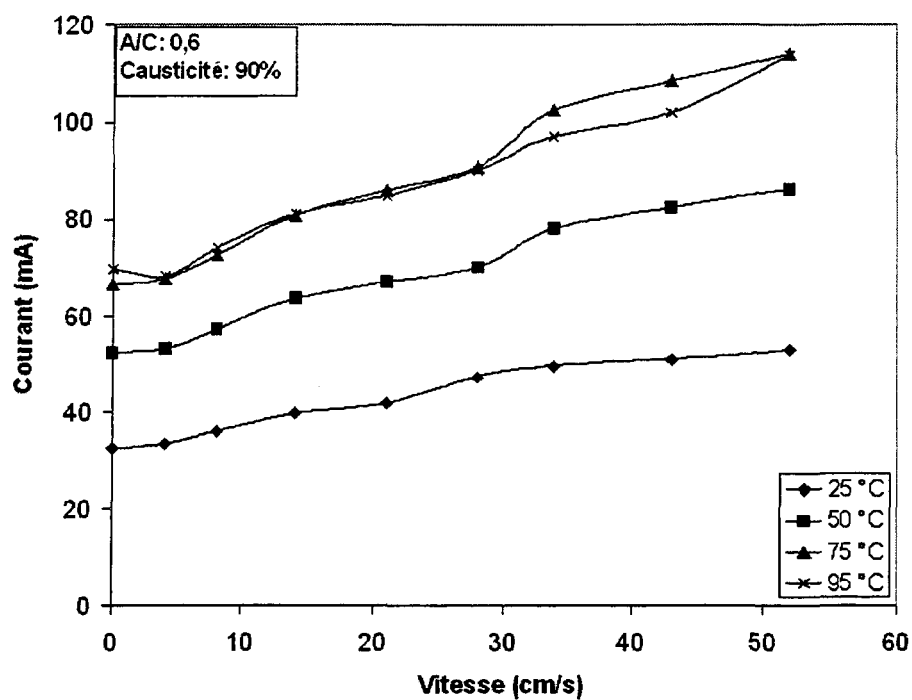


Figure A.11 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 90%

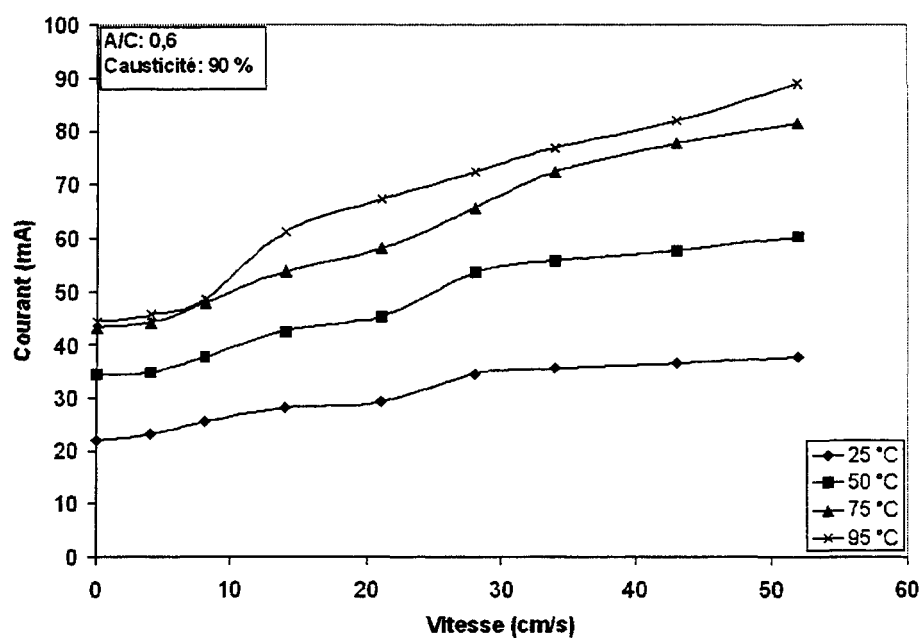


Figure A.12 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.60$ et causticité = 90%

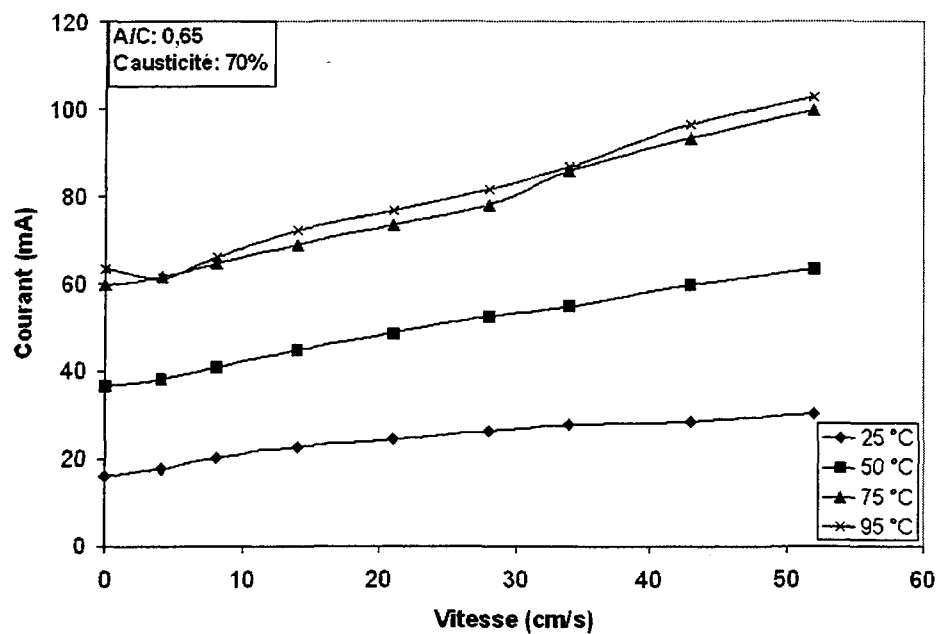


Figure A.13 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 70%

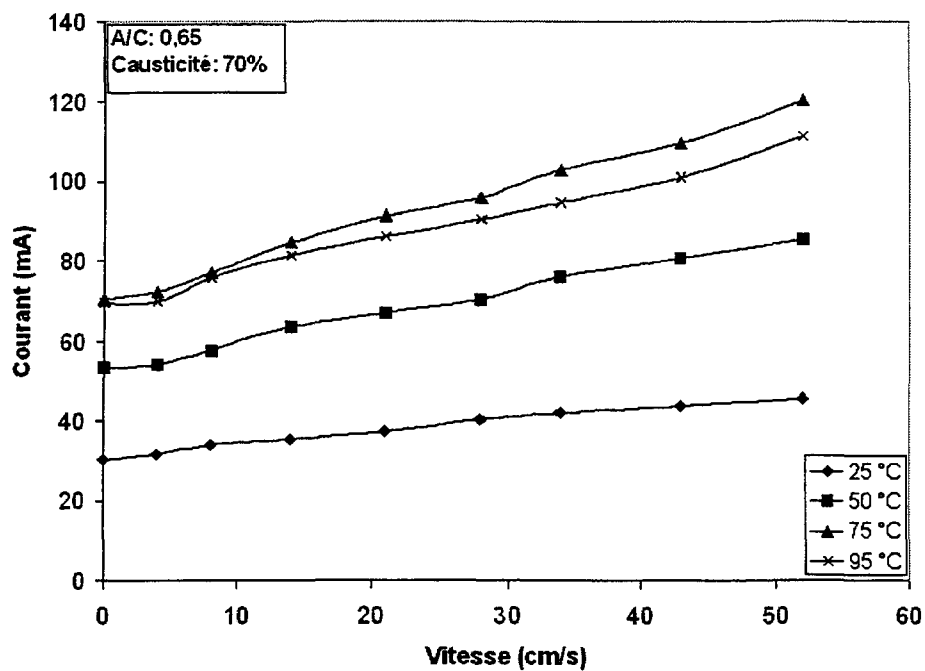


Figure A.14 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%

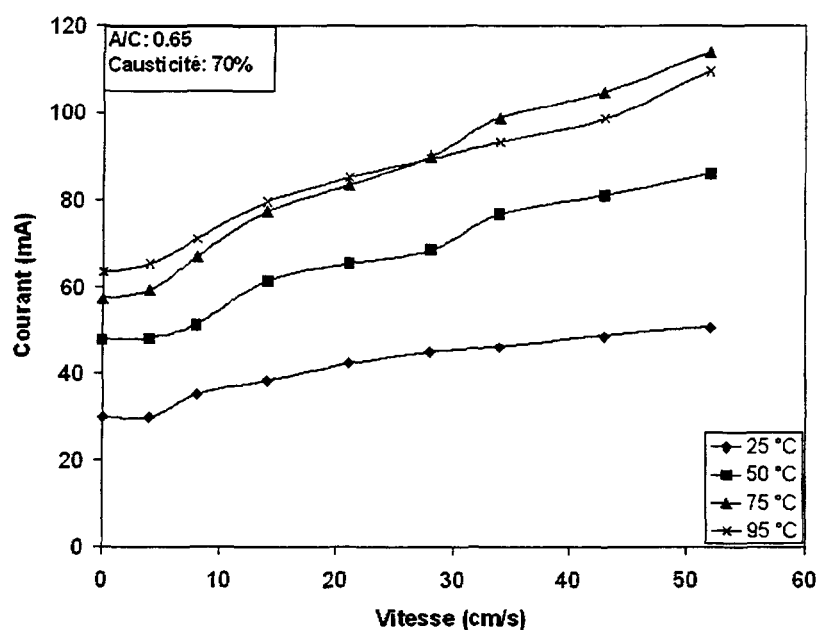


Figure A.15 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 70%

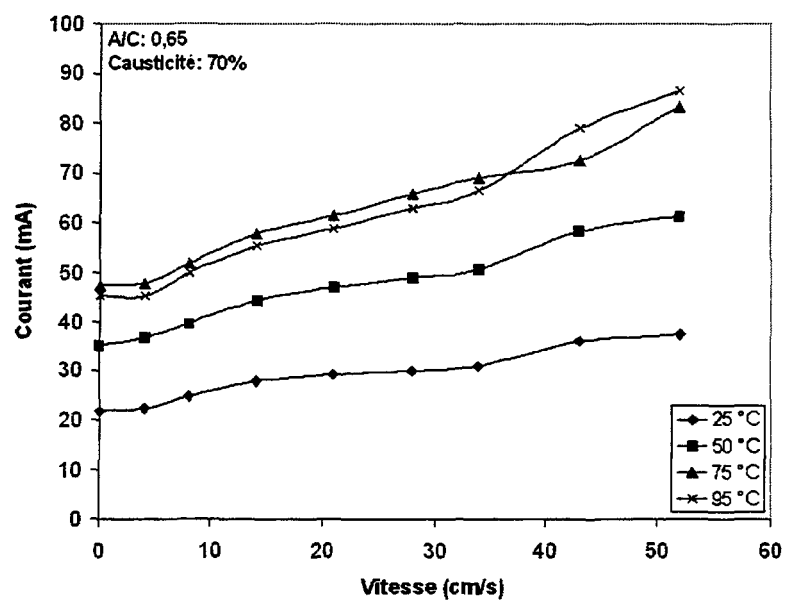


Figure A.16 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 70%

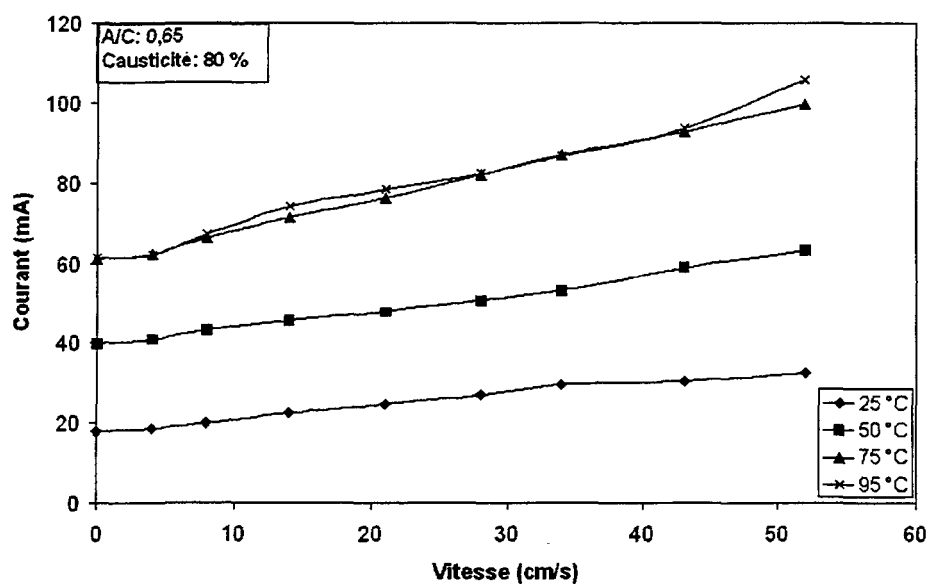


Figure A.17 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%

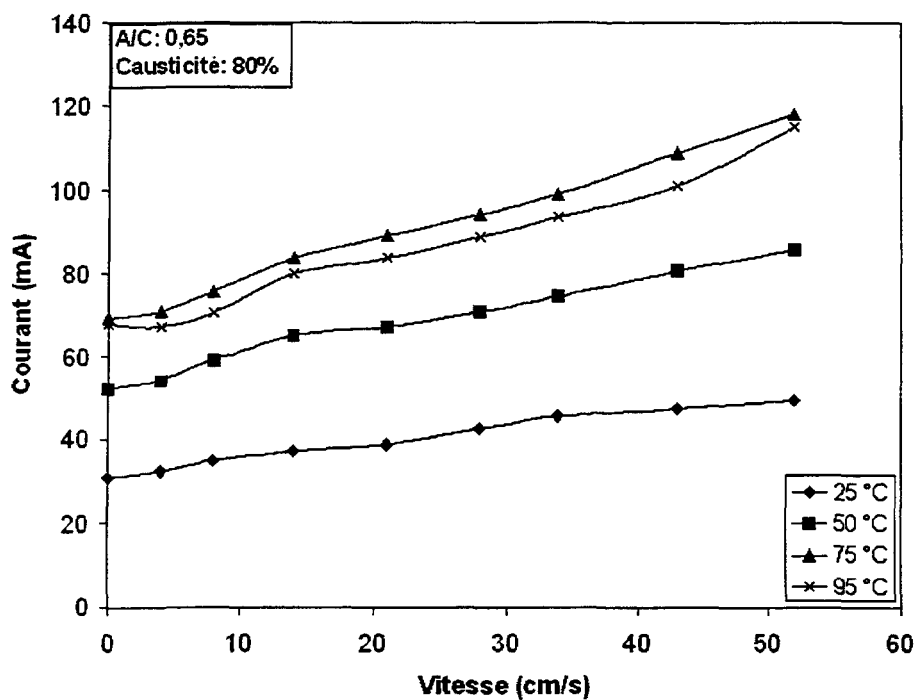


Figure A.18 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%

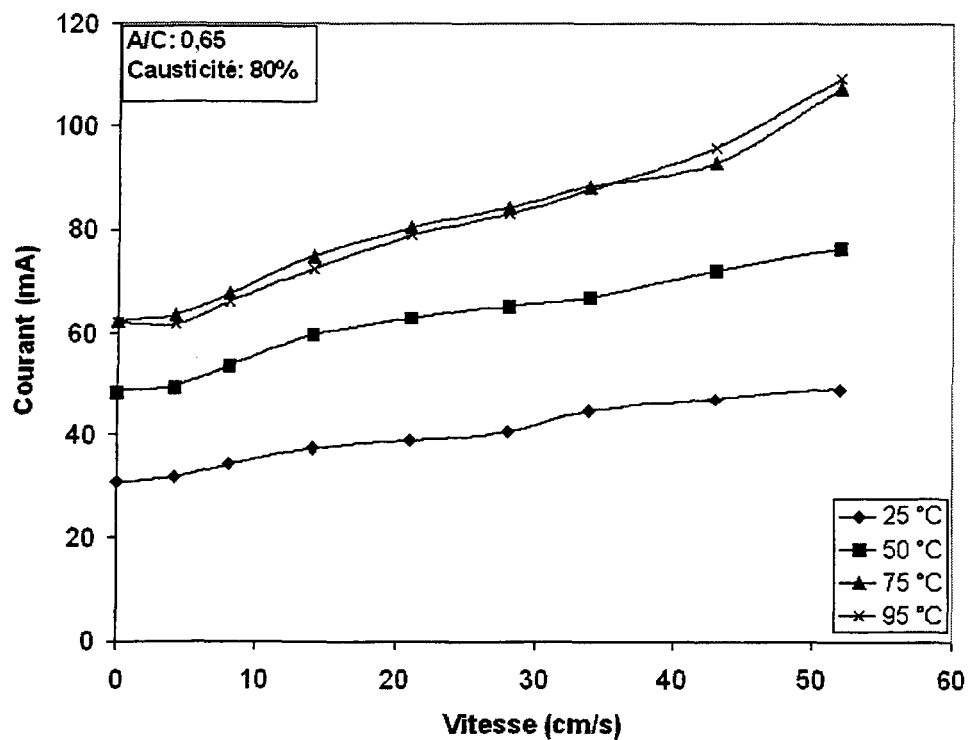


Figure A.19 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%

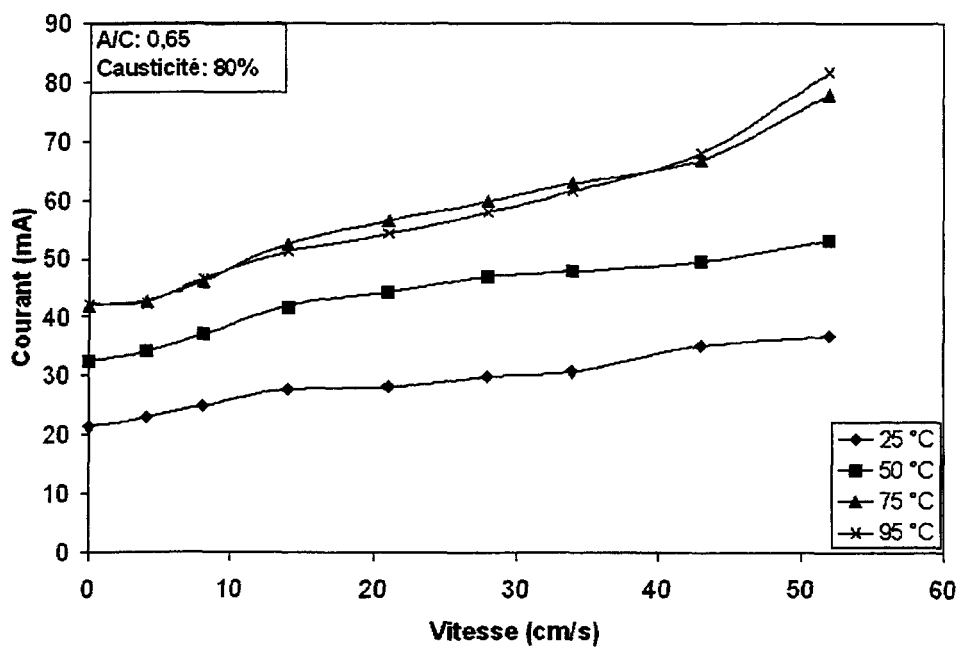


Figure A.20 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 80%

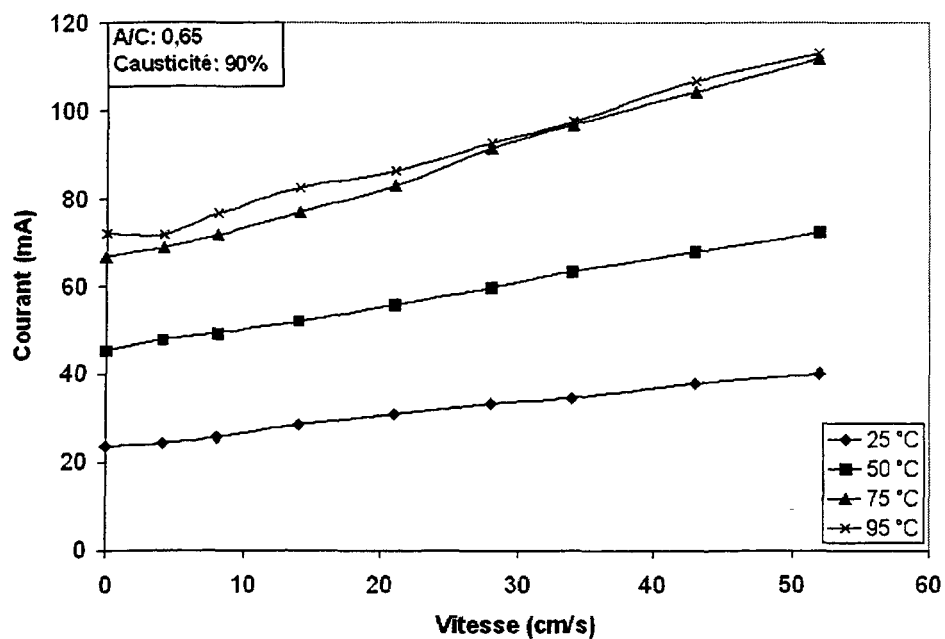


Figure A.21 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 90%

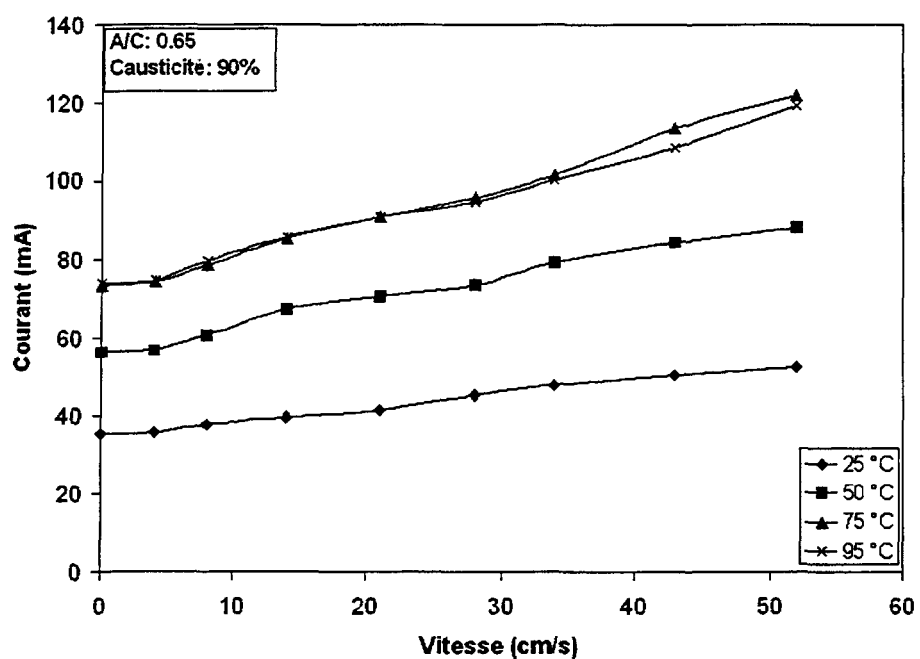


Figure A.22 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 90%

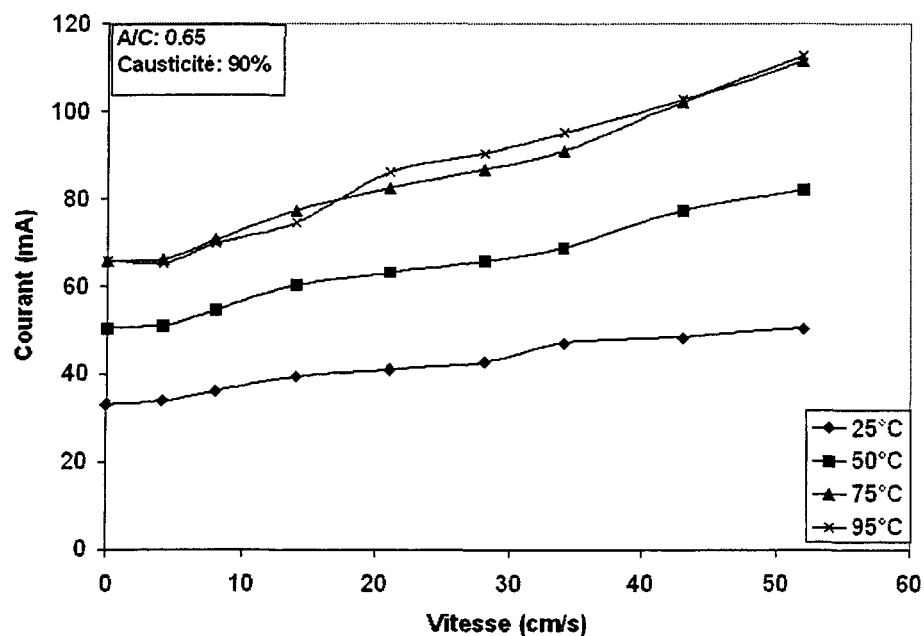


Figure A.23 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 90%

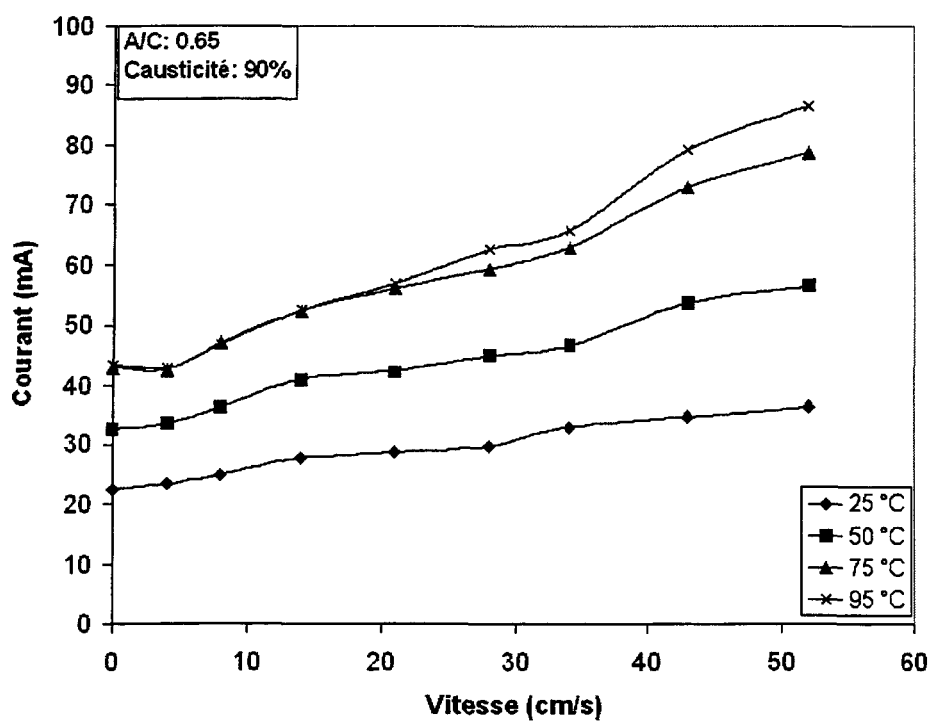


Figure A.24 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.65$ et causticité = 90%

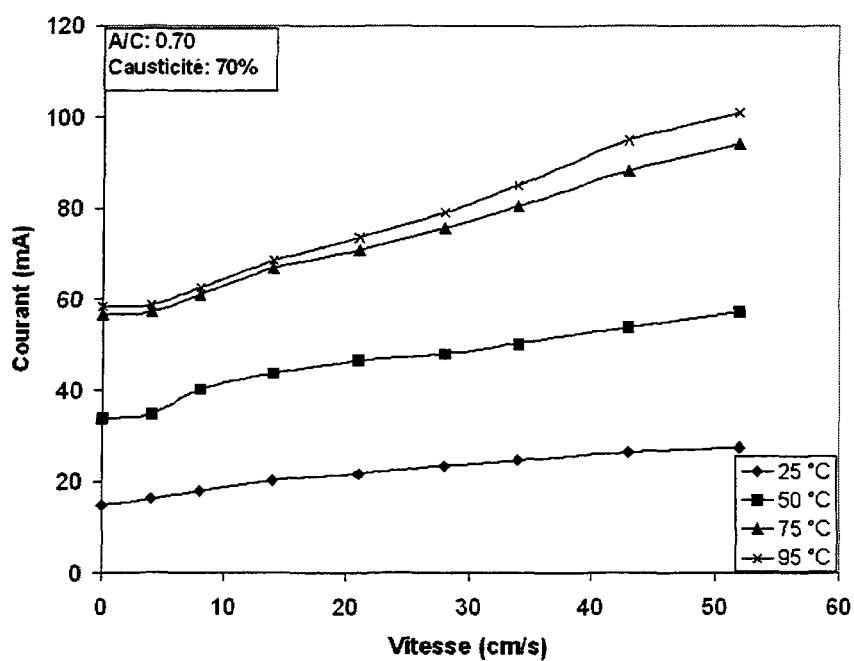


Figure A.25 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 70%

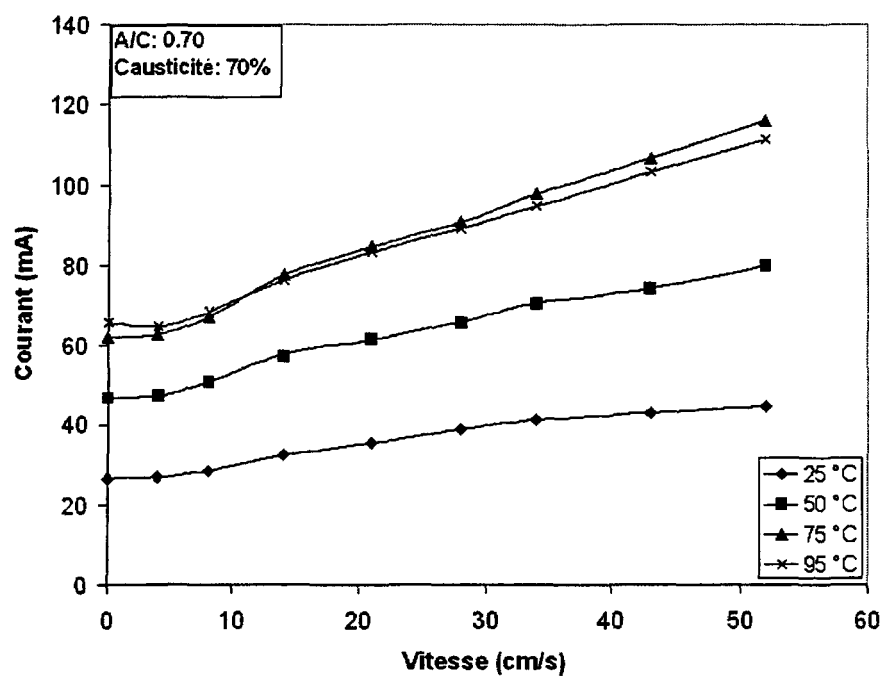


Figure A.26 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 70%

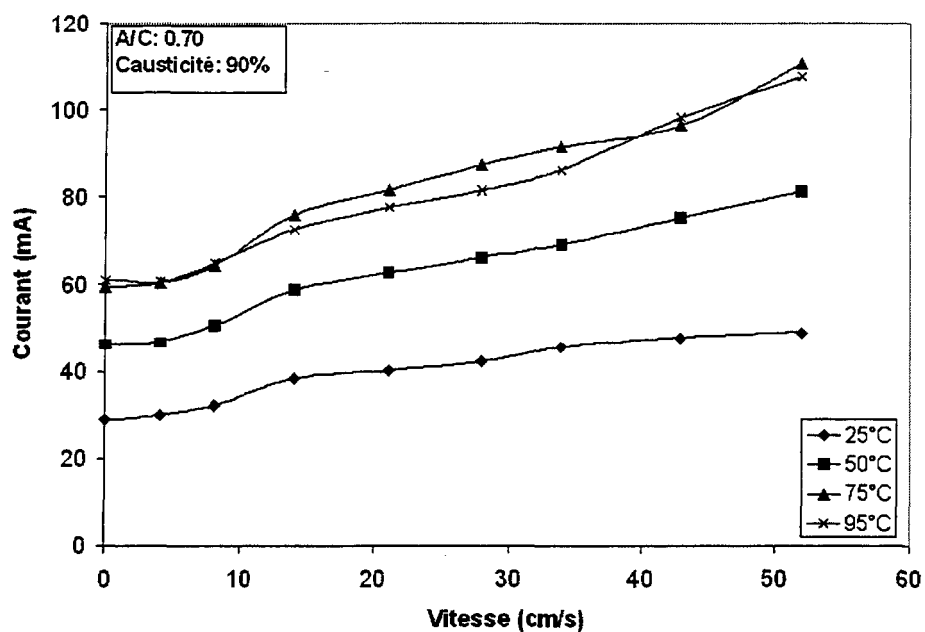


Figure A.27 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 70%

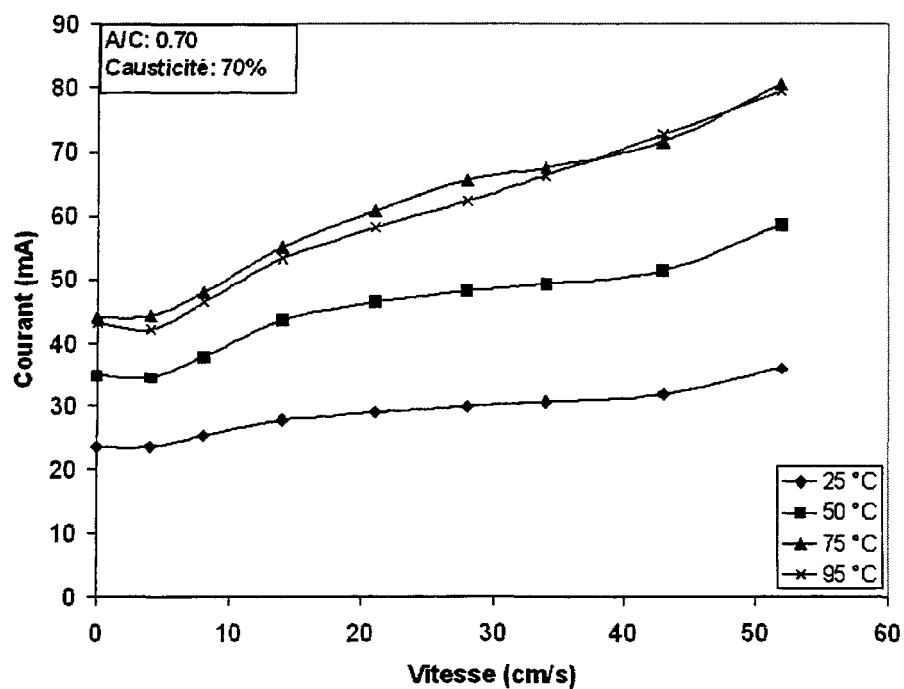


Figure A.28 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 70%

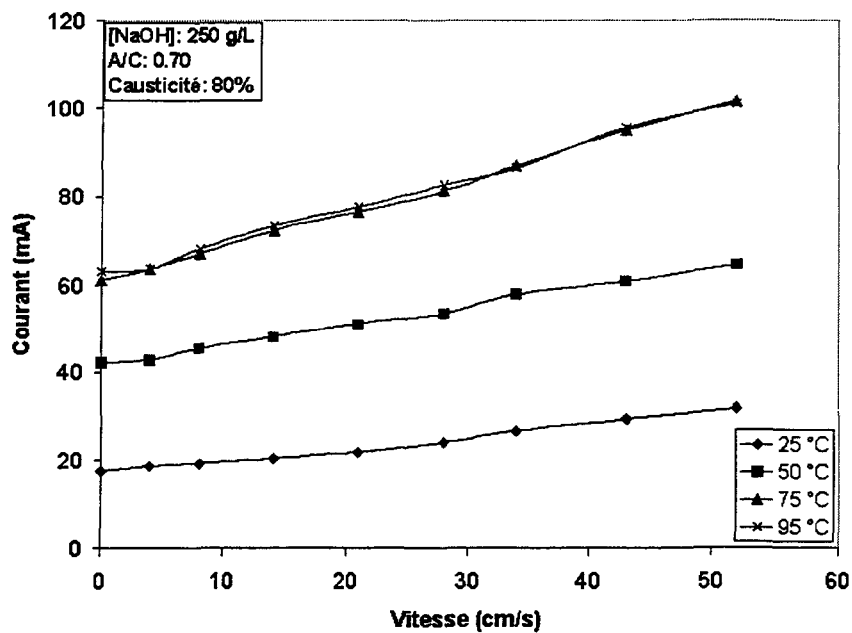


Figure A.29 Courant vs vitesse à [NaOH] = 250g/L, A/C = 0.70 et causticité = 80%

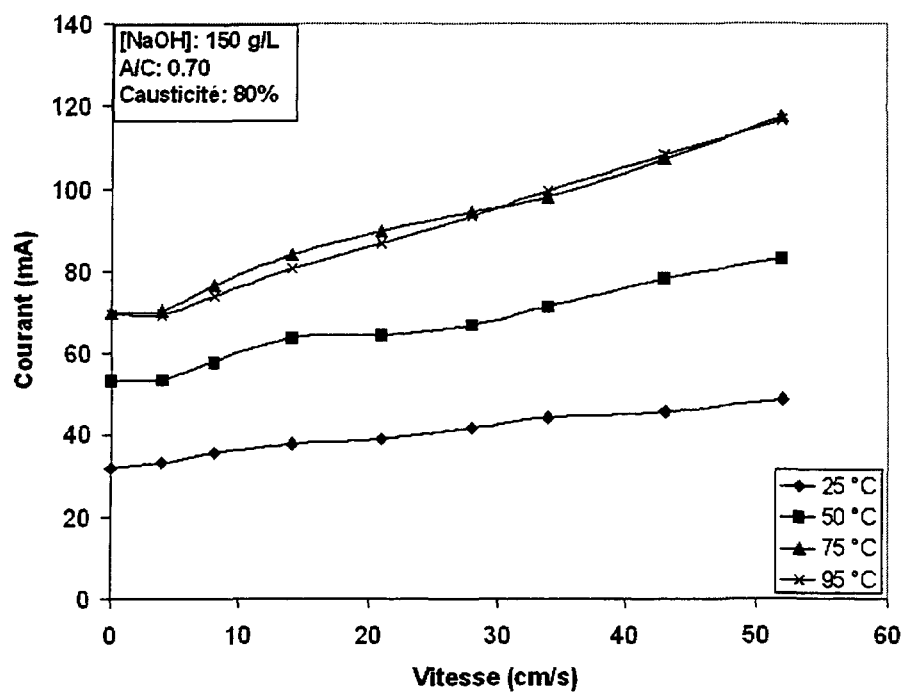


Figure A.30 Courant vs vitesse à [NaOH] = 150g/L, A/C = 0.70 et causticité = 80%

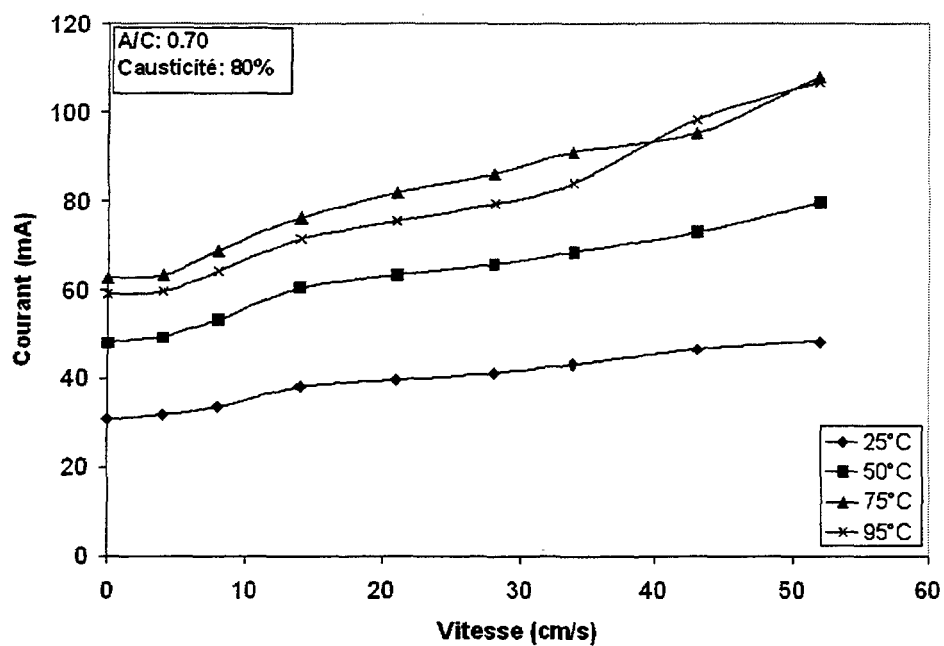


Figure A.31 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 80%

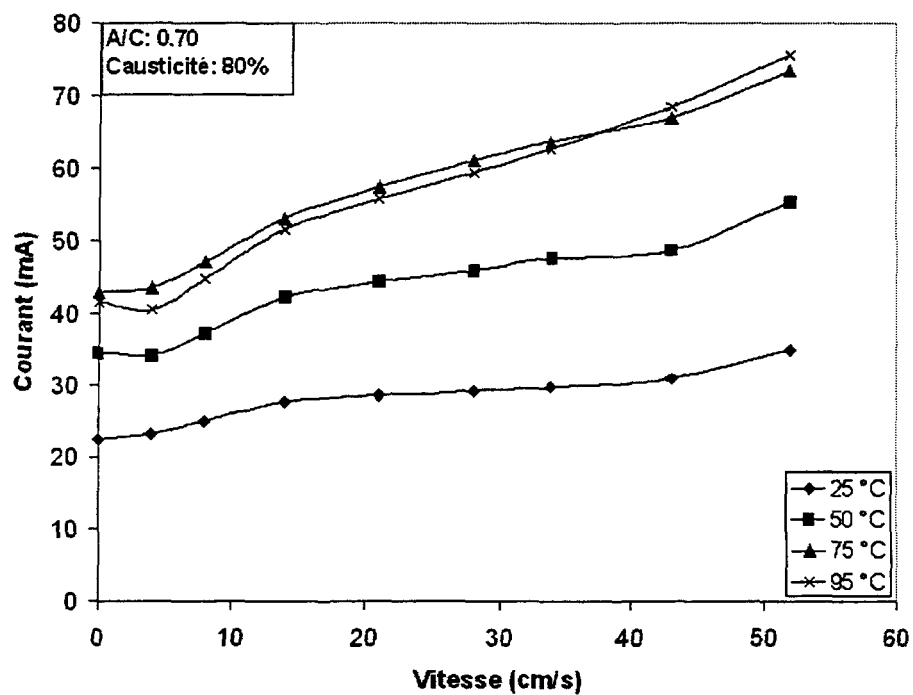


Figure A.32 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 80%

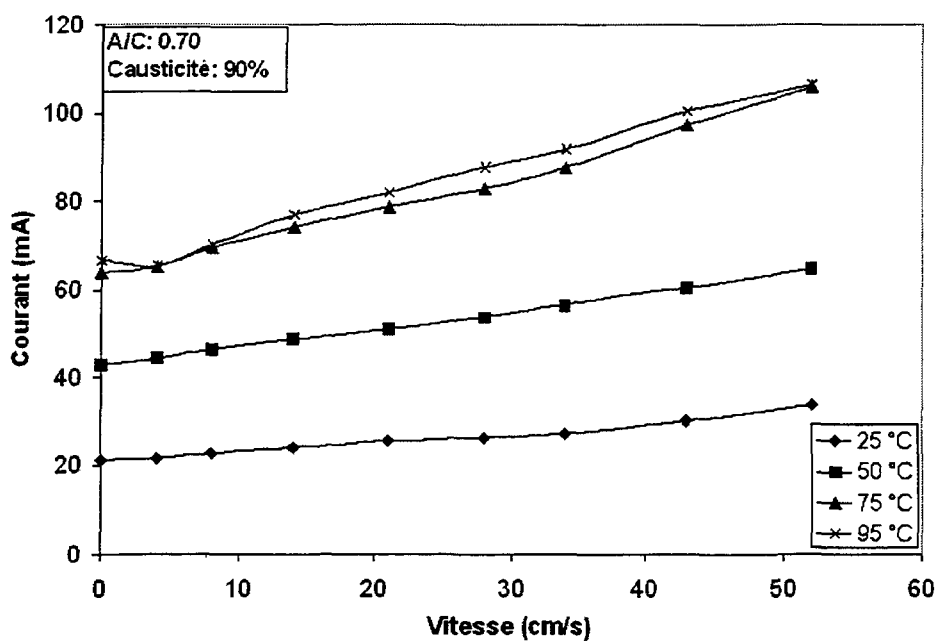


Figure A.33 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 250\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 90%

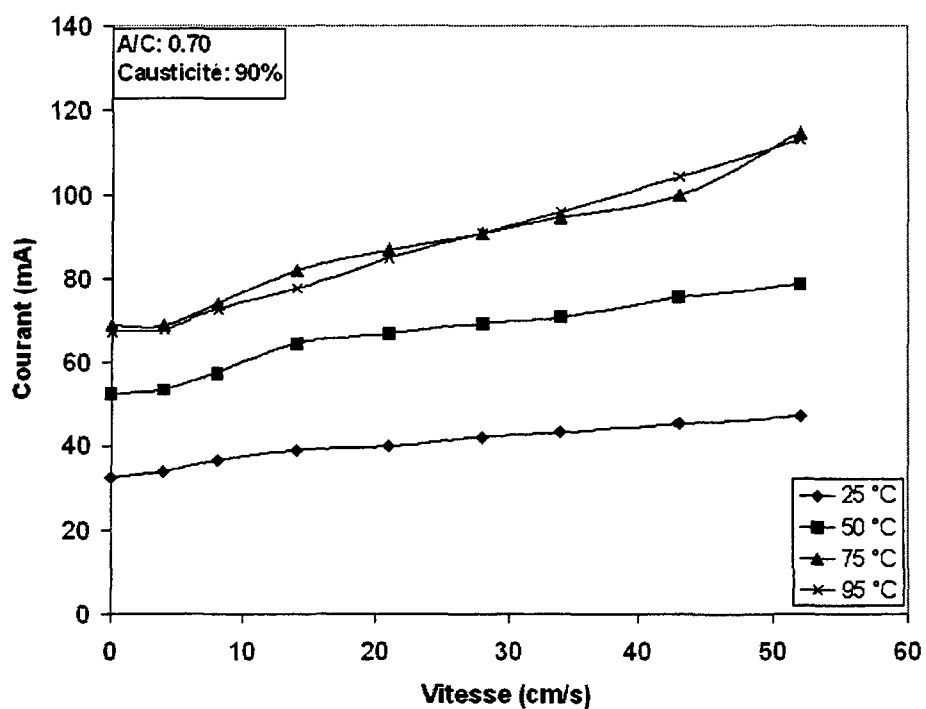


Figure A.34 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 150\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 90%

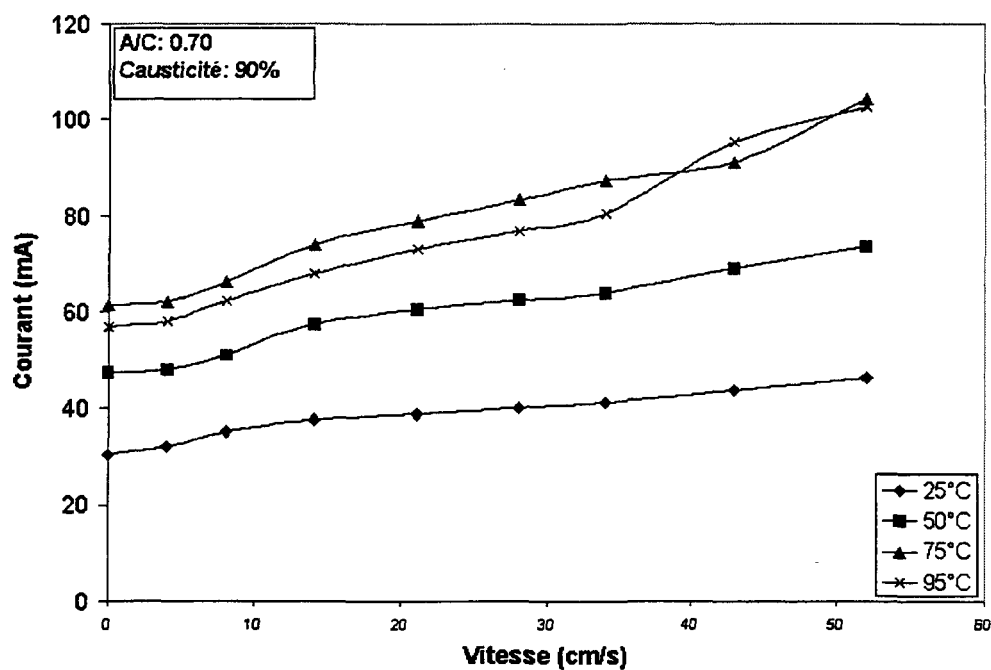


Figure A.35 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 100\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 90%

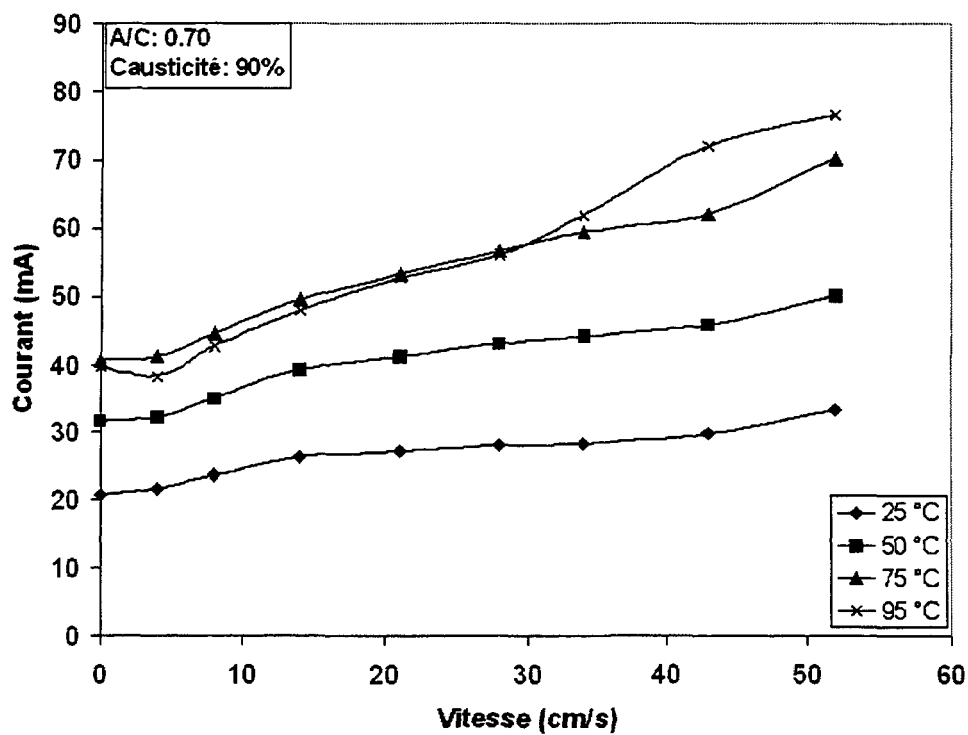


Figure A.36 Courant vs vitesse à $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$, $A/C = 0.70$ et causticité = 90%

