



Étude expérimentale du sodium dans les anodes de carbone

Par Xavier Baril-Boudreault

Sous la direction de Duygu Kocaebe et la codirection de Dipankar Bhattacharyay

**Mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du
grade de Maître ès sciences appliquées (M.Sc.) en ingénierie**

Québec, Canada

© Xavier Baril-Boudreault, 2022

Je dédie cet ouvrage à mes grands-parents,

Franklin Baril & Anita Pelletier, Hervé Boudreault & Solange Fournier.

REMERCIEMENTS

L'accomplissement de cet ouvrage aurait été impossible sans l'aide d'une multitude de personnes pour qui j'ai une gratitude immense.

Tout d'abord, j'aimerais remercier Mme Duygu Kocaebe pour son support, sa sagesse et sa patience sans limite. La direction de ce projet de maîtrise a certainement été complexe étant donné les imprévus rencontrés, mais la patience et la compréhension de ma directrice auront été cruciales pour ma réussite. Pour cela, mille fois merci. Merci aussi à M. Yasar Kocaebe et M. Dipankar Bhattacharyay pour m'avoir transmis de leurs connaissances et pour m'avoir fournis de l'aide quand j'en avais besoin.

Merci aussi à M. Zhan Zhang et le Centre universitaire de recherche sur l'aluminium (CURAL) pour m'avoir donné accès à leur équipement. Merci à Julie Bureau pour sa contribution à ce projet de recherche lors de mon absence.

Pour leur support technique et financier, j'aimerais remercier Aluminerie Alouette Inc., l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC) ainsi que la Fondation J. Armand Bombardier.

Mes plus sincères remerciements à tous mes collègues et amis que j'ai eu l'honneur de rencontrer au cours de ce parcours. Un merci particulier à Pierre-Luc Girard pour son support et son amitié précieuse avant, pendant et après cette maîtrise.

Merci à ma famille pour les valeurs qui m'ont été inculquées. Merci à mes parents Christine Baril et Claude Boudreault ainsi que mes frères Victor et Hubert pour votre

support et votre amour. Merci à mes grands-parents pour toute leur sagesse. Merci à mes cousins, cousines, tantes et oncles. Sans la présence et l'amour de ma famille entière, je n'aurais jamais pu atteindre mes objectifs.

Finalement, merci à Joanie Laplume. Tu es ma conjointe, ma meilleure amie, ma confidente, ma supportrice et j'en passe. Tu es ma deuxième moitié. Je t'aime.

RESUME

Dans le procédé Hall-Héroult de production de l'aluminium, une quantité substantielle d'anodes de carbone est nécessaire. La durée de vie de ces anodes de carbone est intimement liée à leur qualité, ce qui en fait un des paramètres importants quant à l'efficacité du procédé de production de l'aluminium primaire. La composition de ces anodes de carbone et la présence d'impuretés sont par conséquent des sujets d'étude d'importance dans le domaine.

Lors du procédé d'électrolyse, les anodes entrent en contact avec le bain électrolytique, ce qui permet à une certaine quantité de sodium de contaminer le carbone anodique. Ce sodium provient des différents composés ioniques présents dans le bain, principalement du NaF et de la cryolite, Na_3AlF_6 . Celui-ci est ultimement retourné dans le cycle de production lorsque les mégots sont broyés et recyclés comme matière première pour la fabrication de nouvelles anodes. Le niveau de contamination du carbone anodique par le sodium est un facteur influençant la réactivité.

Les objectifs globaux de ce projet de maîtrise sont donc de faciliter l'étude du sodium dans les anodes de carbone, de tenter de mieux comprendre son impact sur la réactivité de l'anode et d'explorer des techniques de retrait de cette impureté chimique.

Dans ce travail de recherche, nous avons d'abord tenté de développer une méthode de quantification du sodium dans les anodes de carbone en utilisant une électrode de verre indicatrice de pH. En effet, lors de la mesure du pH d'une solution contenant des ions monovalents, un phénomène appelé «erreur alcaline» apparaît lorsque son pH est supérieur

à 9. Par conséquent, des mesures de différence de potentiel à l'aide de cette électrode permettraient d'établir la relation entre l'erreur alcaline (en volts) et la concentration en sodium (en moles) à un pH fixe. Cette avenue s'est révélée difficilement adaptable à la réalisation pratique des travaux, le niveau de précision requis étant trop élevé. Une méthode de quantification à l'aide d'une électrode spécifique au sodium a par conséquent été utilisée.

La réactivité avec l'air ainsi qu'avec le dioxyde de carbone pour des anodes ayant différentes concentration en sodium connues a été testé à l'aide de standards ASTM-D6559. L'influence du sodium sur la réactivité à l'air s'est montrée non-conclusive selon nos tests. Toutefois, la concentration en sodium présente dans les anodes de carbone semble être en corrélation positive avec la réactivité au dioxyde de carbone jusqu'à un certain degré.

Une méthode de lavage des mégots à l'aide d'eau distillée a été explorée avec divers temps de lavage allant de 1 à 6 jours. La concentration des anodes confectionnées à l'aide de ce mégot lavé a été quantifiée et les résultats suggèrent qu'un tel traitement réduit considérablement la contamination au sodium des anodes résultantes. De façon conséquente, la réactivité au dioxyde de carbone de ces anodes était réduite comparativement à l'anode standard.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	III
Résumé	IV
Table des matières	VI
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux	X
Chapitre 1 Introduction	1
1.1 Considérations théoriques sur les anodes.....	1
1.1.1 Mise en contexte.....	1
1.1.2 Procédé Hall-Héroult.....	2
1.1.3 Composition de l'anode.....	6
1.2 Problématique	11
1.2.1 Effet du sodium sur la réactivité.....	11
1.3 Objectifs	13
1.4 Méthodologie	14
1.5 Contenu du mémoire	16
Chapitre 2 Notions d'électrochimie	18
2.1 Les réactions électrochimiques	18
2.1.1 La cellule de Daniell.....	18
2.1.2 La corrosion.....	20
2.1.3 L'équation de Nernst.....	21
2.2 Le transport en solution	24
2.2.1 La diffusion	24
2.2.2 La migration	24
2.2.3 Les couches limites	25
2.3 Les électrodes de verre.....	27
2.3.1 L'électrode de verre indicatrice de pH	27
2.3.2 La composition et la structure des membranes de verre	28
2.3.3 L'erreur alcaline et l'erreur acide	29
2.3.4 Les électrodes spécifiques ioniques	29
Chapitre 3 Revue de littérature	31

3.1 Développement d'une méthode de quantification du sodium.....	31
3.2 Étude de l'impact du sodium sur la réactivité de l'anode	36
3.2.1 Études sans caractérisation	38
3.2.2 Les oxydes et les carbonates de sodium.....	42
3.2.3 Les complexes salins stables	53
3.2.4 Réduction de la présence de sodium ou inhibition de son effet catalytique.....	57
Chapitre 4 Fabrication des échantillons	61
4.1 Matières premières	61
4.2 Fabrication des anodes crues.....	61
4.3 Fabrication des carottes échantillons	64
4.4 Échantillons pour la réactivité	68
4.5 Échantillons pour la microscopie électronique	71
Chapitre 5 Développement d'une méthode de quantification du sodium à l'aide d'une électrode de verre	72
5.1 Électrode à pH.....	73
5.1.1 Interférences envisageables	73
5.1.2 Prédiction mathématique	74
5.2 Électrode spécifique au sodium	78
5.2.1 Travail source	78
5.2.2 Modifications apportées	81
Chapitre 6 Influence du sodium anodique sur la réactivité à l'air et au dioxyde de carbone	85
6.1 Réactivité à l'air	87
6.1.1 Tests de réactivité à l'air	87
6.1.2 Étude du sodium restant sur l'anode suite au test de réactivité à l'air	88
6.2 Réactivité au dioxyde de carbone	104
6.2.1 Tests de réactivité au CO ₂	104
6.2.2 Étude du sodium restant sur l'anode suite au test de réactivité au CO ₂	105
Chapitre 7 Réduction de la quantité de sodium dans les anodes de carbone	106
7.1 Réduction de la quantité de sodium anodique par lavage à l'eau distillée	107
7.1.1 Tests de quantification.....	107
7.1.2 Tests de réactivité	108
Chapitre 8 Conclusions et recommandations	111
8.1 Conclusions	111
8.2 Recommandations.....	113

Bibliographie	115
Annexe A : Mesures des carottes échantillons avant cuisson	122
Annexe B : Fabrication des blocs d'agar	135

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Représentation schématique d'une cuve électrolytique à anodes précuites pour la production d'aluminium (procédé de Hall-Héroult).....	3
Figure 1-2 : Effet catalytique de différents éléments sur la gazéification du carbone par : gauche : dioxygène ; centre : dioxyde de carbone ; droite : dihydrogène [23-34].....	11
Figure 1-3 : Fréquence des quantités de sodium, valeurs moyennes pour 60 usines d'anodes [35]..	12
Figure 1-4 : Schéma de la méthodologie.....	15
Figure 2-1 : Représentation d'une cellule de Daniell [38].	19
Figure 2-2 : Représentation schématique de la formation d'ions à la zone anodique et dégagement d'hydrogène à la zone cathodique par réduction [38].	21
Figure 2-3 : Modèle d'une double couche électrique où les anions sont spécifiquement absorbés [38].	26
Figure 2-4 : Électrode de verre combinée indicatrice de pH. [38]	27
Figure 3-1 : Effet catalytique du sodium sur la réactivité et le "dusting" pour des anodes cuites entre 1160 et 1300 °C [80]..	39
Figure 3-2 : Analyse ICP/MS d'un mégot à trois hauteurs. (Supérieure : T1, Centrale : M3, Inférieure : B1) [86]..	40
Figure 3-3 : Perte de masse (TGA) vs température pour différentes hauteurs dans le mégot [86]..	41
Figure 3-4 : Réactivité au CO ₂ vs le pourcentage d'impuretés chimiques (Fe + Ca + Na) [84].....	42
Figure 3-5 : Comparaison du transfert d'atomes d'oxygènes via le catalyseur solide versus le catalyseur liquide.....	44
Figure 3-6 : Effet du Na ₂ CO ₃ sur la réactivité à l'air et au CO ₂ d'une anode de carbone [96].....	46
Figure 3-7 : Effet de l'imprégnation de Na ₂ CO ₃ sur la consommation de carbone et les pertes par "dusting" [92].	46
Figure 3-8 : Consommation électrolytique de carbone d'une anode de laboratoire versus le contenu de sodium dans le brai [97].	47
Figure 3-9 : Réactivité à l'air (475°C) de coke contaminé à l'acétylacétonate de sodium [63][98]..	48
Figure 3-10 : Réactivité au CO ₂ (960°C) de coke contaminé à l'acétylacétonate de sodium [63][98]. Utilisé avec la permission de "The Minerals, Metals & Materials Society"	48
Figure 3-11 : Réactivité à l'air (475°C) de coke contaminé au fluorure de sodium [63][98]..	49
Figure 3-12 : Réactivité au CO ₂ (960°C) de coke contaminé au fluorure de sodium [63][98].....	49

Figure 3-13 : Réactivité à l'air (475°C) de coke contaminé à la cryolite [63][98].. ..	50
Figure 3-14 : Réactivité au CO ₂ (960°C) de coke contaminé à la cryolite [63][98].. ..	50
Figure 3-15 : Particules de carbonate de sodium (gris pâle) sur la surface de coke dopé à l'acétylacétonate de sodium avant oxydation (SEM-Backscatter) [63]. ..	51
Figure 3-16 : Surface d'un coke dopé à l'acétylacétonate de sodium après oxydation à l'air pendant 190 minutes (475°C) ("Edge recession") [63].....	52
Figure 3-17 : Surface d'un coke dopé à l'acétylacétonate de sodium après oxydation au CO ₂ pendant 190 minutes (960°C) ("Pitting") [63].....	52
Figure 3-18 : Exemple de complexe salin à la surface du carbone. [63]	54
Figure 3-19 : Mécanisme potentiel de la gazéification du carbone exposé à l'air catalysée par le sodium [63].	55
Figure 3-20 : Mécanisme potentiel de la gazéification du carbone exposé au dioxyde de carbone catalysée par le sodium [63].	56
Figure 3-21 : Compétition pour le cation selon Lang [109].....	58
Figure 3-22 : Taux de gazéification dans des échantillons de charbon contaminés au sodium (15% carbonate de sodium) et en présence de différents anions [109].	59
Figure 4-1 : (a) Mélangeur, (b) vibro-compacteur.	63
Figure 4-2 : Anode de laboratoire.	64
Figure 4-3 : Plan de carottage des anodes de carbone expérimentales.	65
Figure 4-4 : Carotte d'anode.	65
Figure 4-5 : Four de cuisson des échantillons.	66
Figure 5-1 : Erreur acide et erreur alcaline pour quelques électrodes de verre à 25°C [118].	73
Figure 5-2 : Cage de Faraday utilisée.	74
Figure 5-3 : Différents potentiels de l'électrode de verre.	75
Figure 5-4 : Montage potentiométrique de Bureau et al. avec indicateur coloré [125].....	79
Figure 5-5 : Représentation schématique du montage potentiométrique de Bureau et al [125].	79
Figure 5-6 : Représentation schématique du montage potentiométrique adapté à partir de Bureau et al. [125].	83
Figure 5-7 : Comparaison des résultats du système expérimental (agar remplacé par papier filtre) avec ceux obtenus par XRF.....	84
Figure 6-1 : Schéma du montage pour les tests de réactivité [126].. ..	86
Figure 6-2 : Comparaison avant/après d'un échantillon soumis à un test de réactivité [127].....	86

Figure 6-3 : Réactivité à l'air à 525°C en fonction de la teneur en sodium (anodes contaminées par acétonate de sodium). En rouge, la valeur obtenue pour une anode selon la recette standard sans mégot (voir tableau 4-2)	87
Figure 6-4 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 234-1 (Anode standard).....	90
Figure 6-5 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 234-1 (Anode standard).....	91
Figure 6-6 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 234-1 (Anode standard).....	92
Figure 6-7 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 234-1 (Anode standard).....	93
Figure 6-8 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 236-2 (Anode sans mégot).....	94
Figure 6-9 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 236-2 (Anode sans mégot).....	95
Figure 6-10 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 236-2 (Anode sans mégot).....	96
Figure 6-11 : Image SEM de la surface de l'anode 237-1 (Anode dopée à 200 ppm de sodium). ...	97
Figure 6-12 : Image SEM de la surface de l'anode 238-1 (Anode dopée à 400 ppm de sodium). ...	98
Figure 6-13 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 238-1 (Anode dopée à 400 ppm de sodium).....	99
Figure 6-14 : Image SEM de la surface de l'anode 239-1 (Anode dopée à 600 ppm de sodium). .	100
Figure 6-15 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 241-1 (Anode dopée à 800 ppm de sodium).....	101
Figure 6-16 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 241-1 (Anode dopée à 800 ppm de sodium).....	102
Figure 6-17 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 242-1 (Anode dopée à 1000 ppm de sodium).....	103
Figure 6-18 : Réactivité au CO ₂ à 960°C après 7 heures en fonction de la teneur en sodium (anodes contaminées par acétonate de sodium). En rouge, la valeur obtenue pour une anode selon la recette standard sans mégot (voir tableau 4-2)	104
Figure 7-1 : Concentration de sodium mesurée dans le mégot après le lavage à l'eau distillée.	107
Figure 7-2 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 235-1 (Mégot lavé pendant 6 jours).....	109

Figure 7-3 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 235-1 (Mégot lavé pendant 6 jours).....	110
Figure 8-1 : Réactivité au CO ₂ et à l'air en fonction de la teneur en sodium (anodes contaminées par acétonate de sodium).....	112
Figure B-1: Moule servant à la fabrication des blocs d'agar.	136
Figure B-2: Ensemble des parties du moule servant à la fabrication des blocs d'agar	136

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Propriétés importantes du coke de pétrole vert et calciné [13]	7
Tableau 1-2 : Statistiques pour le brai [13]	8
Tableau 1-3 : Comparaison entre les anodes, les mégots durs et les mégots doux [21]	10
Tableau 1-4 : Concentration moyenne des impuretés dans 2000 échantillons de mégot, en comparaison avec la concentration dans l'anode initiale [21].....	12
Tableau 2-1 : Caractéristiques comparées d'un système électrochimique lors du passage spontané ou forcé du courant.....	20
Tableau 2-2 : Mobilité ionique de certaines espèces chargées.....	25
Tableau 2-3 : Les différents types d'électrodes spécifiques ioniques [42].	30
Tableau 3-1 : Erreur alcaline en fonction du pH et de la concentration en sodium [56].....	35
Tableau 3-2 : Taux de gazéification pour des anodes fabriquées avec des brais contenant différentes valeurs de sodium [76].	38
Tableau 3-3 : Réactivité à l'air de différentes anodes en comparaison à diverses caractéristiques [85].	39
Tableau 4-1 : Particularités de chaque anode fabriquée.....	63
Tableau 4-2 : Tableau exemple pour les dimensions des carottes échantillons crues.....	67
Tableau 4-3 : Tableau exemple pour les dimensions des carottes échantillons cuites.....	67
Tableau 4-4 : Tableau exemple pour les dimensions des échantillons pour la réactivité.....	68
Tableau 4-5 : Tableau des dimensions et données des échantillons cuits pour la réactivité à l'air... ..	69
Tableau 4-6 : Tableau des dimensions et données des échantillons pour la réactivité au CO ₂	70
Tableau 4-7 : Description des échantillons de microscopie électronique (SEM).	71
Tableau 7-1 : Comparaison des résultats de réactivité d'anodes fabriquées avec un mégot standard et un mégot lavé à l'eau distillée pendant 6 jours.....	108
Tableau A-1 : Mesures des carottes échantillons crues 234.....	122
Tableau A-2 : Mesures des carottes échantillons crues 235.....	123
Tableau A-3 : Mesures des carottes échantillons crues 236.....	124
Tableau A-4 : Mesures des carottes échantillons crues 237.....	125
Tableau A-5 : Mesures des carottes échantillons crues 238.....	126
Tableau A-6 : Mesures des carottes échantillons crues 239.....	127

Tableau A-7 : Mesures des carottes échantillons crues 240 (Anode rejetée).....	128
Tableau A-8 : Mesures des carottes échantillons crues 241.....	129
Tableau A-9 : Mesures des carottes échantillons crues 242.....	130
Tableau A-10 : Mesures des carottes échantillons cuites 234.....	131
Tableau A-11 : Mesures des carottes échantillons cuites 235.....	131
Tableau A-12 : Mesures des carottes échantillons cuites 236.....	132
Tableau A-13 : Mesures des carottes échantillons cuites 237.....	132
Tableau A-14 : Mesures des carottes échantillons cuites 238.....	133
Tableau A-15 : Mesures des carottes échantillons cuites 239.....	133
Tableau A-16 : Mesures des carottes échantillons cuites 241.....	134
Tableau A-17 : Mesures des carottes échantillons cuites 242.....	134

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LES ANODES

1.1.1 Mise en contexte

L'aluminium est un métal pauvre de la famille du bore présentant une très grande réactivité.

Par conséquent, on retrouve très peu d'aluminium natif dans la nature, mais il fait partie de la composition de plus de 270 minéraux, notamment la bauxite, la néphéline et l'alunite. Ce métal est le troisième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre, représentant près de 8% de sa masse, celui-ci étant détrôné seulement par l'oxygène et le silicium. Malgré une grande réactivité, l'aluminium est un métal très résistant à la corrosion grâce au procédé de passivation. Étant donné une oxydation généralisée, une couche d'aluminium oxydée (principalement Al_2O_3) se crée et empêche toute corrosion supplémentaire.

En plus de cette résistance chimique, l'aluminium possède de nombreuses qualités physiques telles qu'une bonne malléabilité et une faible densité volumique. Ainsi, ce métal peut servir de matériel dans différents domaines dont l'aéronautique, l'aérospatiale, les

transports terrestres et l'emballage alimentaire, pour n'en nommer que quelques-uns. Pour conclure cette liste non-exhaustive des qualités du métal, il est pertinent de souligner qu'il est aussi très facilement recyclable.

Afin d'obtenir de l'aluminium métallique et employable, il faut tout d'abord extraire l'oxyde d'alumine d'un mineraï contenant l'élément (communément la bauxite). Cette première étape de transformation est effectuée via le procédé Bayer, développé en 1888 par l'Autrichien et chimiste Karl Josef Bayer. L'alumine (Al_2O_3) ainsi produite sert de matière première dans le procédé suivant, soit le procédé Hall-Héroult.

1.1.2 Procédé Hall-Héroult

Le procédé Hall-Héroult doit son nom aux deux inventeurs qui, individuellement, ont chacun développé ce dernier. C'est en 1886 que le chimiste américain Charles Martin Hall [1] et l'ingénieur métallurgiste français Paul Héroult développent le procédé d'électrolyse menant à la production d'aluminium. Encore aujourd'hui, plus de 120 ans plus tard, le procédé Hall-Héroult demeure l'unique méthode utilisée à l'échelle industrielle pour produire de l'aluminium dû à son efficacité et sa rentabilité.

Tel que mentionné précédemment, le procédé Hall-Héroult est un procédé électrochimique permettant la transformation de l'alumine (Al_2O_3) en aluminium métallique. Pour ce faire, la matière première, soit l'alumine (Al_2O_3), est introduite dans la cuve d'électrolyse par un piqueur-alimenteur et, par conséquent, dans un bain de cryolite (Na_3AlF_6) fondu et maintenue à une température pouvant varier de 940 à 970 °C. Ce bain est souvent simplement nommé «électrolyte» et il contient divers additifs (fluorure d'aluminium (AlF_3), de calcium (CaF_2), de lithium (LiF) et de magnésium (MgF_2)) et l'alumine (Al_2O_3)

permettant de réduire la température de fusion du bain [2]. Afin de permettre la réduction de l'aluminium jusqu'alors oxydé, un courant continu pouvant varier entre 100 et 600 kiloampères doit traverser le bain de cryolite. Ce courant est appliqué entre une anode de carbone et une cathode traversée de barres collectrices. Un schéma d'une telle cuve est représenté à la figure 1-1.

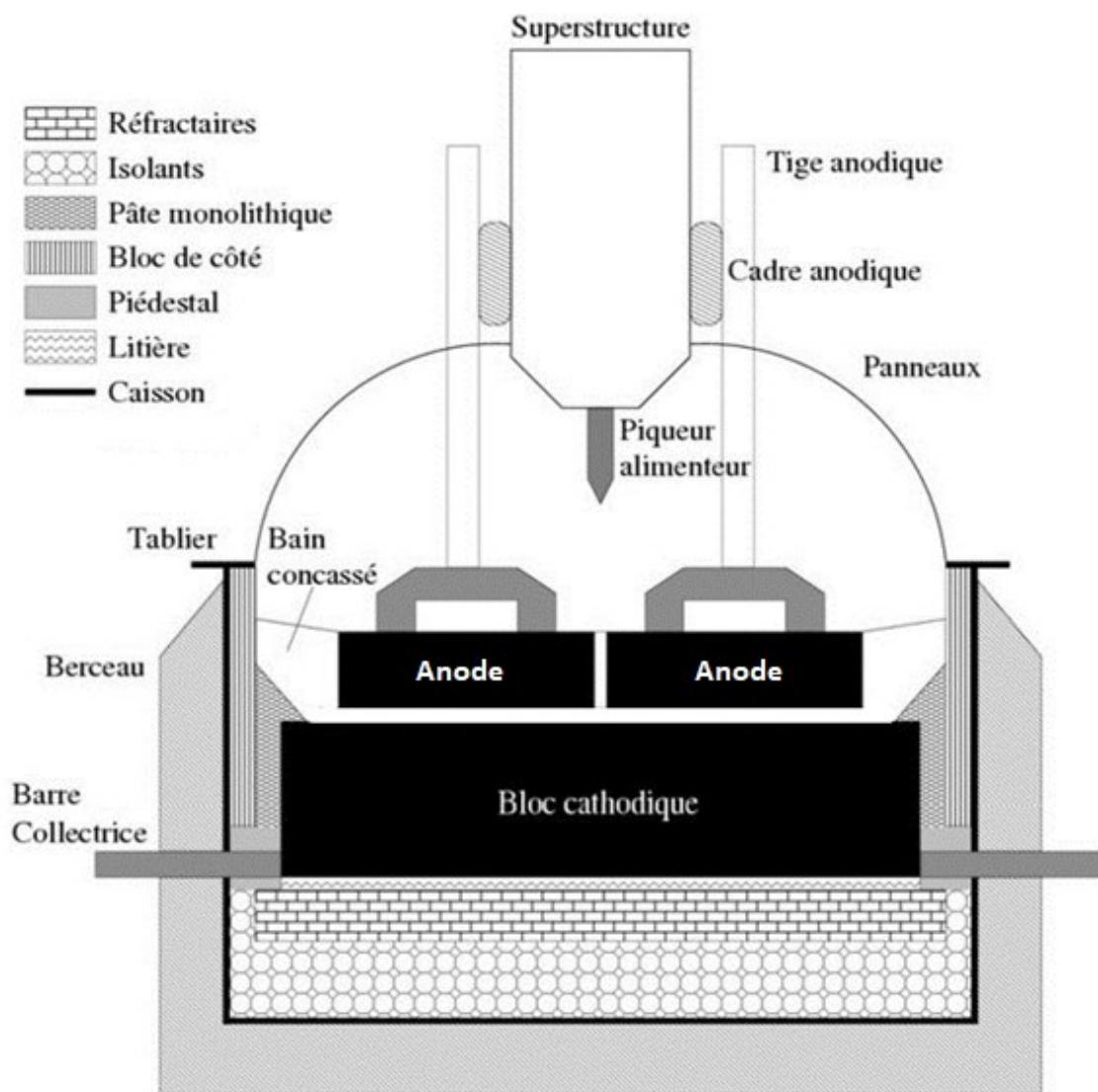
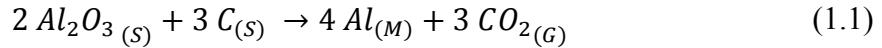


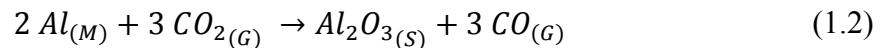
Figure 1-1 : Représentation schématique d'une cuve électrolytique à anodes précuites pour la production d'aluminium (procédé de Hall-Héroult).

La réaction chimique ayant lieu dans le bain entre la cathode et l'anode peut être résumée par la réaction suivante :



Théoriquement, une telle réaction implique qu'une tonne d'aluminium pourrait être produite avec seulement 333,86 kilogrammes de carbone et 6400 kWh. Toutefois, la réalité est toute autre. Si l'on considère une efficacité de courant d'environ 94%, le rendement réactionnel est déjà modifié à 355 kilogrammes de carbone par tonne d'aluminium. Le rendement de production dans les usines modernes se situe habituellement entre 395 et 425 kilogrammes de carbone par tonne d'aluminium produite et la consommation électrique typique en industrie approxime 14 500 kWh (avec une variation de 12 500 à 17 000 kWh) [2][3].

Afin d'expliquer un tel écart entre le rendement théorique et la réalité, deux avenues sont à observer. Tout d'abord, il y a une réaction de ré-oxydation de l'aluminium qui se produit dans la cuve. En effet, l'aluminium métallique liquide peut, par diffusion, se dissoudre dans l'électrolyte. Lorsque cet aluminium dissous entre en contact avec la couche de dioxyde de carbone (CO_2) sous l'anode de carbone, que ce soit par convection magnétohydrodynamique, par les bulles ou encore par l'effet Marangoni, la réaction suivante peut prendre place :



Le deuxième phénomène, plus important encore, amoindrissant le rendement de production de l'aluminium est la consommation secondaire de l'anode de carbone lorsqu'exposée à des gaz oxydants [4-6], dont l'air. Certaines impuretés dans l'anode catalysent cette oxydation (nickel, vanadium, sodium, etc.) alors que d'autres, tels que le soufre, l'inhibe [7-11]. L'électrode de carbone est sujette à l'oxydation par l'oxygène (O_2) sur toute sa surface exposée à l'air selon la réaction suivante, et ce, à des températures d'environ 500°C :



En plus de la réaction à l'air, l'anode réagit également au dioxyde de carbone (CO_2). Tel que mentionné précédemment, des bulles de ce gaz se forme sous l'anode suite à la réaction normale de production de l'aluminium. C'est donc à cette interface que l'anode de carbone se voit érodée selon la réaction de Boudouard [12]. Il est à noter que cette réaction prend place grâce aux températures élevées du milieu réactionnel, elle est considérée négligeable lorsque les températures sont inférieures à 800°C [13]. Cette réaction est influencée par le calcium, le sodium et le soufre [8][9][14].



Il est important de retenir que les réactions d'oxydation peuvent être catalysées ou inhibées par de nombreux éléments et facteurs. Ces réactions peuvent entraîner une perte de masse maximale de 20 % pour une anode donnée [15], il est par conséquent crucial d'étudier réactivité et la composition des anodes.

1.1.3 Composition de l'anode

Étant donné le rôle prépondérant de la condition de l'anode dans le rendement réactionnel, il est pertinent de se pencher sur les différentes composantes de l'électrode ainsi que sur sa fabrication. Il est aussi pertinent de mentionner que l'anode peut représenter jusqu'à 20% des coûts d'opération [16].

Les anodes précuites utilisées dans les alumineries modernes sont composées de trois matériaux carbonés. En effet, les anodes sont constituées d'environ 65% de coke calciné (remplissage), 15% de brai de goudron de houille (liant) et 20% de matériaux recyclés ou anodes rejetées. Il est à noter que ces pourcentages peuvent considérablement varier dépendamment de la matière première et de ses fournisseurs, de l'équipement utilisé et de la technologie employée, etc. Ces matières sont compactées en blocs et cuits à environ 1100°C dans des fournaises spécialisées.

a) *Le coke de pétrole*

L'agent de remplissage, soit le coke de pétrole, est issu du raffinage du pétrole. Ce dernier est drainé de son eau, de ses sels et des matières solides pour ensuite être soumis à trois différentes distillations successives (à paliers de température, sous vide et fractionnée). De telles manipulations permettent de débarrasser la matière première des hydrocarbures trop légers et volatiles. Suite à celles-ci, le résidu obtenu subit une réaction de craquage à près de 500°C dans une fournaise. Tout en continuant le chauffage et, par conséquent, la réaction de craquage, de l'eau (sous forme liquide et gazeuse) est utilisée afin de laver le produit de certains composés. Le produit final de ce processus est le coke vert. Ce dernier ne nécessite qu'une calcination avant d'être utilisable en industrie. Le tableau 1-1 présente quelques caractéristiques d'importance pour le coke vert ainsi que le coke calciné. Parmi

les autres propriétés importantes du coke, on compte notamment la porosité, la résilience et la structure.

Tableau 1-1 : Propriétés importantes du coke de pétrole vert et calciné [13].

PROPRIÉTÉS TYPIQUES DU COKE		
Propriété	Coke vert	Coke calciné
Humidité [% masse]	8 – 10	< 0,3
Matières volatiles [% masse]	8 – 12	< 0,4
Lc (Å)	< 20	> 25
S [% masse]	< 3,5	< 3,0
Pureté du coke		
• Ni [ppm]	< 200	< 200
• V [ppm]	< 250	< 250
Hardgrove Grindability Index (HGI)	50 – 85	32 – 40
Densité en vrac, virée (VBD) [g/cm ³]	–	> 0,84

Il est aussi à noter que du sodium et du calcium sont généralement présents dans le coke, concentration estimée entre 20-100 ppm pour le sodium et 10-50 ppm pour le calcium [7].

b) Le brai de goudron de houille

Le liant, soit le brai de goudron de houille, est un composé obtenu suite à la carbonisation de charbon dans un four à coke métallurgique durant laquelle les produits volatilisés sont condensés. Ensuite, le condensat obtenu, appelé goudron de houille, est soumis à une décantation et une distillation. Le brai de houille ainsi constitué est par conséquent composé en grande majorité de différentes molécules aromatiques dont approximativement 90% sont des composés ayant de 3 à 7 cycles aromatiques, possédant des masses moléculaires allant de 170 à 380 g/mol [13]. Les 10% restants sont habituellement

représentés par des molécules carbonées de plus grandes masses et insolubles dans le xylène [17]. La composition du brai dépend très fortement des procédés employés et des matières premières utilisées.

Tel que visible dans le tableau 1-2, plusieurs facteurs influencent la qualité d'un brai. De manière sommaire, on peut résumer les plus importantes propriétés comme suit. Le brai doit posséder de bonnes capacités d'adhérence et de liaison à l'agrégat, il doit avoir de bonnes caractéristiques de mouillabilité, un contenu faible en impuretés et un taux d'émission volatile progressif pour le gradient de température de cuisson de l'anode [17][18].

Tableau 1-2 : Statistiques pour le brai [13].

Property	Units	Min.	Max.	Median	Mean	2σ
Softening Point	°C	60.3	170.2	109.1	109.4	16.3
Coking Value	%	35.1	72.9	58.4	58.0	8.4
Density in Water	kg/dm ³	1.095	1.368	1.318	1.311	0.08
Quinoline Insolubles	%	0.05	26.3	12.4	11.7	9.3
Toluene Insolubles	%	0.5	50.4	31.5	30.0	17.1
Distillation (0-270°C)	%	0	12.7	0.5	0.7	2.1
Distillation (0-360°C)	%	0.7	37.3	5.5	5.9	7.1
Viscosity at 140°C	cP	105	120000	6640	7709	16458
Viscosity at 160°C	cP	167	29200	1255	1627	4531
Viscosity at 180°C	cP	84	4130	345	410	766
Sulphur Content	%	0.01	5.67	0.56	0.71	1.53

Encore une fois, il est à noter que le brai peut contenir entre 150-200 ppm de sodium et 50-150 ppm de calcium [19].

c) Les matériaux recyclés

Dans cette catégorie, on retrouve entre autre des morceaux d'anodes rejetées, de la matière issue d'opérations de démarrage (start-up) ou encore de fermeture de cuve (i.e. lors d'un perçage). La composition en brai et en coke peut varier énormément étant donné que cette portion de matériaux recyclés n'est jamais constante, mais il s'agit d'une source d'impuretés telles que le sodium.

Pour ce qui est du reste de cette fraction de la recette, il faut tout d'abord comprendre que lors du procédé d'électrolyse, il y a obligatoirement une portion de l'anode qui n'est pas consommée. Ceci est dû à des risques de contamination métallique du bain électrolytique et de court-circuit si la tige métallique devait entrer en contact avec l'électrolyte. Par conséquent, un certain pourcentage de l'anode devient automatiquement un déchet et celui-ci est réintégré dans le processus via le recyclage. Ces mégots, comme on les nomme, sont par conséquent une importante source de contaminants puisqu'ils ont résidés dans le bain électrolytique et ont été soumis à de hautes températures pendant plusieurs jours. Le niveau de lavage des mégots influence différentes propriétés physiques telles que la force mécanique, la perméabilité à l'air et la réactivité à l'oxygène (CO_2 et O_2) [14][20]. Malgré ces nombreux lavages, les mégots apporteront toutefois indubitablement des impuretés dans l'anode dont, notamment, du sodium.

Les mégots d'anodes peuvent être classifiés par leur dureté, ce qui reflète bien leur impact sur la résistance mécanique et chimique des anodes résultantes. La dureté se mesure par la force de compression du mégot [20][21]. On distingue ainsi deux grandes catégories de mégots, soit les mégots durs et les mégots doux (« hard butts » et « soft butts »), ceux-ci sont décrits plus en profondeur dans le tableau 1-3. De manière générale, on peut affirmer

que les mégots doux entraînent plus de conséquences négatives pour les anodes produites et des études ont démontré que cela est attribuable à la porosité de cette matière [7][22]. D'un point de vue de la composition chimique, ces deux catégories de mégots sont très semblables et il n'est par conséquent pas pertinent de les différencier au niveau des manipulations en laboratoire.

Tableau 1-3 : Comparaison entre les anodes, les mégots durs et les mégots doux [21].

Properties	Units	Anodes	Hard Butts	Soft Butts
Hardness Test Impact	mm	0.2	1	10
Apparent Density	kg/dm ³	1.57	1.54	1.48
Compressive Strength	MPa	42	37	16
Young's Modulus	GPa	5	4	1.5
Thermal Conductivity	W/mK	3.8	3.7	3.2
Air Permeability	nNm	1	2	8
CO ₂ Reactivity Residue	%	90	87	81
Air Reactivity Residue	%	82	78	65
Ignition Temperature	°C	620	610	560
Elements				
S	%	1.45	1.45	1.45
V	ppm	110	110	115
Fe	ppm	220	230	270
Na	ppm	300	600	500
Ca	ppm	50	80	70
F	ppm	100	900	750

Utilisé avec la permission de "The Minerals, Metals & Materials Society".

1.2 PROBLÉMATIQUE

1.2.1 Effet du sodium sur la réactivité

Comme il a été décrit récemment, l'utilisation de mégots dans la recette anodique entraîne l'intégration d'impuretés dans les nouvelles anodes. La figure 1-2 illustre la plupart des éléments pour lesquels il y a preuve d'un effet catalytique quant à la réactivité du carbone [23]. Pour chaque élément, les colonnes de gauche représentent l'effet catalytique pour la réactivité au dioxygène, les colonnes centrales pour le dioxyde de carbone et les colonnes de droite pour le dihydrogène.

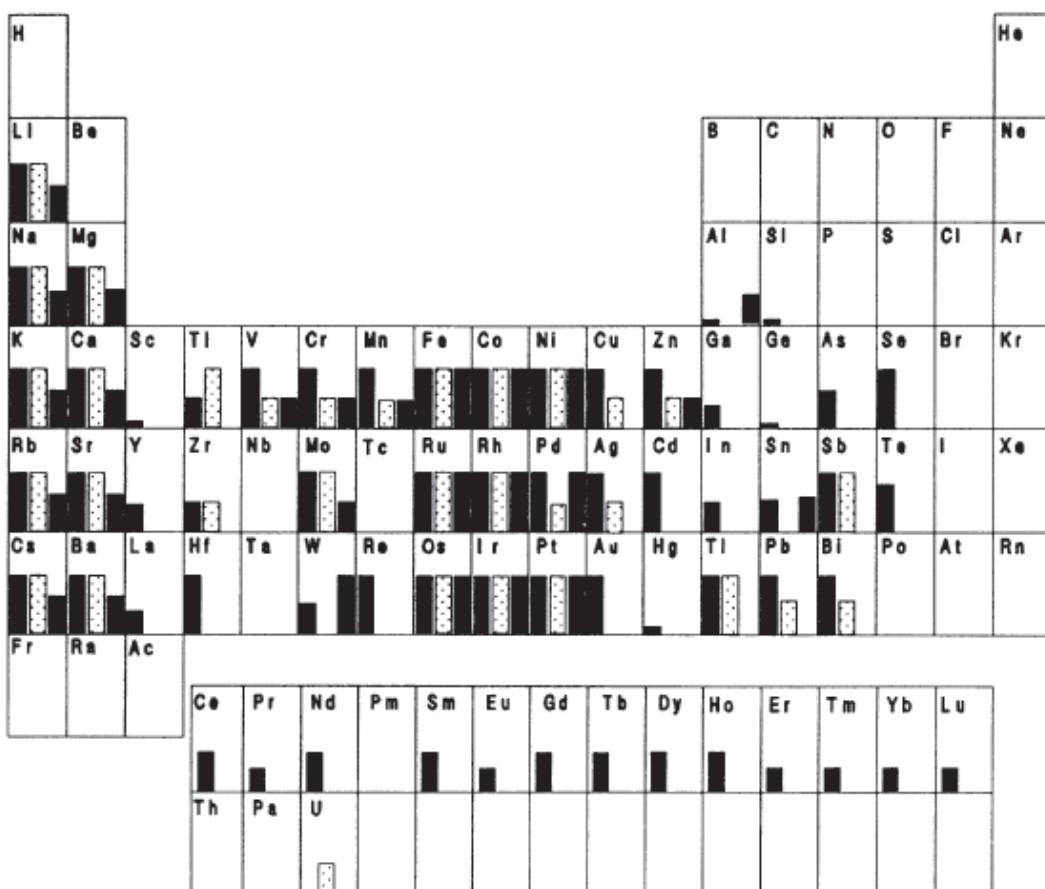


Figure 1-2 : Effet catalytique de différents éléments sur la gazéification du carbone par : gauche : dioxygène ; centre : dioxyde de carbone ; droite : dihydrogène [23-34].

Parmi ces éléments, quelques-uns d'entre eux sont récurrents dans les anodes de carbone et, par conséquent, dans les mégots tel que démontré par Fischer et Perruchoud [21] dans le tableau 1-4.

Tableau 1-4 : Concentration moyenne des impuretés dans 2000 échantillons de mégot, en comparaison avec la concentration dans l'anode initiale [21].

	200 Anodes	500 (25%) “Hardest” butts	500 (25%) “Softest” butts
V	110 ppm	110 ppm	115 ppm
Fe	220 ppm	230 ppm	270 ppm
Na	300 ppm	600 ppm	500 ppm
Ca	50 ppm	80 ppm	70 ppm
F	100 ppm	900 ppm	750 ppm

Utilisé avec la permission de “The Minerals, Metals & Materials Society”.

Une de ces impuretés est le sodium, dont la concentration peut varier grandement d'une anode à l'autre, tel que démontre la figure 1-3.

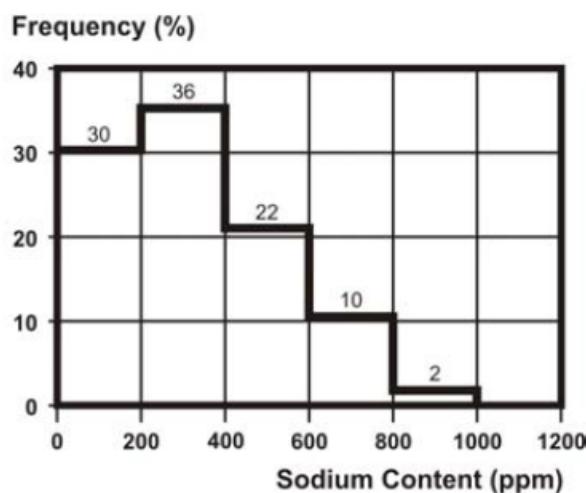


Figure 1-3 : Fréquence des quantités de sodium, valeurs moyennes pour 60 usines d'anodes [35]. Utilisé avec la permission de “The Minerals, Metals & Materials Society”.

Plusieurs études ont démontré que la présence de cet élément dans les anodes entraînait une susceptibilité à l'oxydation autant à l'air qu'au CO₂. Ainsi, le sodium est une source de perte de rendement dans le procédé Hall-Héroult et il serait par conséquent pertinent de réduire sa présence ou son effet catalyseur sur la consommation de l'anode. De plus, il serait utile de pouvoir déterminer la concentration en sodium sur le site de l'aluminerie en vue de modifier la recette sur-le-champ et éviter les coûts d'analyses externes.

1.3 OBJECTIFS

Les objectifs du projet sont les suivants :

- 1- Permettre la mesure de la concentration du sodium dans le carbone anodique en contexte industriel. La méthode à développer doit être simple d'opération, économique en temps et en argent, tout en restant précise et fiable.
- 2- Assurer une meilleure compréhension de l'impact de la présence de sodium sur le comportement chimique de l'anode autant au niveau de la réactivité à l'air et de la réactivité au dioxyde de carbone par quantification et caractérisation de celui-ci.
- 3- Améliorer la qualité générale des anodes précuites en contrôlant et en diminuant le niveau de contamination de celles-ci ou en inhibant l'effet catalytique des contaminants sur la réactivité.

1.4 MÉTHODOLOGIE

La figure 1-4 représente la méthodologie employée au cours de ce projet de maîtrise. Voici un résumé de chacune de ces étapes.

Premièrement, nous avons tenté à développer une technique de quantification du sodium à l'aide d'une électrode à pH basée sur l'erreur alcaline afin de mesurer de la concentration du sodium dans des anodes. Dû aux difficultés associées à la détection de l'erreur alcaline afin de déduire la concentration du sodium par potentiomètre pour de faibles concentrations, une autre méthode basée sur l'électrode spécifique au sodium a été développée.

Deuxièmement, nous avons développé une méthode pour réduire la quantité du sodium dans des mégots en les immergeant dans de l'eau distillée.

Troisièmement, dans le but de comprendre l'effet de la présence du sodium sur la réactivité à l'air et la réactivité au dioxyde de carbone des anodes, nous avons ajouté différentes quantité d'acétate de sodium aux anodes pendant leur fabrication de sorte que le seul composant différent entre les différentes anodes était la concentration en sodium. Après, des tests de réactivité ont été effectués.

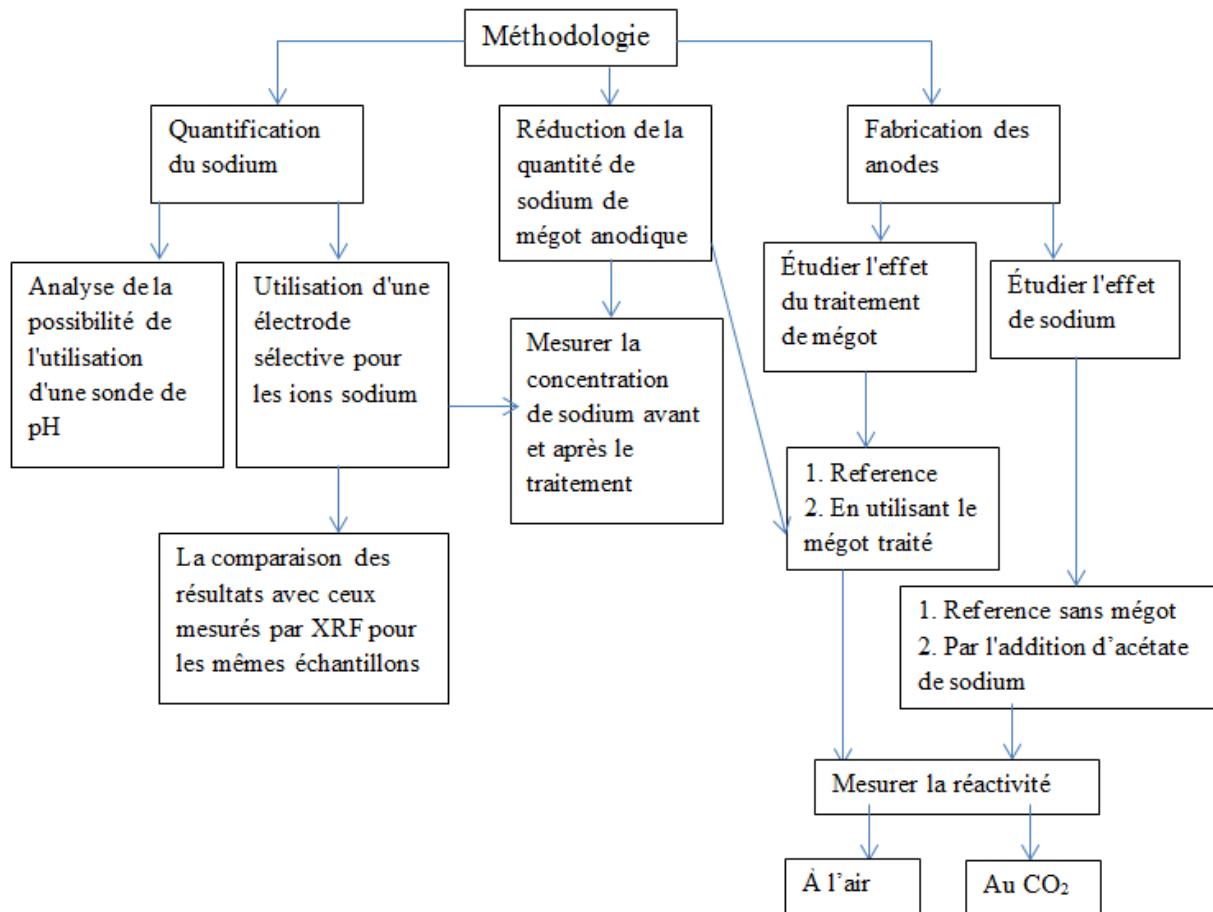


Figure 1-4 : Schéma de la méthodologie.

1.5 CONTENU DU MÉMOIRE

Le présent ouvrage est composé de huit chapitres qui se détaillent ainsi :

Le chapitre 1 consiste en un résumé du rôle central de l'anode de carbone dans le procédé Hall-Héroult et de la problématique créée par la présence du sodium dans ces anodes. Les objectifs visés par cette maîtrise ainsi que la méthodologie employée sont décrits dans ce chapitre.

Le chapitre 2 établit les notions d'électrochimie qui sont nécessaires à la compréhension du présent mémoire. Sommairement, les notions explorées sont celles des réactions électrochimiques reliées à la corrosion, le transport des ions en solution ainsi que le fonctionnement des électrodes de verre.

Le chapitre 3 contient la revue de littérature effectuée en lien avec les principaux objectifs du projet. Ce chapitre explore par conséquent différents ouvrages sur le développement d'une méthode de quantification du sodium via l'utilisation d'une électrode de verre et d'ouvrages ayant traité sur l'impact du sodium sur la réactivité des anodes.

Le chapitre 4 détaille le procédé de fabrication des anodes de carbone expérimentales et des échantillons qui ont été utilisés dans ce projet de maîtrise.

Le chapitre 5 traite du développement d'une méthode de quantification du sodium à l'aide d'une électrode de verre. En premier lieu, notre tentative d'utiliser une électrode de verre indicatrice de pH est présentée, incluant son fondement théorique et ses limitations pratiques. En deuxième lieu se trouvent la méthode par électrode spécifique utilisée et les adaptations apportées afin de l'appliquer dans notre projet.

Le chapitre 6 contient les données et résultats récoltés en ce qui concerne l'influence du sodium anodique sur la réactivité à l'air et au dioxyde de carbone. Une portion de ce chapitre est aussi dédiée à l'étude du sodium restant sur les anodes suite à ces tests de réactivité.

Le chapitre 7 contient les données et résultats récoltés par rapport aux tentatives de retrait du sodium anodique par lavage à l'eau distillée. L'efficacité de différentes durées de lavage ainsi que l'impact sur la réactivité y sont discutés.

Le chapitre 8 consiste en nos conclusions et recommandations pour de futures recherches.

Finalement, l'annexe A documente les dimensions et propriétés des échantillons utilisés et l'annexe B contient la procédure de fabrication des blocs d'agar utilisés dans la procédure de quantification du sodium.

CHAPITRE 2

NOTIONS D'ÉLECTROCHIMIE

2.1 LES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

Cette section explique la notion des réactions électrochimiques, étant donné que nous avons développé une méthode basée sur l'électrode spécifique au sodium pour quantifier le sodium présent dans la matière carbonée. Les informations données ici serviront à mieux comprendre le développement de la méthode.

2.1.1 La cellule de Daniell

Une réaction électrochimique est une réaction chimique impliquant à la fois un transfert d'électrons et une réaction d'oxydoréduction. Les principes de bases de l'électrochimie datent de 1800, avec l'invention de la première pile voltaïque à base de disques de zinc par Alessandro Volta. Un des disques s'oxydait (l'anode) alors qu'il y avait réduction sur l'autre (la cathode). Trente-six années plus tard, John Daniell découvrit une nouvelle batterie permettant d'obtenir un courant stable et durable [36][37].

À la figure 2-1, on peut observer le schéma de la batterie alors inventée. Des électrodes de cuivre et de zinc sont immergées dans une solution et un câble rejoint les deux électrodes, permettant ainsi le transfert des électrons.

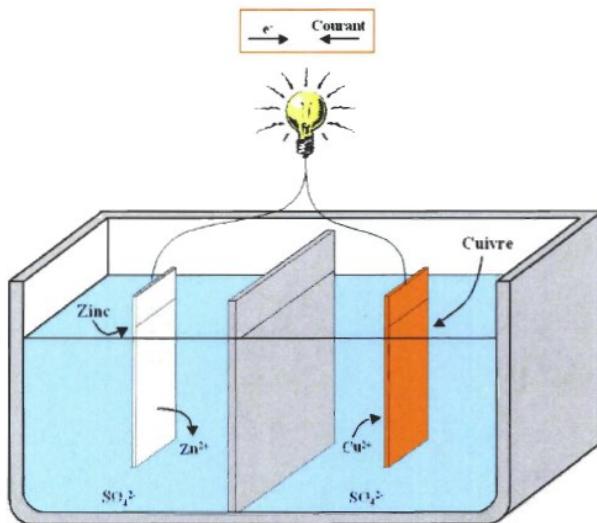


Figure 2-1 : Représentation d'une cellule de Daniell [38].

a) Le générateur et l'électrolyse

Un système électrochimique peut fonctionner de deux façons : générateur ou électrolyse. Pour un générateur, c'est le système électrochimique, lieu d'une réaction spontanée, qui impose le sens de passage du courant. Pour qu'une réaction soit spontanée, deux matériaux ayant des potentiels d'oxydo-réduction différents doivent être employés (voir section 2.1.3) [37]. Dans ce type de système, le courant circule toujours du pôle positif du générateur vers le pôle négatif. Au contraire, les électrons empruntent le chemin inverse, arrivant ainsi au pôle positif. Il s'agit du cas typique des systèmes électrochimiques, où la cathode est le pôle positif et l'anode le pôle négatif.

Le cas inverse est l'électrolyse. Lors de ce processus, les deux extrémités de la cellule électrochimique sont reliées à une source extérieure qui fournit l'énergie nécessaire à produire une réaction non-spontanée. Le système se comporte alors contrairement au générateur. Les électrons arrivent au pôle négatif, qui est dans ce cas-ci la cathode, alors que le pôle positif est l'anode. Ces deux cas de systèmes électrochimiques se retrouvent résumés dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Caractéristiques comparées d'un système électrochimique lors du passage spontané ou forcé du courant.

Type de fonctionnement	Générateur	Électrolyse
Réaction	Spontanée	Forcée
Pôle positif	Cathode	Anode
Pôle négatif	Anode	Cathode

2.1.2 La corrosion

Un phénomène de corrosion consiste au minimum en une réaction d'oxydation et de réduction. Contrairement au cas d'un générateur (voir la section précédente), les deux réactions peuvent se retrouver sur une même pièce de matériau. Les électrons libérés dans une portion anodique (négativement chargée, tel qu'un générateur) du matériau voyagent pour atteindre les sites cathodiques. À ces emplacements se déroule par conséquent la réduction de certains ions. La figure 2-2 en est un exemple.

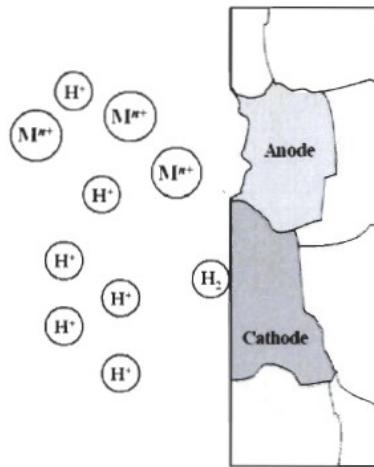


Figure 2-2 : Représentation schématique de la formation d'ions à la zone anodique et dégagement d'hydrogène à la zone cathodique par réduction [38].

2.1.3 L'équation de Nernst

Pour savoir si une réaction électrochimique sera spontanée, soit un générateur, il faut étudier l'énergie libre de Gibbs (ΔG). En effet, une réaction ne sera spontanée que si $\Delta G < 0$. Sous des conditions standards, la variation de l'énergie libre de Gibbs standard, ΔG^0 , est directement reliée à la force électromotrice standard, E^0 (équation 2.1).

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.1)$$

où : «n» est le nombre d'électrons

«F» est la constante de Faraday, 96 500 C/mol

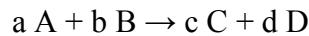
La force électromotrice du système, E^0 , dépend de la constante d'équilibre K, selon l'équation 2.2 :

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{-RT}{nF} \ln K \quad (2.2)$$

où : «R» est la constante des gaz parfaits (8,31451J/K·mol)

«T» est la température en Kelvin

La constante d'équilibre, K, pour une réaction chimique dont l'équation générale est :



est :

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.3)$$

où : «a» est l'activité (concentration effective)

L'équation de Nernst, permettant de calculer le potentiel de réduction d'un métal donné, est alors définie ainsi [41]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln K \quad (2.4)$$

a) *Le coefficient d'activité*

Tel que mentionné dans la section précédente, lorsque vient le temps de mesurer la constante d'équilibre, K, il faut prendre en compte l'activité des ions plutôt que leur simple

concentration. Des études systématiques ont en effet démontré que lorsqu'on ajoute un électrolyte à un système électrochimique, l'effet observé est indépendant de la nature chimique de l'électrolyte, mais dépendant de la force ionique de la solution [40]. Cette quantité se définit comme suit :

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i Z_i^2 \quad (2.5)$$

où : « μ » est la force ionique de la solution

« C_i » est la concentration d'un ion « i »

« Z_i » est la charge d'un ion « i »

Par conséquent, il existe des interactions électrostatiques entre les différentes espèces en solution, ce qui change leur potentiel de réactivité respectif. Pour décrire quantitativement cette concentration effective, ou activité, on utilise le modèle de l'atmosphère ionique développé en 1923 par Debye et Hückel [41]. Ainsi, l'activité d'un ion en solution équivaut à :

$$a_i = C_i \gamma_i \quad (2.6)$$

où « γ » est le coefficient d'activité (sans dimension) selon

$$\log \gamma = \frac{-0,5085 Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \cdot \infty \cdot \sqrt{\mu}} \quad (2.7)$$

où « ∞ » est le rayon ionique de l'espèce chargée (nanomètres)

2.2 LE TRANSPORT EN SOLUTION

Le passage du courant au sein d'une solution est assuré par le déplacement d'espèces chargées. Excluant les mécaniques de convection dans la solution, il existe deux modes de transport des espèces ioniques : la diffusion et la migration.

2.2.1 La diffusion

La diffusion est le transport souvent dit «naturel» ou «passif». Au 19^{ème} siècle, Fick émet des lois empiriques permettant de décrire le mouvement d'espèces présentes au sein d'un milieu dont la concentration n'est pas homogène en tout point (équation 2.8). Il postule que le flux d'une espèce «i» (J_i) est fonction de la différence de concentration qui existe dans le milieu, ainsi que d'un coefficient D_i , caractéristique de l'espèce en question.

Première loi de Fick :

$$\vec{J}_i = -D_i \left[\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \vec{\mu}_x + \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \vec{\mu}_y + \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \vec{\mu}_z \right] \quad (2.8)$$

où : « D_i » est le coefficient de diffusion (m/s^2)

Ainsi, une espèce en solution se diffusera toujours vers un milieu ayant une concentration moindre, à moins qu'une différence de potentiel soit appliquée.

2.2.2 La migration

La migration survient lorsque le champ électrique généré par la différence de potentiel qui existe entre deux électrodes met en mouvement les espèces chargées en solution. Ainsi, les espèces positives se déplacent vers l'électrode polarisée négativement alors que les espèces

chargées négativement migrent vers l'électrode positive. La mobilité ionique des certaines espèces chargées sont données au tableau 2-2. L'espèce chargée «i» acquiert une vitesse définie par la relation suivante :

$$\vec{V}_i = u_i \cdot \vec{E} \quad (2.9)$$

où : « \vec{V}_i » est la vitesse d'un ion «i» en m/s

« u_i » est la mobilité d'un ion «i» en $\text{m}^2/\text{s}\cdot\text{V}$

« \vec{E} » est le champ électrique en V/m

Tableau 2-2 : Mobilité ionique de certaines espèces chargées.

Cations	$u \cdot 10^8$ ($\text{m}^2/\text{s}\cdot\text{V}$)	Anions	$u \cdot 10^8$ ($\text{m}^2/\text{s}\cdot\text{V}$)
H^+	36,3	OH^-	20,6
NH_4^+	7,6	SO_4^{2-}	8,3
K^+	7,6	Br^-	8,1
Ba^{2+}	6,6	I^-	8,0
Ag^+	6,4	Cl^-	7,9
Na^+	5,2	NO_3^-	7,4
Li^+	4,0	CH_3CO_2^-	4,2

2.2.3 Les couches limites

À la surface de tout matériau chargé se crée une interface chimique particulière. En effet, il y a là présence d'ions en solution pour compenser l'excès de charges à la surface du métal, car en tout temps l'interface avec la solution doit être neutre. En conséquence, une telle couche est composée d'ions de signe contraire à la polarité de l'électrode, il s'agit des ions

spécifiquement absorbés. Selon le modèle de Helmholtz, cette couche comportant les ions ayant les plus fortes interactions avec la surface se nomme le plan interne de Helmholtz (PIH). Une seconde couche peut alors se former, composée des ions solvatés de charge inverse aux ions spécifiquement absorbés. Ce plan, nommé plan externe de Helmholtz (PEH), est créé par des forces électrostatiques. Ces deux couches sont très compactes et peuvent demeurer même si l'électrode est sortie de la solution. La troisième couche, la couche diffuse, est quant à elle comparativement très vide, regroupant des ions dispersés entre le PEH et le cœur de la solution. La charge totale de toutes ces couches équivaut, en valeur absolue, à la charge nette retrouvée à la surface de l'électrode (figure 2-3).

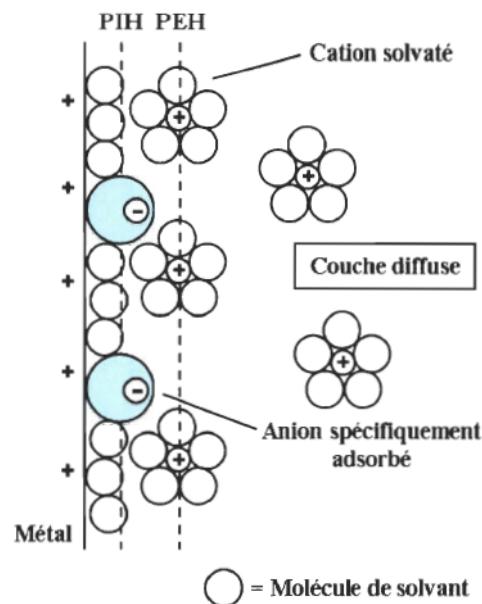


Figure 2-3 : Modèle d'une double couche électrique où les anions sont spécifiquement absorbés [38].

2.3 LES ÉLECTRODES DE VERRE

2.3.1 L'électrode de verre indicatrice de pH

L'électrode de verre est une électrode à membrane dans laquelle le potentiel créé entre la surface de la membrane et la solution varie linéairement selon le pH. L'électrode de verre est la plus utilisée des électrodes sensibles aux ions H^+ , elle s'appuie sur la propriété que, lorsqu'une membrane de verre est immergée dans une solution, il s'établit un potentiel qui varie linéairement avec la concentration des ions H^+ en solution.

Les électrodes de verre sont généralement combinées, c'est-à-dire qu'elles sont composées d'une électrode indicatrice (bulbe de verre fin) et d'une électrode de référence, généralement argent/chlorure d'argent, le tout combiné en une seule unité tel que représenté à la figure 2-4.

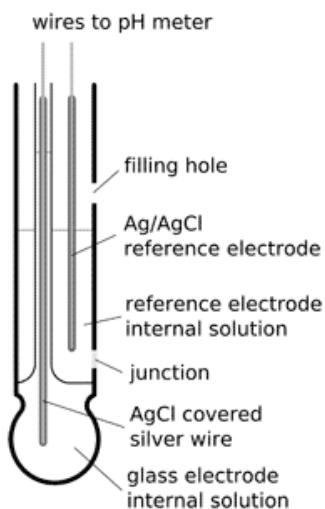


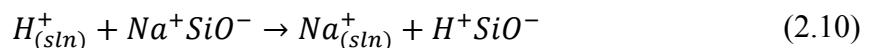
Figure 2-4 : Électrode de verre combinée indicatrice de pH. [38]

Le bulbe de verre est rempli d'une solution d'acide chlorhydrique, alors que la portion tubulaire de référence contient une solution saturée de chlorure de potassium. La seule portion de l'électrode qui est sensible aux ions H^+ est la fine membrane de verre.

2.3.2 La composition et la structure des membranes de verre

Plusieurs recherches ont été consacrées à l'influence de la composition du verre sur la sensibilité d'une membrane aux ions H^+ ou à d'autres cations. Les compositions varient d'un fournisseur à l'autre, tout en restant relativement similaires. Par exemple, le verre Corning 015, qui a beaucoup été utilisé pour confectionner des électrodes à pH, est composé d'environ 22% de Na_2O , 6% de CaO et 72% de SiO_2 [39].

Afin de permettre la réaction d'échange ionique entre les cations monovalents présents dans les interstices du réseau de verre et les ions H^+ de la solution, il faut impérativement que la membrane soit hydratée. Ceci implique que la solution doit être aqueuse pour effectuer la mesure du pH. Il est à noter aussi que ce processus ne concerne que les cations monovalents, puisque les cations di- et trivalents sont trop fortement liés structurellement au silicate pour pouvoir s'échanger avec les ions en solution. La réaction générale d'échange ionique peut s'écrire :

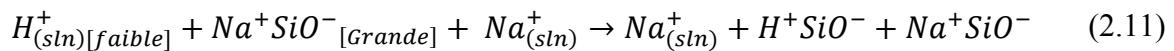


La constante d'équilibre de cette réaction est particulièrement élevée, ce qui signifie que la surface de la membrane de verre hydratée est généralement entièrement constituée d'acide silicique ($H^+ SiO^-$), sauf dans des milieux extrêmement alcalins. En effet, dans le cas

échéant, la concentration très faible en ions H^+ laisse place sur la membrane de verre à d'autres cations, tels que Li^+ ou, plus communément, Na^+ .

2.3.3 L'erreur alcaline et l'erreur acide

Tel que mentionné précédemment, lorsqu'en solution fortement basique, les électrodes de verre répondent à la fois aux ions H^+ et aux ions alcalins monovalents, tels que Na^+ . L'équation générale de ce phénomène peut être décrite ainsi :



où les deux derniers termes sont compilés et constituent la réponse de l'électrode.

Les cations divalents ont aussi une influence, mais dû à leur mobilité généralement plus petite, celle-ci est moindre. Par conséquent, plus le pH est basique, plus ces cations vont induire une erreur sur la mesure du pH. Ce phénomène est plus détaillé aux chapitres 3.1 et 5 de cet ouvrage.

2.3.4 Les électrodes spécifiques ioniques

Par définition, l'électrode à pH est ce que l'on appelle une électrode spécifique ionique. Le terme «électrode spécifique ionique» désigne toute électrode permettant de quantifier un ion en particulier. Ainsi, l'électrode à pH est une électrode spécifique à l'ion H^+ .

Il existe principalement quatre types de membranes d'électrode pour quantifier des ions en solution, tel que décrit dans le tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Les différents types d'électrodes spécifiques ioniques [42].

	Description	Exemple(s)
Membrane de verre	<p>Les électrodes de verre sont composées d'un verre conducteur ioniquement et spécifique.</p> <p>En altérant la composition de cette membrane, il est possible de modifier des paramètres tels que la sélectivité, le temps de réponse, l'impédance, etc.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -L'électrode de verre à pH -L'électrode spécifique au sodium
Membrane cristalline ou solide	<p>Ces membranes sont composées d'un sel inorganique relativement insoluble et conducteur ioniquement.</p> <p>Ces électrodes ont une bonne sélectivité puisque seuls les ions pouvant s'intégrer à la matrice cristalline peuvent interférer.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -L'électrode à fluorure utilisant une matrice cristalline de LaF_3 -L'électrode à chlorure utilisant une poudre de chlorure d'argent
Résine échangeuse ou de capture d'ion	Ces membranes sont composées d'une molécule ou d'un polymère ionophore spécifique intégré à une matrice inerte.	<ul style="list-style-type: none"> -L'électrode à potassium à base de valinomycine -L'électrode spécifique au calcium -L'électrode spécifique au nitrate
Membrane enzymatique	Ces membranes sont basées sur une réaction enzymatique avec un substrat spécifique et le produit de cette réaction (généralement H^+ ou OH^-) est quantifié par l'électrode.	-L'électrode spécifique au glucose

CHAPITRE 3

REVUE DE LITTÉRATURE

3.1 DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE QUANTIFICATION DU SODIUM

Beaucoup de méthodes de mesure du sodium existent sur le marché en ce moment. Les chercheurs ont estimé la concentration en sodium en utilisant différentes méthodes telles que la polarographie à l'aide d'une électrode à goutte de mercure [43], la photométrie par flamme [44], la gravimétrie [45] et la spectroscopie atomique d'absorption [46], entre autres. Ces techniques représentent toutefois certains désavantages tels qu'une instrumentation couteuse, une expertise d'utilisation ou bien encore un risque environnemental.

Toutefois, il est théoriquement possible de mesurer la concentration en sodium d'une solution à l'aide d'une électrode à pH, ce qui s'avérerait encore moins coûteux. En effet, une erreur de mesure présente dans certaines conditions pourrait permettre de mesurer

indirectement la concentration de certains ions. Déjà en 1909, Haber & Klemensiewicz [47] ont constaté que la différence de potentiel entre deux liquides de chaque côté d'une paroi de verre n'est déterminé qu'en partie par la concentration en ions d'hydrogène. Ce n'est qu'une dizaine d'années plus tard, en 1922, que Hughes [48] a proposé quatre lois régissant la différence de potentiel entre deux solutions d'électrolytes séparés par une membrane de verre. En voici une traduction libre:

- « 1. Les potentiels à la surface du verre sont établis et maintenus par le passage d'électricité à travers le verre.
- 2. Le potentiel à la surface du verre est proportionnel au potentiel hydrogène-électrode seulement sur un intervalle limité.
- 3. Les variations de potentiel à la surface du verre peuvent être utilisées comme fondement pour méthode de titration électrométrique en la présence d'agents oxydants qui rendraient l'électrode d'hydrogène inutile. Dans de tels cas, cette méthode pourrait générer des données qui ne pourraient être obtenues d'aucune autre façon.
- 4. La présence de certaines substances (solutions salines très concentrées ou solutions de gélatine) autres que des ions d'hydrogène affecte les potentiels à la surface du verre. »

Le dernier énoncé stipule que certaines substances, comme des solutions fortement salées ou des solutions gélatinées, voyaient leur potentiel affecté par d'autres éléments que les ions d'hydrogène.

Afin d'approfondir les connaissances sur la portée de ce phénomène, Quittner [49], en 1928, mesura les nombres de transports de différents anions et cations à travers une membrane de verre. Ses recherches peuvent être résumées de la manière suivante :

1. Les électrons ne contribuent pas à la conduction.
2. Les anions ne contribuent pas à la conduction.
3. Dans une solution acide, le nombre de transport des ions d'hydrogène est pratiquement égal à 1. Dans une solution basique contenant d'autres cations, tous les ions alcalins peuvent participer à la conduction. Le nombre de transport des cations polyvalents est très faible même en solution basique.

Lengyel & Blum [50] précisèrent le dernier énoncé en 1934 en affirmant que pour des électrodes en verre, les cations de potassium et de lithium avaient une influence variable et que leur effet était par conséquent moins reproductible et caractéristique que celui du sodium. En se basant sur ces recherches, le chercheur soviétique Nikolskii [51][52] a pu développer en 1937 la première interprétation thermodynamique de ce qui allait désormais se nommer l'erreur alcaline.

Plusieurs années plus tard, en 1953, le chercheur soviétique Shultz [53] repris les travaux de son ancien professeur pour ensuite être le premier à prouver de manière convaincante

qu'une électrode de verre standard pouvait agir en tant qu'électrode réversible pour le sodium à des pH neutres ou alcalins. Le chercheur compara ses résultats à une électrode à amalgame pour le sodium. Ce n'est qu'en 1957 qu'Eisenman *et al.* [54][55] ont fait reconnaître qu'il existe bel et bien une relation systématique entre la composition du verre et la sélectivité avec les différents cations de la famille des alcalins, permettant ainsi la caractérisation de différents verres qui auront permis la confection d'électrodes spécifiques.

Les travaux de Nikolskii [51][52], Shultz [53] et Eisenman [54][55] résultèrent en l'émission d'une version modifiée de l'équation de Nernst permettant la prise en compte de tous les ions en solution. Ainsi naquit l'équation de Nikolskii-Eisenman, issue de la théorie thermodynamique des électrodes de verre de Nikolskii-Shultz-Eisenman :

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i + \sum_j (k_{ij} a_j^{z_i/z_j}) \right] \quad (3.1)$$

où : « E^0 » est le potentiel de référence de l'électrode

«R» est la constante des gaz parfaits

«T» est la température en Kelvin

«z» est la charge de l'ion

«F» est la constante de Faraday

«a» est l'activité des ions

« k_{ij} » est le coefficient de sélectivité d'un ion «j» par rapport à l'ion «i».

Depuis l'époque, les électrodes spécifiques sont devenues les outils les plus utilisés pour définir la concentration en sodium dans une solution et peu de documentation n'a été produite quant à l'erreur alcaline sur les électrodes à pH. En effet, tout au long de la recherche bibliographique, plusieurs papiers lus ont affirmé avoir pu utiliser cette déviation pour mesurer indirectement le sodium, mais aucun avec des résultats précis ou une démarche de manipulations n'a été trouvé.

Par exemple, le manuel de l'utilisateur fourni avec un pH mètre manufacturé par Omega inclus un tableau comme suit (tableau 3-1) :

Tableau 3-1 : Erreur alcaline en fonction du pH et de la concentration en sodium [56].

Sodium Ion Correction for the Glass at 20-25°C		
Concentration	pH	Error
0.1 Mol L ⁻¹ Na ⁺	13.00	0.10
	13.50	0.14
	14.00	0.20
1.0 Mol L ⁻¹ Na ⁺	12.50	0.10
	13.00	0.18
	13.50	0.29
	14.00	0.40

Selon cette source, la mesure du pH est influencée à partir d'un pH de 9, l'erreur croissant à mesure que le pH augmente. Ces résultats ne sont toutefois pas accompagnés de plus amples détails.

L'erreur alcaline des premières électrodes de verre a conduit à des recherches concernant l'effet de la composition du verre sur l'importance de cette erreur. Certaines de ces études,

basées sur celle d'Eisenman [54], ont conduit à des verres dont la composition permet le dosage de cations autres que H⁺. Ces électrodes ne font par conséquent pas exception et fonctionnent selon l'équation de Nikolskii-Eisenman (équation 3.1). Les différentes compositions permettent d'obtenir un coefficient de sélection «k_i» très élevé pour un certain ion permettant ainsi sa quantification. On a mis au point des électrodes de verre pouvant doser potentiométriquement des ions monovalents tels que Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺, Li⁺ et Ag⁺ [57]. Le fonctionnement des électrodes de verre est abordé plus en profondeur dans le chapitre 2 : Notions d'électrochimie.

3.2 ÉTUDE DE L'IMPACT DU SODIUM SUR LA RÉACTIVITÉ DE L'ANODE

Tel que mentionné précédemment, il existe deux principales réactions secondaires qui prennent place dans le bain électrolytique. Il y a tout d'abord la réaction du carbone anodique avec l'air (principalement l'oxygène) généralement sur la partie supérieure des côtés de l'anode selon l'équation suivante:



Il y a aussi la réaction de Boudouard [12] qui prend place au pied de l'anode immergée entre le gaz carbonique des bulles et le carbone anodique. Cette réaction se déroule non seulement à la surface mais aussi dans l'anode (dans les pores), atteignant 5 à 10 cm de profondeur [58][59]. Celle-ci est décrite selon l'équation suivante:



Ces deux réactions, pouvant mener à une consommation excessive du carbone de plus de 40 % [60], sont catalysées par des cations tels que le sodium.

Dans ces deux modèles, on utilise le modèle du mécanisme de transfert d'oxygène. Celui-ci est le plus majoritairement accepté dans le domaine de la gazéification catalytique [61][62], contrairement au transfert d'électron.

Le mécanisme de transfert d'oxygène repose sur l'extraction d'atomes d'oxygène du gaz réactif par le catalyseur qui le transfert sous forme active au carbone. La principale représentation d'un tel procédé est un mécanisme de rédox durant laquelle le catalyseur est alternativement oxydé par le gaz réactif et réduit par le carbone [63]. Il est généralement accepté que la présence de sodium n'abaisse pas l'énergie d'activation des réactions énoncées. En fait, plusieurs chercheurs suggèrent que les métaux alcalins tels que le sodium affectent la concentration en oxygène à la surface du carbone, modifiant ainsi le facteur pré-exponentiel dans l'équation d'Arrhenius [64][65][66].

La présente revue de littérature se penchera particulièrement sur l'aspect chimique de la réactivité du carbone catalysée par le sodium. Il sera par conséquent assumé que la théorie des sites actifs est en place, soit une réactivité sélective dans les pores et aux limites des cycles aromatiques carbonés. Parmi la communauté scientifique, cette théorie est largement acceptée. Pour plus de détails sur la cinétique et l'étude de cette théorie, il est fortement

conseillé de lire l'ouvrage de Lahaye et Ehrburger [67], notamment les articles de Lahaye *et al.* [68], Hüttinger [69], McEnaney [70], Kapteijn *et al.* [71] et Radovic *et al.* [72].

3.2.1 Études sans caractérisation

Sans préciser une caractérisation du sodium présent sur l'anode, de nombreuses études soutiennent l'impact catalytique de cet élément en ce qui a trait à la réactivité à l'air ou au CO₂ [73-84].

Parmi ces études, en 1994, Hussain *et al.* [76] a étudié l'impact de la concentration de sodium présent dans le brai utilisé pour fabriquer des anodes. Cette étude est notable pour son utilisation de très grandes quantités de sodium, tel que visible au tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Taux de gazéification pour des anodes fabriquées avec des brais contenant différentes valeurs de sodium [76].

Additional Na in pitch ppm	Gasification rate. wt% /hr		
	air at 550°C		CO ₂ at 1000°C
	15mm	43mm	43mm
0	11.5	3.5	1.2
500	14.0	5.3	1.3
1000	16.4	7.5	1.4
1500	17.6	8.7	1.4
2000	22.9	11.4	1.5
2500	26.1	12.6	1.5

Il y a aussi notamment, en 2002 dans TMS, Vitchus & Cannova [85] qui ont étudié la réactivité à l'air de différentes anodes en corrélation avec leurs composantes (tableau 3-3).

Tableau 3-3 : Réactivité à l'air de différentes anodes en comparaison à diverses caractéristiques [85].

Plant	Air Reactivity					
	Baked Anode Density g/cc	Average mg/cm ² -hr	Standard Deviation	Lc Å	Sodium ppm	Permeability nNm
A	1.61	24.4	3.9	30.8	120	0.33
B	1.59	44.1	5.2	31.4	220	2.76
C	1.59	77.1	8.6	37.0	225	
D	1.56	71.5	7.0	34.0	500	1.94

Utilisé avec la permission de "The Minerals, Metals & Materials Society".

Ces données suggèrent une corrélation importante entre le sodium et la réactivité à l'air, mais les auteurs soulignent toutefois l'importance de la porosité de surface d'une anode quant à sa réactivité.

Dans le même ordre, Jentoftsen *et al.* [80] ont étudié la corrélation entre la concentration de sodium dans l'anode et sa réactivité, tel que démontré dans la figure 3-1. Lorsqu'il est question de "dusting", il s'agit du phénomène de désintégration des anodes de carbone.

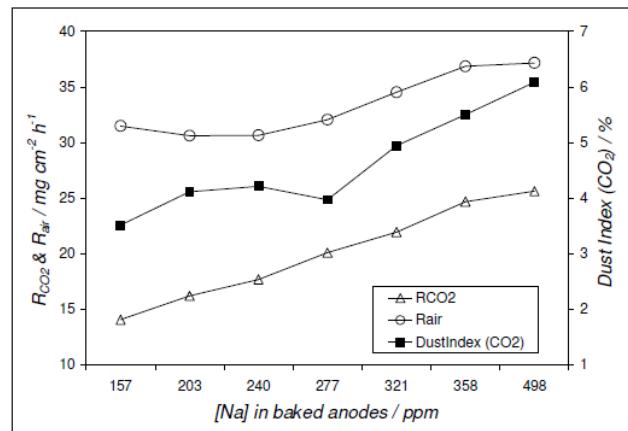


Figure 3-1 : Effet catalytique du sodium sur la réactivité et le "dusting" pour des anodes cuites entre 1160 et 1300 °C [80]. Utilisé avec la permission de "The Minerals, Metals & Materials Society".

Une autre étude s'est plutôt attardée à la position des impuretés dans l'anode est celle conduite par Suriyaphraphadilok *et al.*, en 2005 [86]. Les auteurs ont quantifié différents composés inorganiques, dont le sodium, à différentes hauteurs dans le mégot à la fin de la vie d'une anode dans la cuve électrolytique. Tel que visible dans les figures 3-2 et 3-3, ils concluent que le sodium est plus présent dans la portion supérieure du mégot que dans sa portion centrale ou inférieure.

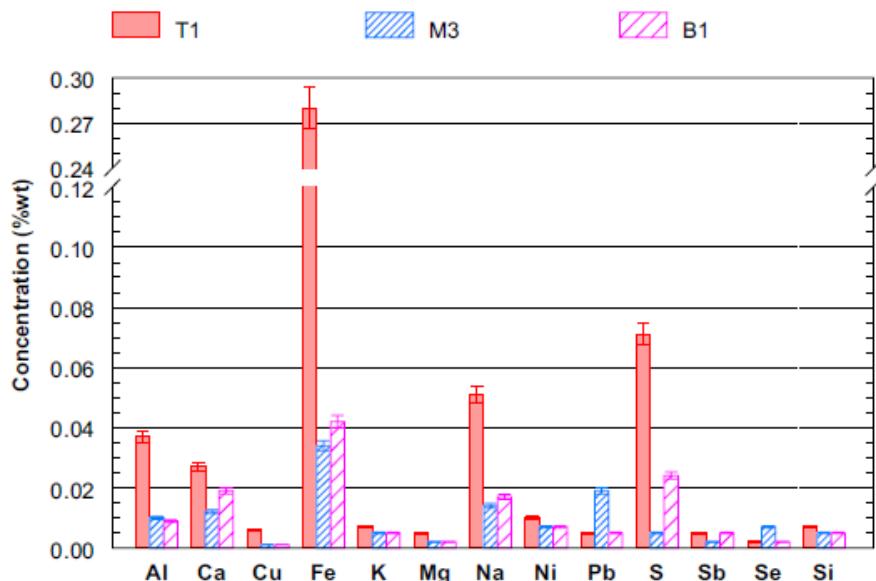


Figure 3-2 : Analyse ICP/MS d'un mégot à trois hauteurs. (Supérieure : T1, Centrale : M3, Inférieure : B1) [86]. Utilisé avec la permission de ‘The Minerals, Metals & Materials Society’.

Ces figures et résultats sont en accord avec la littérature, suggérant que les portions supérieures se sont montrées plus réactives à l'air que les portions inférieures, ce qui est corrélé avec les plus grandes concentrations en sodium. Ces portions (T1, notamment) ont

atteint leur taux de perte de masse maximal à de plus basses températures et ont par le fait même perdu leur masse plus rapidement que les autres échantillons (figure 3-3).

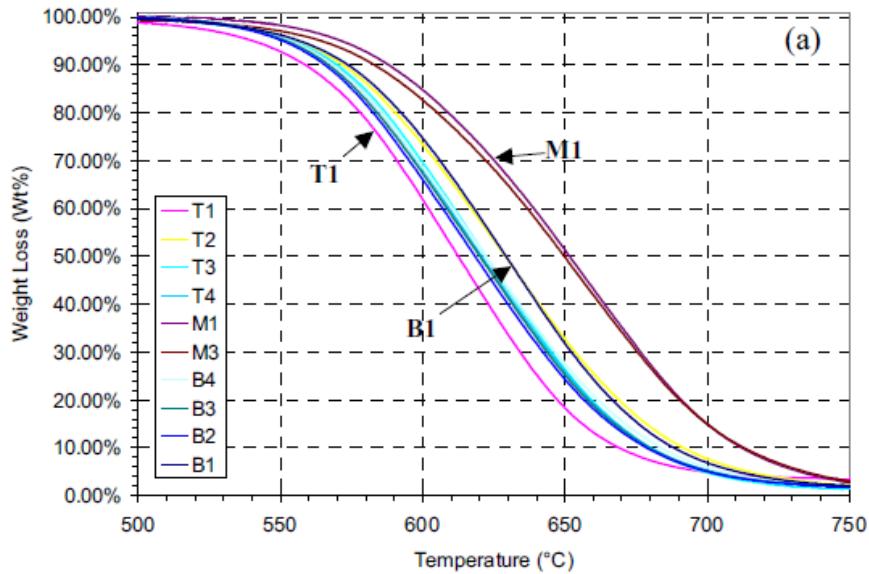


Figure 3-3 : Perte de masse (TGA) vs température pour différentes hauteurs dans le mégot [86]. Utilisé avec la permission de ‘The Minerals, Metals & Materials Society’.

En 2015, Khaji & Al Qassemi [84] ont observé l'impact des impuretés chimiques de l'anode sur sa réactivité au dioxyde de carbone, selon la figure 3-4. On peut y remarquer une tendance suggérant une augmentation de la réactivité en relation avec la présence d'impuretés.

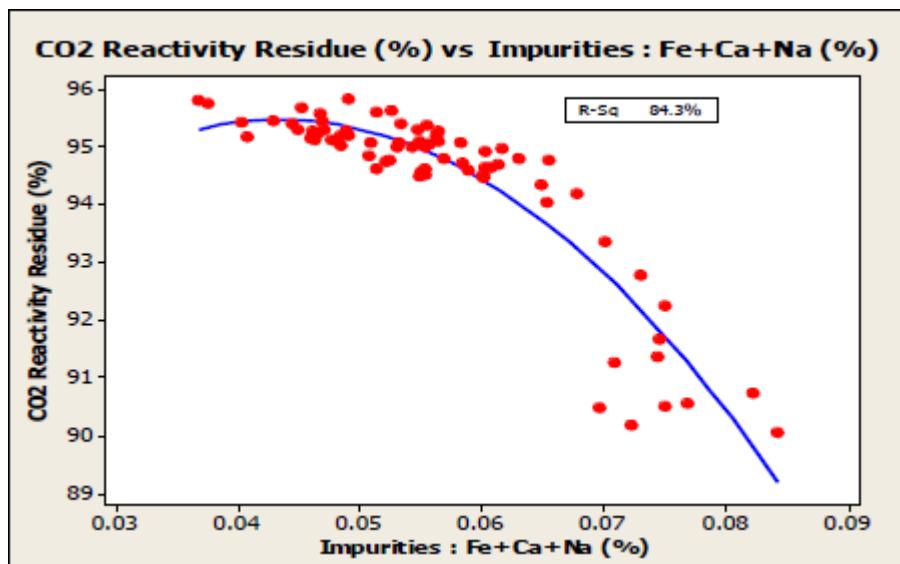


Figure 3-4 : Réactivité au CO₂ vs le pourcentage d'impuretés chimiques (Fe + Ca + Na) [84]. Utilisé avec la permission de "The Minerals, Metals & Materials Society".

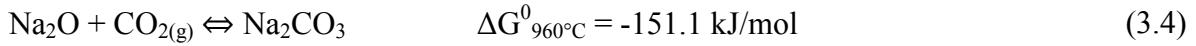
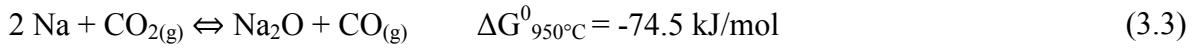
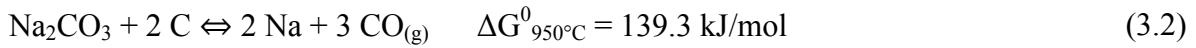
Ainsi, beaucoup d'études s'arrêtent seulement à l'aspect quantitatif de la catalyse, sans se pencher sur les implications caractéristiques. Ce phénomène n'est pas récent et il perdure depuis plus de 70 ans. En effet, lors de la conférence-clé «La combustion du carbone» de 1949 à Nancy, France, la plupart des chercheurs présents ont discuté d'«oxydes de surface» sans jamais préciser leur nature [87]. Il était toutefois clair, même à cette époque, que la catalyse se faisait à des sites actifs sur la surface du carbone et non de manière généralisée et équivalente sur tout le carbone.

3.2.2 Les oxydes et les carbonates de sodium

Tel que mentionné précédemment, la formule moléculaire des composés contenant du sodium dans les anodes de carbone n'est pas connue, ce qui laisse beaucoup de possibilités très variées. Malgré de nombreuses tentatives à expliquer le comportement d'un alcalin en

tant que catalyseur, aucune théorie n'a été capable d'interpréter tous les résultats obtenus [88]. Des études indiquent qu'il s'agit probablement d'oxydes non-stoechiométriques (tels que Na_xO_y) permettant ainsi le transport d'oxygène [89][90][91]. Des particules de telles molécules seraient imprégnées sur la surface de carbone, ayant une portion réduite à l'interface carbone-catalyseur (Na_xO_{y-}) opposée à une portion oxydée en permanence à l'interface gaz-catalyseur (Na_xO_{y+}).

En accord avec cette théorie, une des principales molécules suspectée de catalyser la gazéification du carbone est le carbonate de sodium (Na_2CO_3) [92], parfois nommé simplement soude. Le plus reconnu des mécanismes pour le carbonate de sodium réagissant avec le dioxyde de carbone est celui du transport d'oxygène et a été proposé initialement par Fox et White ainsi que Neumann *et al.*, en 1931 [34][93][94]:



Dans ce mécanisme, on considère que la première équation détermine le taux de gazéification. Il a été proposé que ce taux de gazéification dépend grandement de la surface de contact entre le carbone et le sel, interface gagnant beaucoup en importance lors de la fusion du carbonate de sodium à $T_m = 854^\circ\text{C}$ [95], voir la figure 3-5.

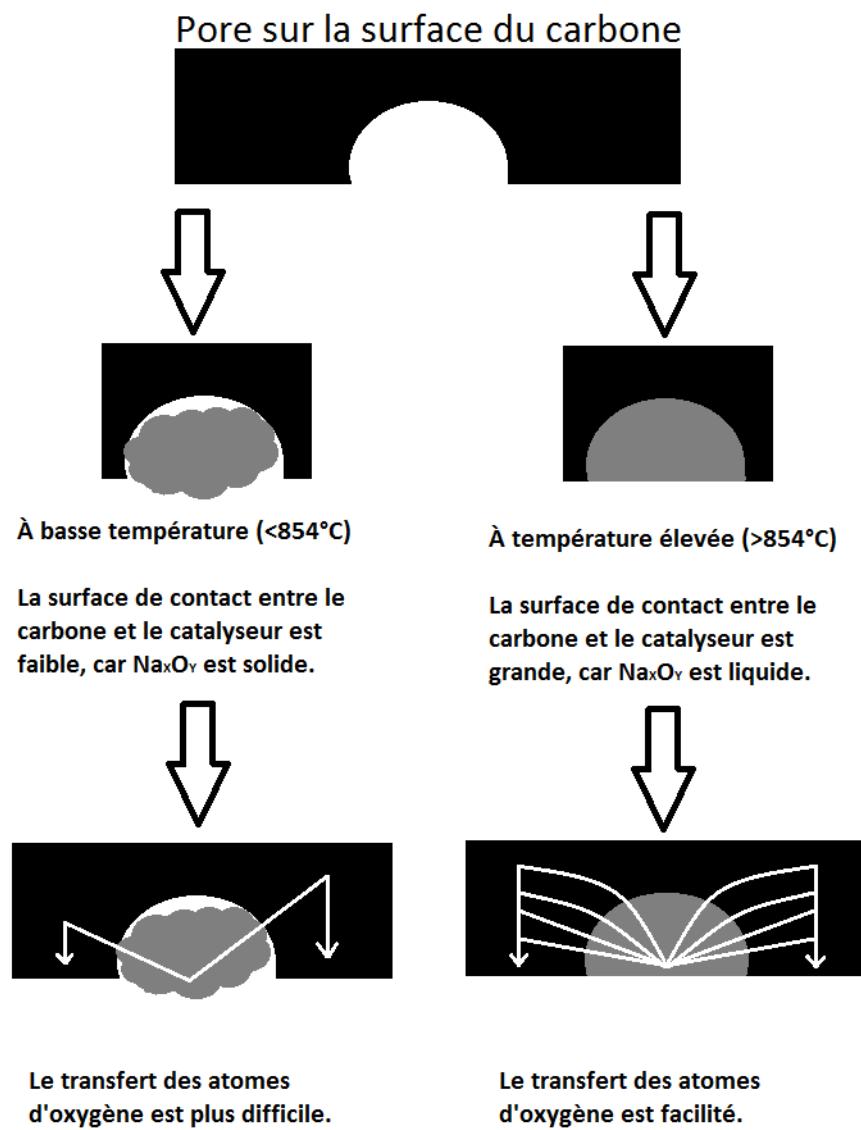


Figure 3-5 : Comparaison du transfert d'atomes d'oxygènes via le catalyseur solide versus le catalyseur liquide.

Pour ce qui est du mécanisme de gazéification catalysée du carbone par l'air (soit l'oxygène O₂), McKee et Chatterji ont étudié l'effet des carbonates à base de métaux alcalins et d'oxydes sur le graphite par analyses thermo-différentielles et thermogravimétriques

simultanées ainsi que par microscopie [90]. Ils ont observé que l’oxydation prenait place à une température de 700°C dans un gaz inerte, alors qu’en présence d’oxygène, le carbone contaminé au sodium commençait à s’oxyder à environ 500°C, température qui se rapproche beaucoup de la température de fusion du peroxyde de sodium, Na₂O₂ (460°C). Ils ont proposé une réaction en trois étapes qui pourrait expliquer la gazéification :



On considère pour ce mécanisme que l’oxygène réagit avec le carbonate de sodium qui est en contact avec le carbone.

Øye *et al.* effectuèrent l’analyse de tests de réactivité sur des anodes de carbone contaminées au carbonate de sodium [60]. Ils suggèrent également que l’activité catalytique du sodium est probablement reliée à une réduction métallique, tel que mentionné aux équations 3.2 à 3.7.

Dans les figures 3-6, 3-7 et 3-8, différentes publications [94][96][97] appuient la théorie de l’influence de la présence de sodium sur la réactivité de l’anode. En effet, ces différentes recherches suggèrent qu’une augmentation de la concentration de sodium augmente la réactivité de l’anode contaminée.

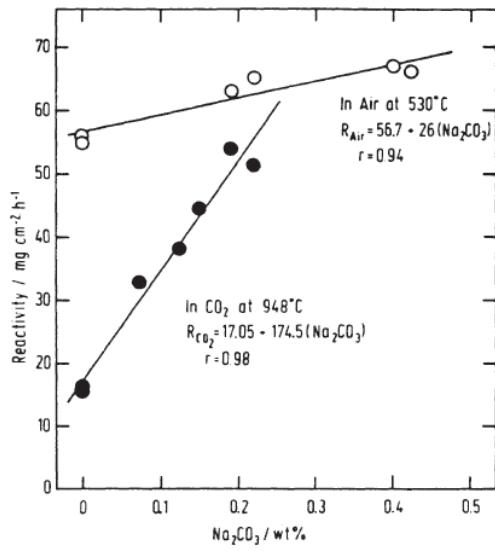


Figure 3-6 : Effet du Na_2CO_3 sur la réactivité à l'air et au CO_2 d'une anode de carbone [96]. Utilisé avec la permission de "The Minerals, Metals & Materials Society".

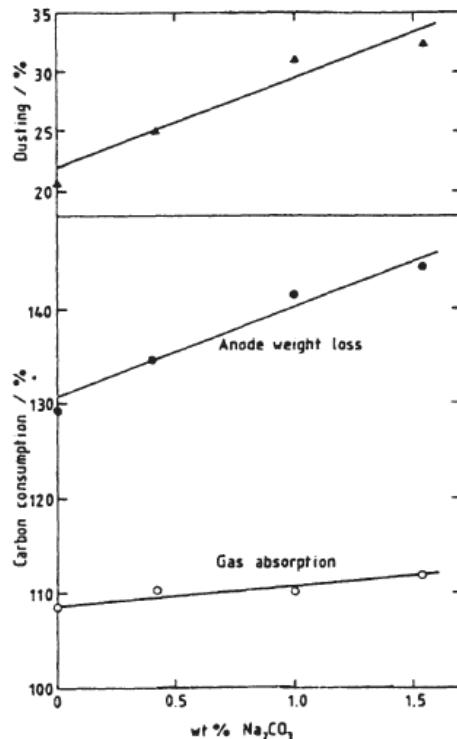


Figure 3-7 : Effet de l'imprégnation de Na_2CO_3 sur la consommation de carbone et les pertes par "dusting" [92]. Utilisé avec la permission de "The Minerals, Metals & Materials Society".

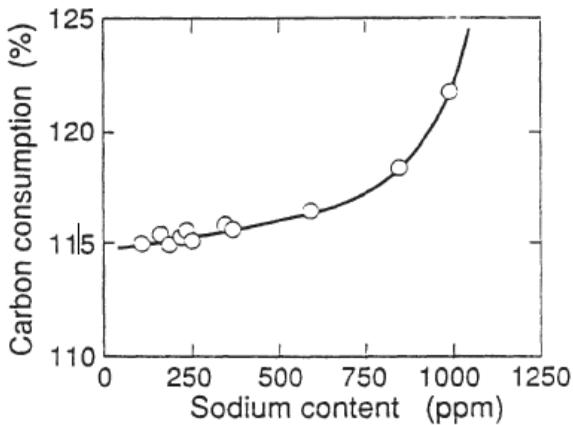


Figure 3-8 : Consommation électrolytique de carbone d'une anode de laboratoire versus le contenu de sodium dans le brai [97].

Durant ses recherches au doctorat, Engvoll [63][98] a quantifié la réactivité aux gaz à l'aide de diverses sources de sodium. Les principales sources d'atomes de sodium qui ont été explorées sont l'acétylacétonate de sodium (pour obtenir du carbonate de sodium), le fluorure de sodium et la cryolite. Afin d'envisager les possibles inhibitions, les tests ont été effectués sur des échantillons ayant une haute (6%) et une basse (4%) teneur en soufre. Des tests de quantification ont été fait avec les diverses sources de sodium, mais le plus significatif est celui effectué avec l'acétylacétonate de sodium. Les courbes obtenues sont présentées aux figures 3-9 à 3-14. Ces figures suggèrent toutes une réactivité accrue à l'air et au CO₂ en présence d'une plus grande concentration de sodium dans l'anode de carbone. Toutefois, cette croissance de la réactivité varie en fonction des concentrations en sodium et de la forme sous laquelle le sodium a été introduit, soit l'acétylacétonate de sodium (figures 3-9 et 3-10), le fluorure de sodium (figures 3-11 et 3-12) et la cryolite (figures 3-13 et 3-14).

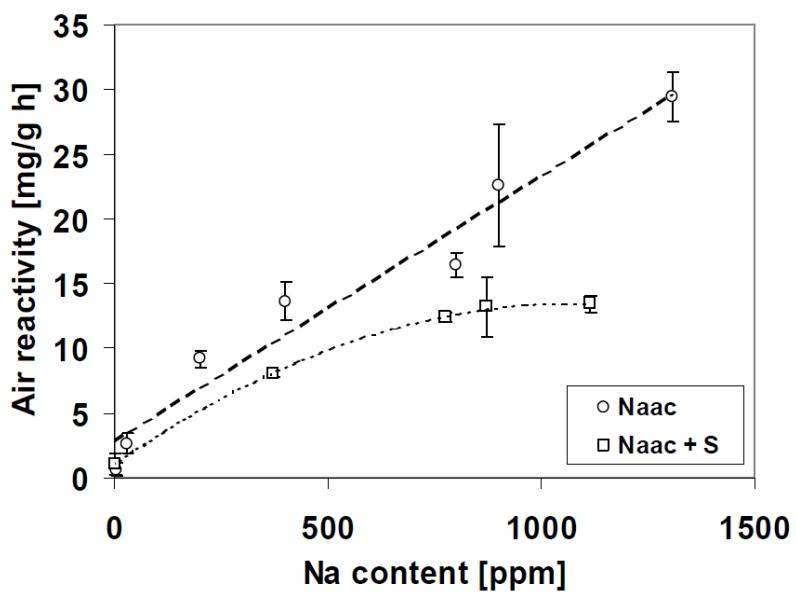


Figure 3-9 : Réactivité à l'air (475°C) de coke contaminé à l'acétylacétonate de sodium [63]/[98]. Utilisé avec la permission de ‘‘The Minerals, Metals & Materials Society’’.

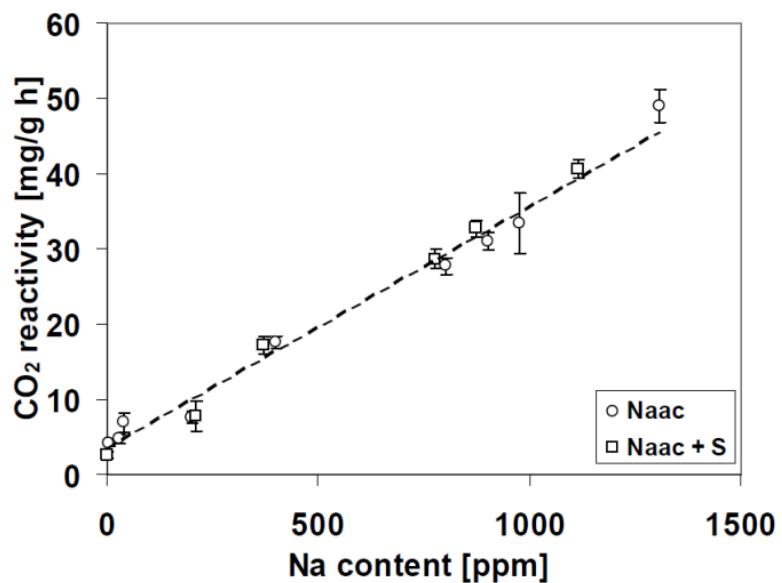


Figure 3-10 : Réactivité au CO_2 (960°C) de coke contaminé à l'acétylacétonate de sodium [63]/[98]. Utilisé avec la permission de ‘‘The Minerals, Metals & Materials Society’’.

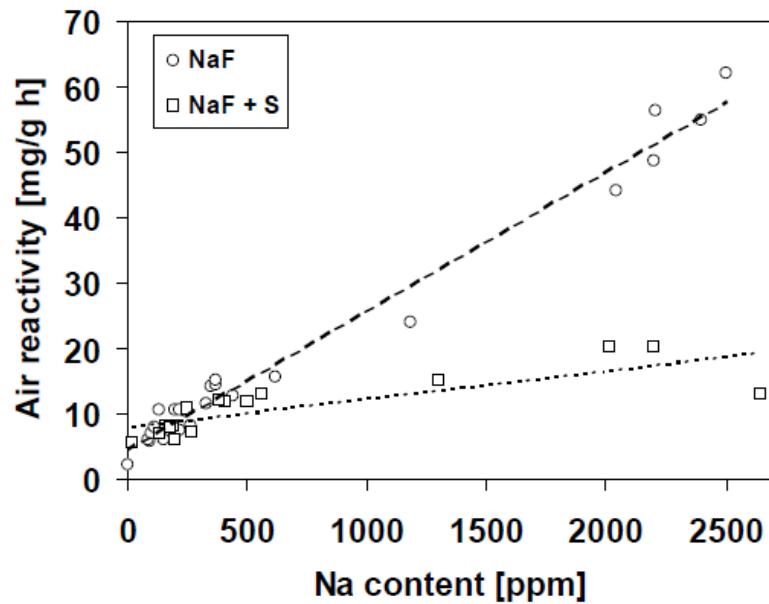


Figure 3-11 : Réactivité à l'air (475°C) de coke contaminé au fluorure de sodium [63]/[98]. Utilisé avec la permission de ‘The Minerals, Metals & Materials Society’.

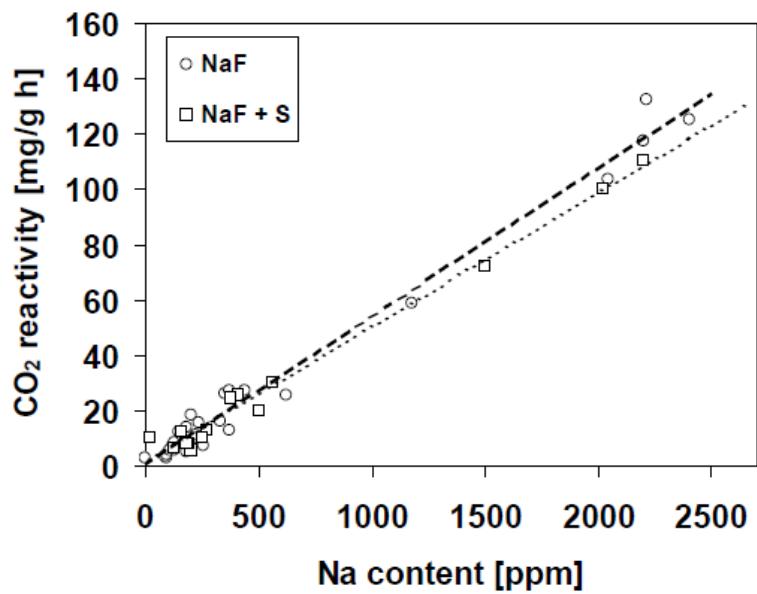


Figure 3-12 : Réactivité au CO_2 (960°C) de coke contaminé au fluorure de sodium [63]/[98]. Utilisé avec la permission de ‘The Minerals, Metals & Materials Society’.

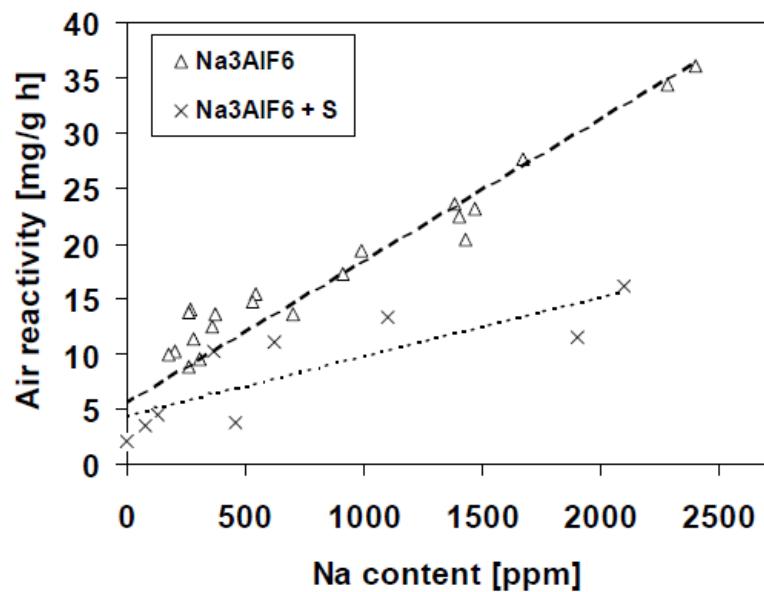


Figure 3-13 : Réactivité à l'air (475°C) de coke contaminé à la cryolite [63]/[98]. Utilisé avec la permission de ‘‘The Minerals, Metals & Materials Society’’.

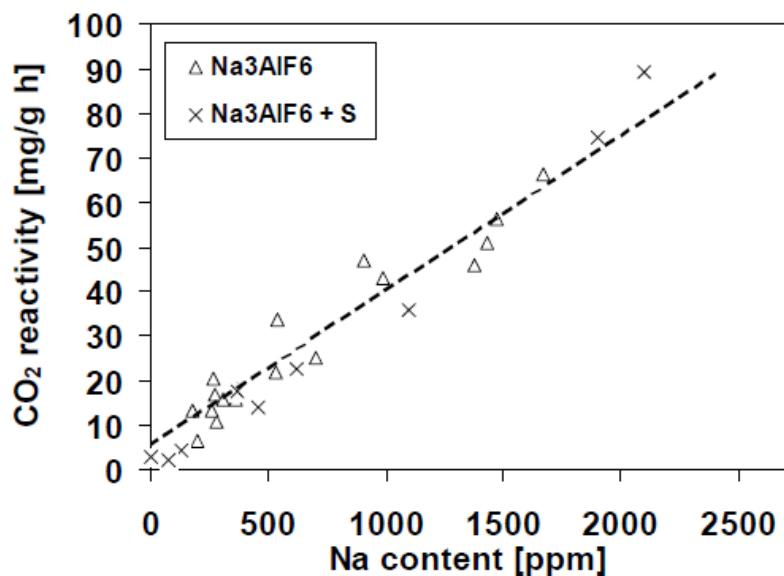


Figure 3-14 : Réactivité au CO₂ (960°C) de coke contaminé à la cryolite [63]/[98]. Utilisé avec la permission de ‘‘The Minerals, Metals & Materials Society’’.

Pour soutenir cette théorie, Engvoll a produit des images par microscope électronique pour montrer les particules sur la surface du carbone avant (figure 3-15) et après (figures 3-16 et 3-17) les tests de réactivités. Cette imagerie démontre la présence de particules sodiques à la surface du carbone et suggère que la réactivité à l'air du carbone prend place en périphérie de ces particules, phénomène décrit comme étant du "Edge recession" (figure 3-16). Pour ce qui a trait à la réactivité au CO₂, il s'agit d'avantage de "pitting", une consommation plus caractérisée par des cratères (figure 3-17). Ces images appuient fortement l'influence du sodium sur la réactivité et suggèrent quels mécanismes sont employés.

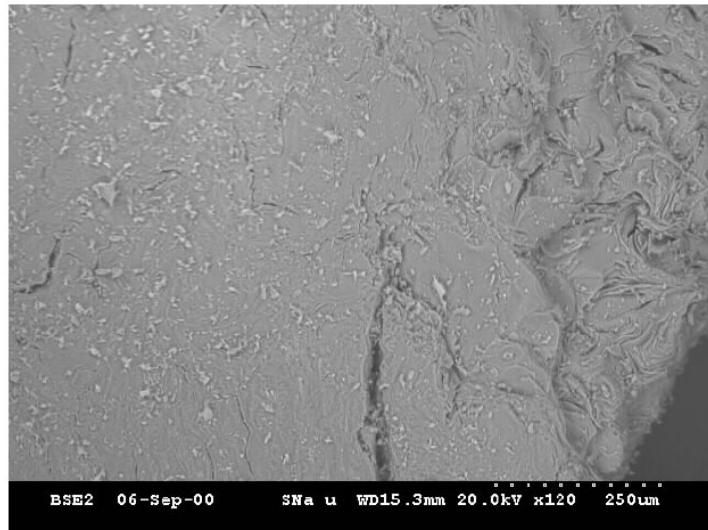


Figure 3-15 : Particules de carbonate de sodium (gris pâle) sur la surface de coke dopé à l'acétylacétonate de sodium avant oxydation (SEM-Backscatter) [63].

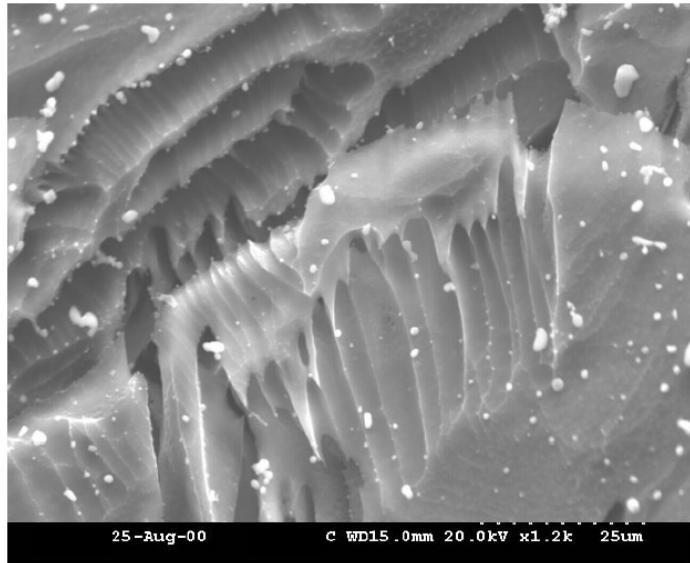


Figure 3-16 : Surface d'un coke dopé à l'acétylacétonate de sodium après oxydation à l'air pendant 190 minutes (475°C) (''Edge recession'') [63].

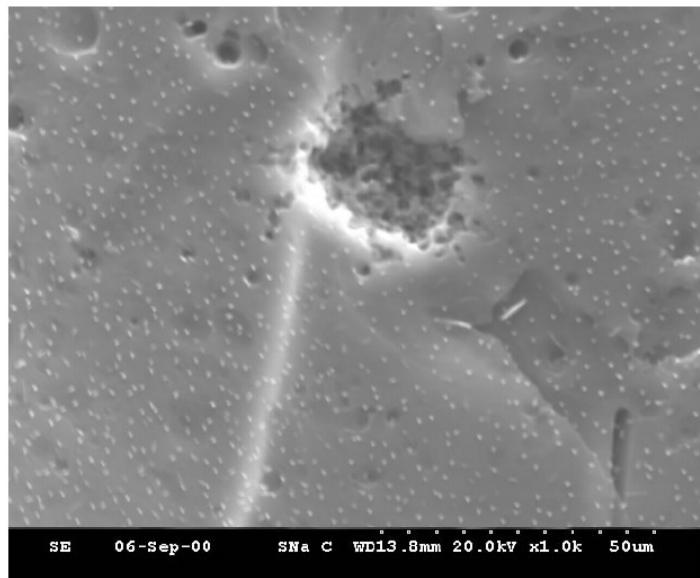


Figure 3-17 : Surface d'un coke dopé à l'acétylacétonate de sodium après oxydation au CO_2 pendant 190 minutes (960°C) (''Pitting'') [63].

Le modèle de gazéification catalysée par le carbonate de sodium n'est toutefois pas sans défaut. La réaction entre le carbonate de sodium et le carbone est thermodynamiquement non-favorable, la dissociation thermique du composé ionique étant coûteuse en énergie. En effet, cette dissociation ne survient qu'en quantité infinitésimale aux alentours de 500°C et seulement aux alentours de 1% à des températures environnant le point de fusion du carbonate de sodium ($T_m = 854^\circ\text{C}$) [99]. La théorie des carbonates alcalins est notamment appuyée par Wood et Sancier [62], ceux-ci supportent l'idée que cette théorie est défendue par de nombreuses données expérimentales. Plus récemment, Chevarin *et al.* [100][101], en 2015, ont appuyé la théorie de catalyse par les carbonates de sodium.

3.2.3 Les complexes salins stables

La possibilité de la création d'un complexe salin stable à la surface de l'anode est encore débattue, certains chercheurs ont réfuté cette idée [102]. Il existe toutefois beaucoup plus de recherches suggérant que ces complexes sont possibles, voilà pourquoi nous exploreront cette possibilité dans le présent document [64-66][103-106]. Sans avoir précisé le mécanisme qui serait en cause, Mims *et al.* [105] ont conclu que le carbonate de sodium se disperse et se stabilise par la formation de complexes anioniques sur la surface du carbone. Cette observation a été faite par RMN à haute résolution en phase solide. Un exemple de ce genre de complexe est imaginé dans la figure 3-18.

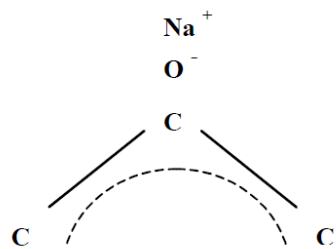


Figure 3-18 : Exemple de complexe salin à la surface du carbone. [63]

Le mécanisme de catalyse d'un tel composé n'a toutefois jamais été confirmé. Mims et Pabst [103] ont dénoté la stabilité de la quantité de sodium aux températures de gazéification, soulignant qu'un tel comportement indique une oxydation réversible de façon homologue au carbonate de sodium. Freriks *et al.* [104], quant à eux, ont suggéré que les complexes salins de surface affaiblissaient les liens carbone-carbone des atomes adjacents. Finalement, Meijer *et al.* [68] ont conclu que les alcalins catalytiques devaient être ancrés sur la surface du carbone via des groupements phénolates.

C'est à cette conclusion qu'est arrivé Engvoll lors de ses recherches pour sa thèse de doctorat [63]. Selon ses travaux, les carbonates se décomposeraient en présence de carbone créant ainsi des complexes de surface, tel que proposé par plusieurs autres groupuscules de chercheurs [92][103][107]. Malgré la stabilité thermodynamique des réactions illustrées aux figures 3-19 et 3-20, il est possible que les particules d'oxyde de sodium soient stabilisées par la présence de carbone via les groupements phénolates. En se basant sur les travaux de Moulijn et Kapteijn [108], Engvoll proposa des figures 3-19 et 3-20 illustrant respectivement le mécanisme potentiel pour la réactivité catalysée à l'air et au dioxyde de carbone.

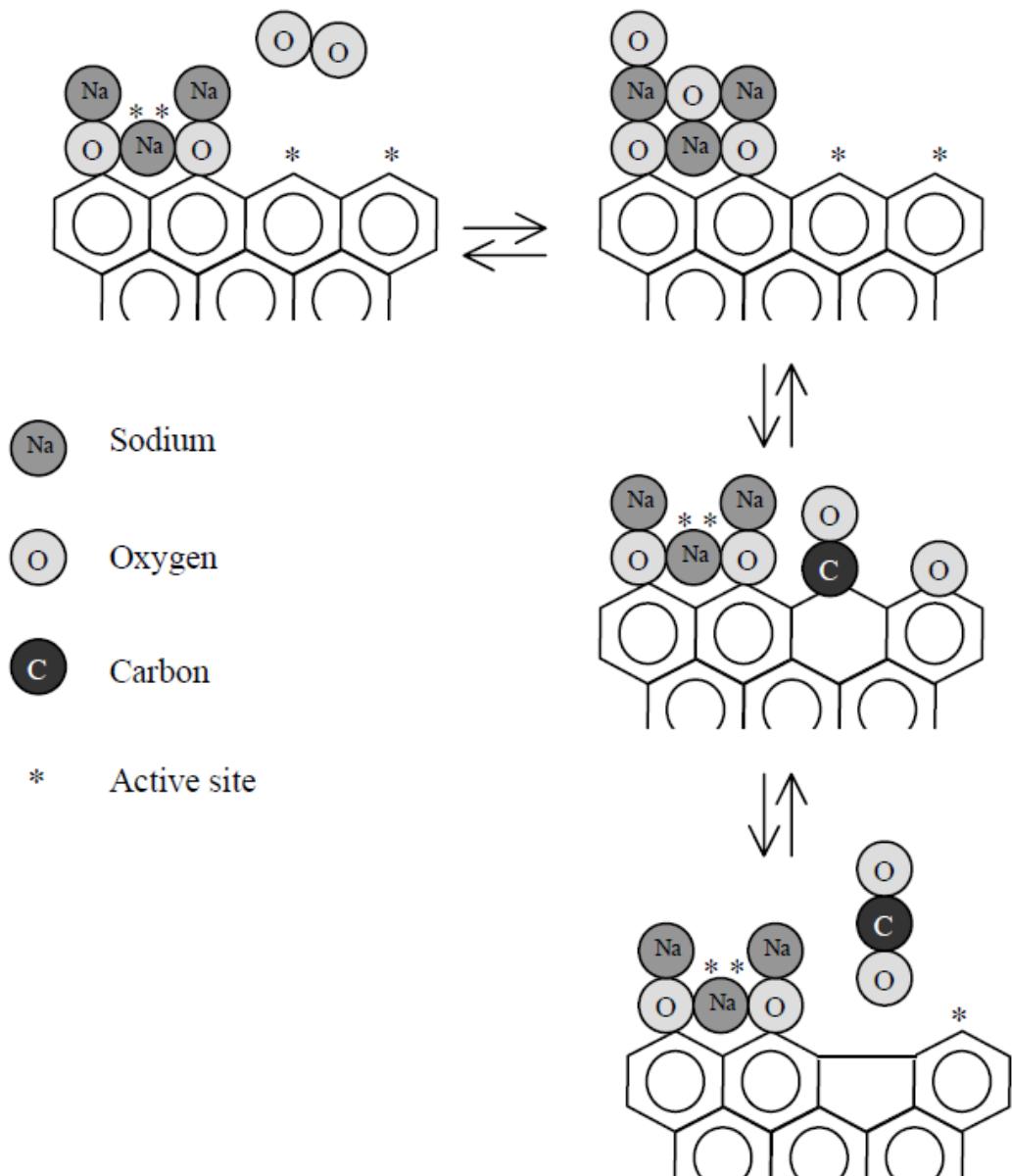


Figure 3-19 : Mécanisme potentiel de la gazéification du carbone exposé à l'air catalysée par le sodium [63].

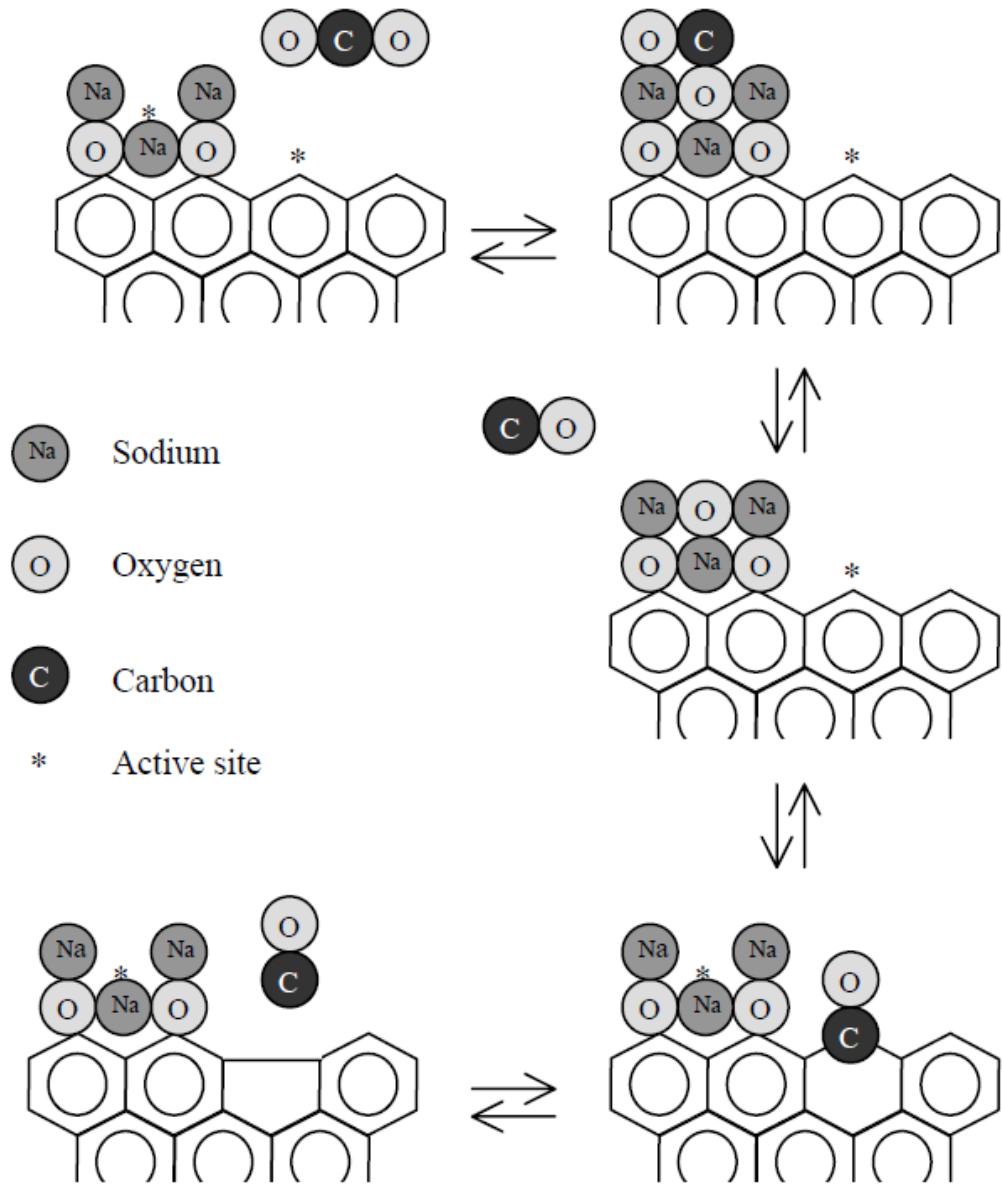


Figure 3-20 : Mécanisme potentiel de la gazéification du carbone exposé au dioxyde de carbone catalysée par le sodium [63].

3.2.4 Réduction de la présence de sodium ou inhibition de son effet catalytique

Selon Marsh [61] il existe seulement 5 façons de réduire la réactivité du carbone :

1. La réduction de la surface réactive.
2. L'amélioration de la structure cristalline du matériau pour réduire le nombre de sites actifs.
3. Le retrait des impuretés actives dans la catalyse.
4. Introduction d'atomes ou de molécules réduisant le taux de gazéification du carbone.
5. Formation d'une barrière empêchant la diffusion à la surface du carbone.

a) Introduction d'atomes ou de molécules réduisant la gazéification

C'est dans l'optique du quatrième énoncé que Lang proposa que des anions pouvaient entrer en compétition contre le carbone pour la liaison avec les cations alcalins tels que le sodium et qu'ainsi ils pouvaient inhiber la formation des complexes salins de surface [109].

Cette compétition est illustrée dans la figure 3-21 :

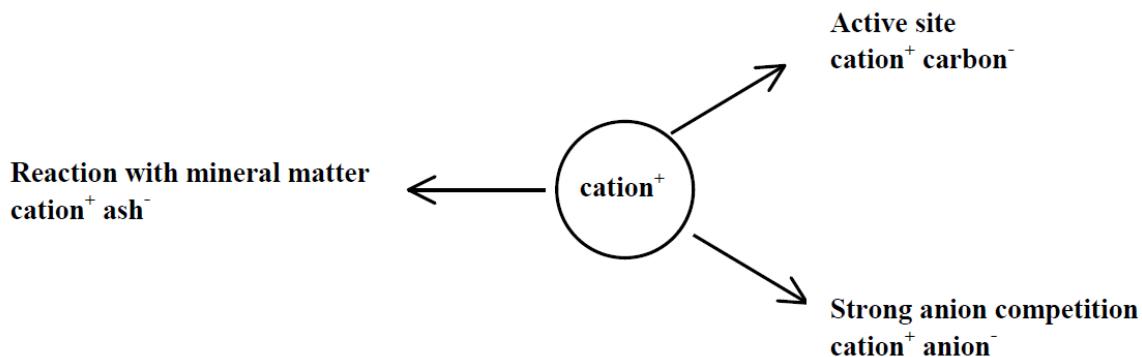


Figure 3-21 : Compétition pour le cation selon Lang [109].

Il est possible que les anions s'accaparent les cations présents, limitant ainsi la catalyse. Il propose aussi que le carbone agit comme anion d'acide faible et qu'en présence d'anions d'acides forts (tels que les sulfates et les chlorures) l'association carbone-cation soit défavorisée. Une telle hypothèse est appuyée dans la figure 3-22. Il est à noter que l'inhibition de la gazéification par les phosphates, les borates et les silicates est probablement due à la tendance de ces molécules à se polymériser, formant ainsi une sorte de barrière entre la phase solide et la phase gazeuse du carbone.

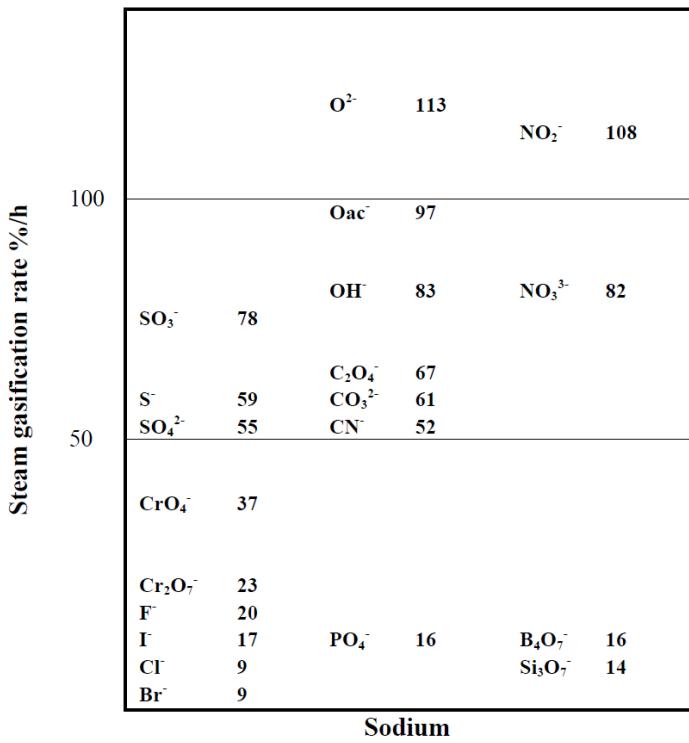


Figure 3-22 : Taux de gazéification dans des échantillons de charbon contaminés au sodium (15% carbonate de sodium) et en présence de différents anions [109].

La plupart des études effectuées sur la réduction de l'effet catalytique du sodium avaient pour principal sujet le soufre étant donné sa présence dans les matières premières des anodes de carbone [7][110][111]. Cette avenue est de plus en plus pertinente étant donné que les stocks mondiaux en coke ayant une faible concentration en soufre sont en chute libre [10][112][113]. Il est prévisible que seul du coke ayant une haute concentration en soufre puisse être utilisé d'ici quelques années.

Sa manière d'inhiber le sodium n'est pas encore complètement comprise. Otto *et al.*, en 1979, ont identifié deux voies pour la désactivation due au soufre [114]. Selon leurs travaux, il y a soit élimination des sites actifs par chimisorption ou une modification

chimique de l'espèce catalytique. Toutefois, tel que mentionné précédemment, Lang [109] et, beaucoup plus tard, Engvoll [63] suggèrent davantage qu'il s'agit de compétition pour le cation. Engvoll a souligné via des micrographes que le soufre n'avait pas d'effet structurel considérable. Müftüoglu et Øye [96] ont d'ailleurs constaté en 1987 que l'addition de sulfure de zinc (ZnS) réduisait la réactivité au CO₂ d'anodes dopées au carbonate de sodium probablement suite à une réaction entre les vapeurs libres de sodium, formant ainsi du Na₂S. Toujours en appui avec cette approche, Kuang *et al.* [4], en 1995, appuient l'hypothèse de formation d'un sulfide métallique.

b) Retrait des impuretés

Alternativement, on peut s'attaquer au problème du sodium en tentant des méthodes de nettoyage des matériaux de base. Uemura [115] testa une méthode de lavage des impuretés en 2001 en utilisant de l'eau, du peroxyde et de l'ammonium permettant de retirer une bonne portion du sodium, alors que Watanabe [116] en 2007 explorait l'utilisation d'acides (notamment boriques) comme nettoyants. Parallèlement, des agents chelatants tels que le 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione pourraient être utilisés [117]. Ces méthodes n'ont toutefois pas été appliquées pour le nettoyage des matières premières pour des anodes de carbone et il serait par conséquent pertinent de développer ce domaine.

CHAPITRE 4

FABRICATION DES ÉCHANTILLONS

4.1 MATIÈRES PREMIÈRES

Toutes les matières premières usuelles utilisées pour la fabrication des anodes expérimentales d'où sont issus les échantillons proviennent de l'Aluminerie Alouette à Sept-Îles. Il est à noter que ces matières premières sont issues de la même campagne d'échantillonnage. Cela permet d'assurer une plus grande reproductibilité dans les échantillons générés.

Il est à noter toutefois que certaines anodes sont additionnées d'acétate de sodium ($C_2H_3NaO_2$). Ce produit a été acheté chez Sigma Aldrich[®], il possède une pureté de plus de 99 %.

4.2 FABRICATION DES ANODES CRUES

Pour préparer la granulométrie souhaitée du coke et des anodes recyclées, ils ont d'abord été tamisés aux différentes fractions (grosses, moyennes et fins). Ces fractions ont été pesées et mélangées selon la recette d'anode. La recette utilisée était similaire à celle

utilisée en industrie (65% du coke, 15% du brai et le reste est de rejets et de mégots). Les particules ont été préchauffées à une certaine température et mélangées pendant un temps spécifique avec une quantité mesurée de brai dans le mélangeur (figure 4-1 (a)) afin de préparer la pâte d'anode. La pâte a été transférée dans un moule préchauffé et l'anode crue a été produite en utilisant un vibro-compacteur (figure 4-1 (b)). Le mélangeur intensif et le vibro-compacteur ont été conçus par les membres de la Chaire de recherche UQAC/Aluminerie Alouette et fabriqués par une firme d'ingénierie. Figure 4.2 montre une anode de laboratoire.

Les détails relatifs à chaque anode produite sont décrits dans le tableau 4-1.

Pour étudier l'effet de réduction de la quantité de sodium dans l'anode sur les réactivités, deux anodes (#234 et #235) ont été fabriquées en laboratoire. Une anode standard (#234) a été fabriquée pour comparer l'effet de la réduction de sodium par le traitement de mégot (#235) sur la réactivité.

Un ensemble d'anodes a été préparé sans utiliser le mégot. Comme le mégot peut contenir différentes impuretés et n'est pas homogène, il n'a pas été utilisé pour fabriquer ces anodes. Une quantité différente de sodium a été ajoutée dans les anodes (#237 à #241) sous forme d'acétate de sodium. Une anode de référence (#236) a été fabriquée sans mégot et sans ajout de sodium. L'effet du sodium sur les réactivités à l'air et au CO₂ des échantillons d'anode a été étudié.

Les quantités de sodium dans les anodes ont ensuite été mesurées à l'aide de la technique de quantification développée précédemment.

Tableau 4-1 : Particularités de chaque anode fabriquée.

# de l'anode	Particularité
234	Anode standard
235	Mégot lavé dans l'eau pendant 6 jours
236	Anode sans mégot, ce dernier est remplacé par une quantité équivalente de coke frais
237	Concentration de 200 ppm de sodium (6,7794 g d'acétate de sodium)
238	Concentration de 400 ppm de sodium (13,5588 g d'acétate de sodium)
239	Concentration de 600 ppm de sodium (20,3382 g d'acétate de sodium)
240	Anode rejetée pour densité trop élevée
241	Concentration de 800 ppm de sodium (27,1176 g d'acétate de sodium)
242	Concentration de 1000 ppm de sodium (33,8970 g d'acétate de sodium)



Figure 4-1 : (a) Mélangeur, (b) vibro-compacteur.



Figure 4-2 : Anode de laboratoire.

4.3 FABRICATION DES CAROTTES ÉCHANTILLONS

Chaque anode produite est par la suite carottée en 4 endroits, selon la figure 4-3. Chacune de ces carottes échantillons est séchée dans une étuve à 80°C pendant une journée et ensuite cataloguée. La figure 4-4 montre une carotte extraite d'une anode. En plus des mesures énumérées au tableau 4-2, la masse de chaque échantillon est recueillie. Ces valeurs sont disponibles dans l'annexe A.

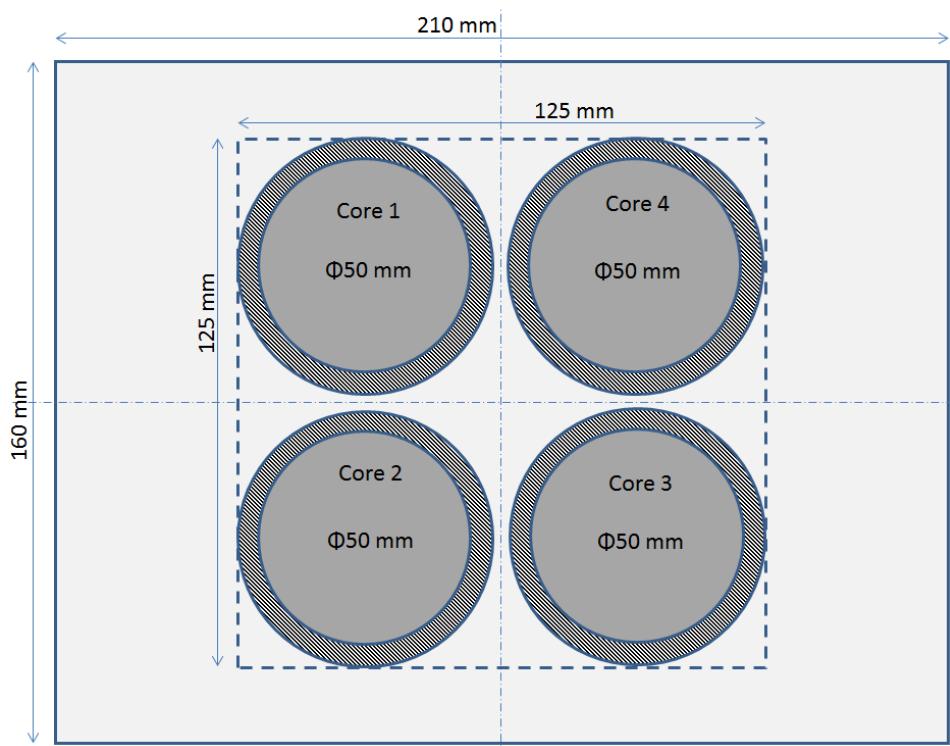


Figure 4-3 : Plan de carottage des anodes de carbone expérimentales.



Figure 4-4 : Carotte d'anode.

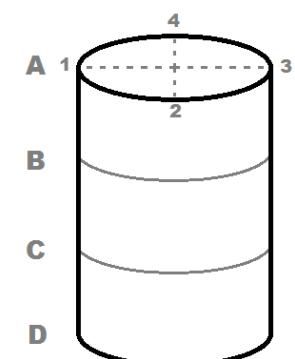
Les carottes sont ensuite cuites dans un four de laboratoire (figure 4-5), fabriqué par Pyradia, avec un taux de chauffe de 11°C/h jusqu'à ce que la température finale de 1100°C soit atteinte. Cette température est ensuite conservée pendant 8 heures, suivie d'une période de refroidissement avant le défournement. Plusieurs thermocouples ont été placés à différentes positions dans le four afin de surveiller le cycle de cuisson et la distribution de la température dans le four.

Les mesures énumérées au tableau 4-3 sont ensuite prises, en plus de la pesée. Ces valeurs sont disponibles dans l'annexe A. Les anodes sont reproductibles et suffisamment similaires au niveau de leurs densités.



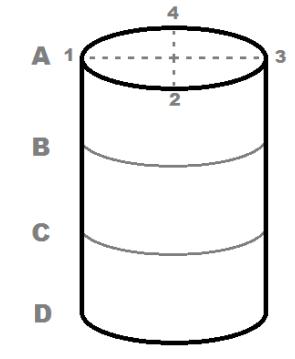
Figure 4-5 : Four de cuisson des échantillons.

Tableau 4-2 : Tableau exemple pour les dimensions des carottes échantillons crues.

Numéro de l'échantillon ### - #	Description de l'échantillon	Voltage					
		A1 à A3	A2 à A4	A1 à D1	A1 à D1	A3 à D3	
		B1 à B3	B2 à B4	A2 à D2	A1½ à D1½	A3½ à D3½	
		C1 à C3	C2 à C4	A3 à D3	A2 à D2	A4 à D4	
		D1 à D3	D2 à D4	A4 à D4	A2½ à D2½	A4½ à D4½	
		Moyenne des diamètres		Moyenne des longueurs	Moyenne des voltages		

Points de mesure des dimensions des carottes échantillons.

Tableau 4-3 : Tableau exemple pour les dimensions des carottes échantillons cuites.

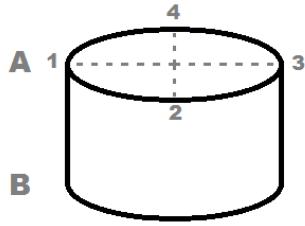
Numéro de l'échantillon ### - #	Description de l'échantillon	Voltage					
		A1 à A3	A2 à A4	A1 à D1	A3 à D3	A1 à D1	
		B1 à B3	B2 à B4	A1½ à D1½	A3½ à D3½	A1½ à D1½	
		C1 à C3	C2 à C4	A2 à D2	A4 à D4	A2 à D2	
		D1 à D3	D2 à D4	A2½ à D2½	A4½ à D4½	A2½ à D2½	
		Moyenne des diamètres		Moyenne des longueurs	Moyenne des voltages		

Points de mesure des dimensions des carottes échantillons.

4.4 ÉCHANTILLONS POUR LA RÉACTIVITÉ

Parmi les carottes cuites précédemment, deux sont choisies par anode pour effectuer des tests de réactivité. Les carottes cuites sont coupées et les mesures du tableau 4-4 sont prises. Les valeurs recueillies se retrouvent dans les tableaux 4-5 et 4-6 pour les échantillons utilisés pour les mesures de la réactivité à l'air et au CO₂, respectivement.

Tableau 4-4 : Tableau exemple pour les dimensions des échantillons pour la réactivité.

Numéro de l'échantillon ### - #*	Description de l'échantillon	A1 à A3	A1 à B1	
		A2 à A4	A2 à B2	
		B1 à B3	A3 à B3	
		B2 à B4	A4 à B4	
		Moyenne des diamètres	Moyenne des longueurs	

* : (Numéro d'anode – Numéro de carotte)

Points de mesure des dimensions des échantillons pour la réactivité.

Tableau 4-5 : Tableau des dimensions et données des échantillons cuits pour la réactivité à l'air.

Échantillon		Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Masse (g)	Aire totale (cm ²)	Densité (kg/dm ³)
234 - 1	Anode standard	49,45	49,8	146,13	115,842	1,517
		49,55	49,93			
		49,42	49,63			
		49,47	49,83			
		49,47	49,80			
235 - 1	Mégot lavé pendant 6 jours dans l'eau	49,36	49,72	145,59	115,620	1,512
		49,48	49,85			
		49,39	49,8			
		49,42	49,73			
		49,41	49,78			
236 - 2	Anode sans mégot (Considéré 0 ppm sodium)	49,25	49,93	145,97	115,157	1,526
		49,02	49,83			
		49,3	49,79			
		49,37	49,78			
		49,24	49,83			
237 - 1	Anode dopée 200 ppm sodium	49,4	49,92	143,95	115,511	1,516
		49,3	49,7			
		49,4	49,77			
		49,42	49,69			
		49,38	49,77			
238 - 1	Anode dopée 400 ppm sodium	49,5	49,75	143,78	116,084	1,500
		49,46	49,76			
		49,53	49,87			
		49,68	49,87			
		49,54	49,81			
239 - 1	Anode dopée 600 ppm sodium	49,48	50,03	145,2	115,669	1,508
		49,4	49,94			
		49,33	49,93			
		49,11	49,99			
		49,33	49,97			
241 - 1	Anode dopée 800 ppm sodium	49,63	49,95	143,84	116,275	1,536
		49,71	49,87			
		49,47	49,87			
		49,42	49,93			
		49,56	49,91			
242 - 1	Anode dopée 1000 ppm sodium	49,36	49,86	146,74	115,717	1,501
		49,69	49,74			
		49,3	49,77			
		49,3	49,98			
		49,41	49,84			

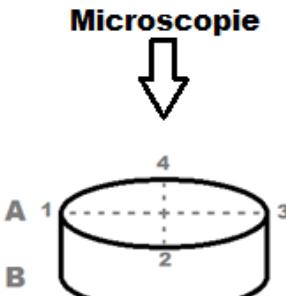
Tableau 4-6 : Tableau des dimensions et données des échantillons pour la réactivité au CO₂.

Échantillon		Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Masse (g)	Aire totale (cm ²)	Densité (kg/dm ³)
234 - 4	Anode standard	49,5	49,85	146,17	116,048	1,521
		49,43	49,94			
		49,47	49,96			
		49,53	49,89			
		49,48	49,91			
235 - 4	Mégot lavé pendant 6 jours dans l'eau	49,6	49,86	145,57	116,185	1,516
		49,56	49,84			
		49,49	49,76			
		49,67	49,75			
		49,58	49,80			
236 - 4	Anode sans mégot (Considéré 0 ppm sodium)	49,37	49,78	145,18	115,593	1,522
		49,51	49,66			
		49,4	49,78			
		49,4	49,75			
		49,42	49,74			
237 - 4	Anode dopée 200 ppm sodium	49,47	49,86	144,08	115,783	1,502
		49,42	49,78			
		49,39	49,85			
		49,44	49,89			
		49,43	49,85			
238 - 4	Anode dopée 400 ppm sodium	49,45	49,62	143,23	115,846	1,495
		49,6	49,66			
		49,41	49,84			
		49,63	49,68			
		49,52	49,70			
239 - 4	Anode dopée 600 ppm sodium	49,48	49,76	144,99	115,636	1,513
		49,38	49,62			
		49,43	49,84			
		49,43	49,78			
		49,43	49,75			
241 - 4	Anode dopée 800 ppm sodium	49,54	49,84	144,14	116,235	1,539
		49,53	49,9			
		49,48	50,09			
		49,52	50,01			
		49,52	49,96			
242 - 3	Anode dopée 1000 ppm sodium	49,37	49,8	145,91	115,682	1,501
		49,34	49,78			
		49,32	49,76			
		49,63	49,9			
		49,42	49,81			

4.5 ÉCHANTILLONS POUR LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

Tel que mentionné dans le tableau 4-7, le côté observé par microscopie est toujours celui qui a fait face vers le bas lors des tests de réactivité. Cette initiative a pour but d'observer la portion la plus impactée par les gaz et le "dusting".

Tableau 4-7 : Description des échantillons de microscopie électronique (SEM).

Côté observé	Diamètre	Hauteur AB	
Le côté A doit être la portion inférieure de l'échantillon soumis à la réactivité.	± 50 mm	± 1 cm	

CHAPITRE 5

DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE

DE QUANTIFICATION DU SODIUM À

L'AIDE D'UNE ÉLECTRODE DE

VERRE

Idéalement, nous aurions voulu développer une technique de quantification du sodium à l'aide d'une électrode à pH en exploitant l'erreur alcaline (figure 5-1), décrite précédemment dans le chapitre 1 de cet ouvrage. Cette avenue s'est toutefois révélée beaucoup plus complexe qu'initialement envisagé. Tel que démontré dans la figure 5-1 tirée de "Fundamentals of Analytical Chemistry" [57], la présence de sodium peut affecter de manière importante la mesure potentiométrique du pH, et ce, en relation avec la concentration du sodium et la valeur du pH. Toutefois, certaines entraves ont fait surface.

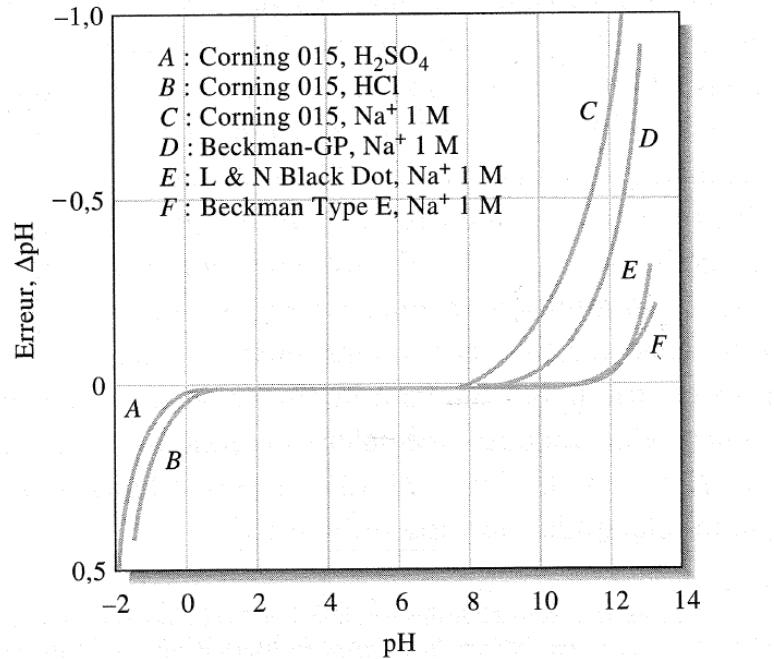


Figure 5-1 : Erreur acide et erreur alcaline pour quelques électrodes de verre à 25°C [118].

5.1 ÉLECTRODE À pH

5.1.1 Interférences envisageables

Tout d'abord, la différence mesurée en mV s'est avérée très faible et les interférences étaient facilement générées. En effet, toute vibration ou tout champ électromagnétique généré(e) à proximité pouvaient interférer suffisamment pour fausser les résultats. C'est pourquoi une des premières étapes fut de confectionner une cage de Faraday (figure 5-2) mise à la terre afin de minimiser le bruit de fond sur la mesure générée par l'électrode.

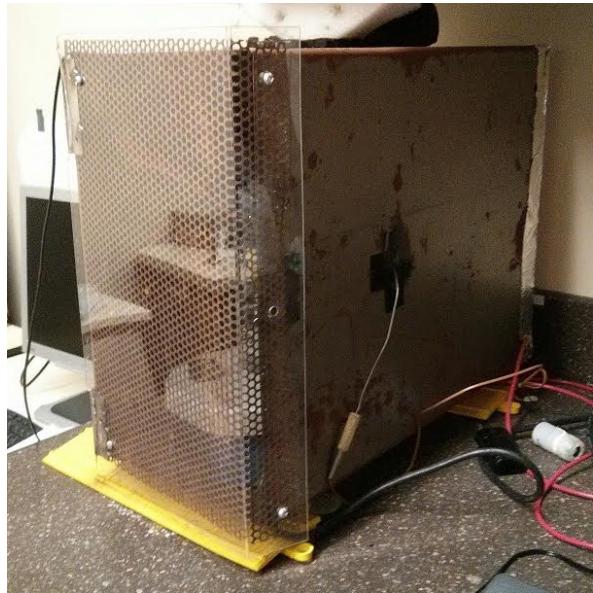


Figure 5-2 : Cage de Faraday utilisée.

Les interférences furent ainsi limitées, mais elles restèrent présentes.

5.1.2 Prédiction mathématique

En se fiant à la figure 5-1 de la page précédente, il était envisageable que les concentrations de sodium nécessaires pour affecter le pH ou son potentiel en mV soient trop grandes pour des réponses trop faibles. En effet, pour une solution de pH 13 contenant près de 23000 ppm de sodium (soit un molaire), une différence de seulement une demie unité de pH serait notable, soit environ 30 millivolts selon l'équation de Nernst (équation 2.4) ou, plus précisément, de Nikolskii-Shultz-Eisenman (équation 3.1). Une telle concentration étant non-envisionnée dans le cas de nos manipulations et dans l'optique de prévoir le plus précisément possible, il a fallu inclure les plus minimes interférences.

La figure 5-3 présente les différents potentiels de l'électrode verre. Parmi ces différents potentiels, seul le potentiel de jonction (E_6 ou E_j) est variable et ne peut être exclu expérimentalement.

E_1 est le potentiel généré par l'ion H^+ , soit le pH.

E_2 est le potentiel asymétrique d'une électrode de verre, cette valeur est constante à long terme.

E_3 et E_4 sont respectivement les potentiels à l'intérieur de la membrane et à la surface de l'électrode de référence interne, mais comme le pH interne ne change pas, cette valeur est constante.

E_5 est le potentiel à la surface de l'électrode de référence externe. De manière homologue, une solution à concentration fixe rend cette valeur constante. Si les deux références sont identiques et que les solutions le sont aussi, E_4 et E_5 s'annulent.

E_6 est le potentiel de diffusion de la jonction ou du diaphragme, soit le point de contact entre la solution interne et l'échantillon.

Idéalement il serait constant, mais la résistance liée à ce potentiel est changeante selon les concentrations des solutions de chaque côté et par conséquent ce potentiel varie inévitablement d'une mesure à l'autre.

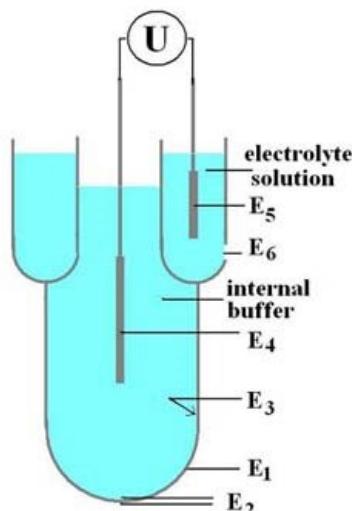


Figure 5-3 : Différents potentiels de l'électrode de verre.

Ainsi, afin de prédire les résultats, le développement mathématique a été effectué selon l'équation de Nikolskii-Shultz-Eisenman [53-57], l'équation étendue de Debye-Hückel [41] et l'intégration de Planck-Henderson [119-122]. L'issue de ces calculs démontra que plusieurs paramètres étaient inconnus quant à la composition de la solution de référence dans l'électrode à pH. L'équation résultante est exprimée et détaillée ci-dessous. À noter que quelques indices de l'équation de Nikolskii-Shultz-Eisenman ont été changés pour éviter la confusion.

$$E = E^0 + \left\{ \left(\frac{RT}{z_x F} \right) \ln \left[a_x + \sum_i \left(k_{ix} a_i^{z_x/z_i} \right) \right] \right\}_1 + E_j \quad (5.1)$$

où :

$$a_i = c_i \gamma_i$$

$$\log \gamma_i = \frac{-0,5085 z_i^2 (0,5 c_i z_i^2)^{0,5}}{1 + 3,3 \alpha_i (0,5 c_i z_i^2)^{0,5}}$$

$$E_j = - \frac{RT}{F} \frac{[E_1 - U_1] - [E_2 - U_2]}{[E'_1 + U'_1] - [E'_2 + U'_2]} \times \ln \frac{E'_1 + U'_1}{E'_2 + U'_2}$$

où :

$$E = \sum_i (C_i^+ \cdot v_i^+) \quad U = \sum_x (C_i^- \cdot v_i^-)$$

$$E' = \sum_i (C_i^+ \cdot v_i^+ \cdot z_i) \quad U' = \sum_x (C_i^- \cdot v_i^- \cdot z_i)$$

Les indices 1 et 2 représentent respectivement la solution échantillon et celle de référence.

et : «E⁰» est le potentiel de référence de l'électrode en Volts

«R» est la constante des gaz parfaits

«T» est la température en Kelvin

«z» est la charge de l'ion

«F» est la constante de Faraday

«k_{ix}» est le coefficient de sélectivité d'un ion «i» par rapport à l'ion «x»

«a» est l'activité d'un ion

«c» est la concentration d'un ion en molaire (mol/L)

«γ» est le coefficient d'activité d'un ion

«α» est le diamètre d'un ion, tiré pour ma part de Kielland [123]

«v» est la mobilité d'un ion en m²/sV

Toutefois, même avec une évaluation aussi précise du potentiel, il s'est prouvé expérimentalement improbable de détecter l'erreur alcaline et par conséquent de mesurer la concentration en sodium par potentiométrie pour de faibles concentrations. Il est à prendre en compte que les électrodes à pH ont évolué depuis la publication de Bates en 1973 [118], ce qui fait que la différence de potentiel reliée à l'erreur alcaline est probablement moindre. Le développement mathématique est toutefois théoriquement fonctionnel et permet d'évaluer précisément les variations engendrées par des ions en solution.

5.2 ÉLECTRODE SPÉCIFIQUE AU SODIUM

5.2.1 Travail source

Voyant que l'électrode à pH ne mènerait pas au développement d'une méthode de quantification du sodium dans des échantillons de carbone, l'équipe de recherche s'est tournée vers l'électrode spécifique au sodium. L'utilisation d'une telle électrode augmente énormément la précision et amoindri la quantité de manipulations à effectuer. Cet équipement est certes plus dispendieux et fragile, mais il permettra d'avancer alors que l'électrode à pH ne le permettait pas. Le fonctionnement étant homologue (voir chapitre 2), plusieurs détails techniques développés précédemment ont pu être conservés.

L'utilisation d'une électrode spécifique nous permet d'utiliser différentes techniques afin d'augmenter la précision de la mesure. En effet, il est beaucoup plus simple d'influencer le transport ionique, notamment par l'utilisation d'une solution standard fournie par le même fournisseur que l'électrode spécifique (Thermo Fischer Scientific, ROSS® electrode [124]). Dans le cas du montage original de Bureau *et al.* [125] (figures 5-4 et 5-5), il s'agit de “*Ionic Strength Adjuster*” (ISA), composée de 4 molaires de chlorure d'ammonium et 4 molaires d'hydroxyde d'ammonium, solution diluée à 1 : 1000. Le liquide à l'intérieur de l'électrode est aussi issu du fournisseur, il s'agit d'une solution de référence de 2 molaires de chlorure d'ammonium.

Les électrodes de verre sont en général assez fragiles et friables. Les électrodes à pH étant peu dispendieuses, les dangers de dégradation de l'électrode ont été soulevés lors de la transition vers une électrode spécifique. Ainsi, il a fallu trouver un moyen de

séparer le sodium des échantillons de carbone sans utiliser de solutions agressives telles que les acides ou les bases et de mesurer ce sodium sans que l'électrode risque un tant soit peu d'entrer en contact avec du carbone. En effet, le carbone pourrait grandement détériorer la surface du bulbe de l'électrode, ce qui engendrerait des coûts supplémentaires de remplacement et des problèmes techniques.

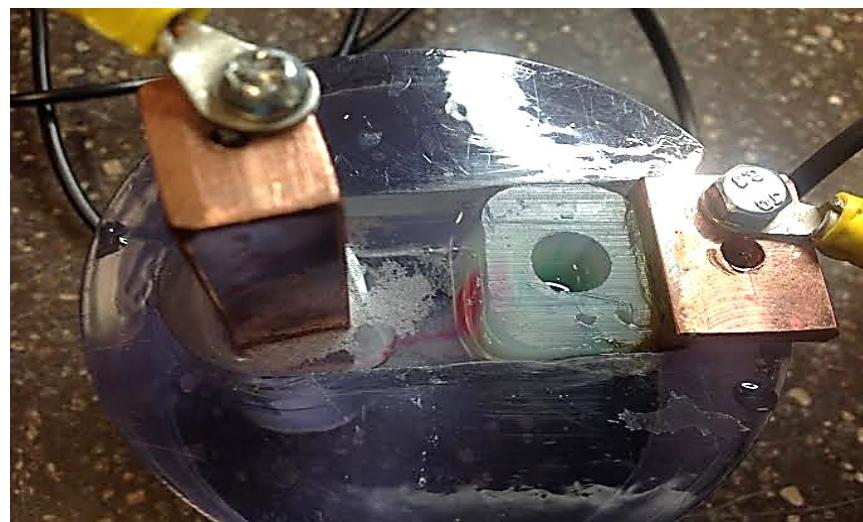


Figure 5-4 : Montage potentiométrique de Bureau et al. avec indicateur coloré [125].

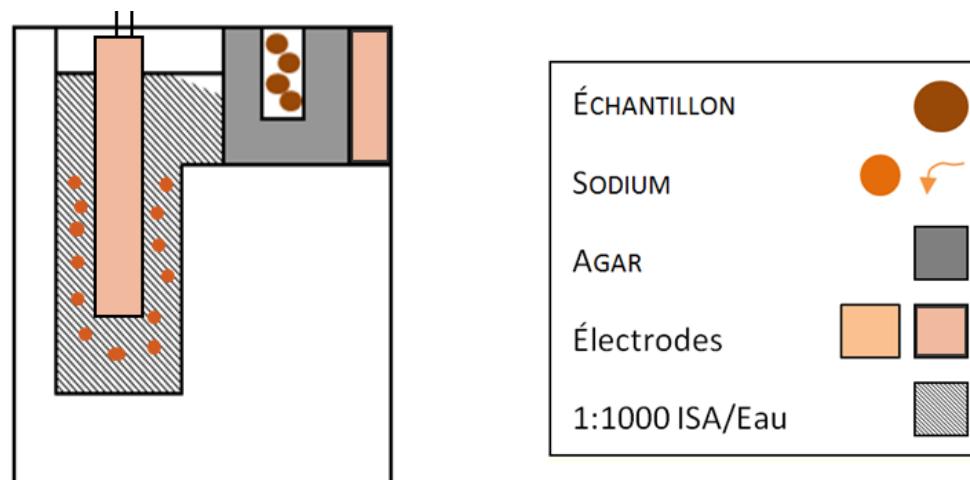


Figure 5-5 : Représentation schématique du montage potentiométrique de Bureau et al. [125].

Le montage présenté aux figures 5-4 et 5-5 a été développé par Julie Bureau lors de son stage dans la chaire de recherche d'UQAC/Aluminerie Alouette sur le carbone [125].

Afin de séparer le sodium de l'échantillon de carbone, une méthode de transfert potentiométrique a été employée. Aussi, afin de séparer le carbone de l'électrode, un gel d'agar est en place, permettant donc le transport des espèces ioniques mais laissant derrière tout substrat solide. L'échantillon est déposé dans le puits d'agar à droite sur les figures, une différence de potentiel de 15 volts est imposée entre l'anode de cuivre (à droite) et la cathode de cuivre (à gauche) pendant 6 minutes. Le sodium migre alors à travers le gel d'agar et la solution pour se diriger dans la portion gauche du montage. L'électrode spécifique est ensuite insérée dans la dépression de gauche, là où se trouvait l'anode.

Ce transport est effectivement visible dans la figure 5-4 dû à la présence d'un agent colorant d'ions Ni⁺ réagissant avec du diméthylglyoxine (coloration rougeâtre).

Les étapes suivies par Bureau *et al.* [125] pour obtenir une lecture de sodium sont les suivantes :

1. Une quantité mesurée d'échantillon ainsi que 1 mL de solution ISA/eau distillée (10% v/v) sont placés dans le puits du gel d'agar.
2. 25 mL d'une solution ISA/eau distillée (0.1% v/v) est déposé dans le récipient de verre.
3. Une différence de potentiel de 17.5 V est appliquée entre les deux électrodes pour une période de temps déterminée.

4. Après la période désirée, la différence de potentiel est arrêtée et la solution du récipient de verre est transférée dans un autre contenant.
5. La concentration de cette solution est quantifiée à l'aide d'une électrode spécifique au sodium.

5.2.2 Modifications apportées

Le montage de Julie Bureau a été modifié à de maintes reprises afin d'en augmenter la reproductibilité, la précision et la vitesse d'exécution.

La première modification fondamentale de la technique présentée précédemment fut le changement des matériaux composant les électrodes. Conjointement avec l'équipe de ce projet, les électrodes de cuivres ont été remplacées par des électrodes de carbone. Les électrodes de cuivre étaient facilement oxydables et augmentaient ainsi largement le risque de contamination du montage par l'intégration de formules ioniques oxydées du cuivre. Par le fait même, des électrodes de carbone entraînent un risque de contamination très faible de par leur nature similaire au substrat ainsi que de par leur résistance à l'usure.

La deuxième modification apportée au montage est l'élimination de l'agar dans le procédé. L'agar est un très bon produit pour permettre le transport ionique en retenant le substrat solide, mais celui-ci entraîne de nombreuses complications. Tout d'abord, la fabrication de ces cellules de gel (visible à la figure 5-4) requiert d'effectuer un bon nombre de manipulations, ce qui implique un bon nombre d'équipement et de produits (voir annexe B). De plus, le gel d'agar est un produit très fragile, très à risque de se fracturer ou de se salir et ainsi de compromettre l'expérience. En bref, l'agar est

difficilement implantable dans un contexte industriel et implique beaucoup de ressources.

Pour remplacer l'agar, un simple papier filtre a été utilisé. L'agar permettait la construction d'un puits, permettant de concentrer l'échantillon en un point, facilitant ainsi la canalisation du courant électrique par celui-ci. Ce concept a été récupéré et amélioré. En utilisant le même matériau que le moule, une pièce en «U» a été créée, empêchant le courant de passer ailleurs que par l'échantillon. Le papier filtre est positionné de façon à empêcher le substrat de carbone de se rendre dans la section de gauche, il ne peut donc pas affecter l'électrode de verre par après.

Tel que mentionné précédemment, le gel d'agar a tendance à être friable, particulièrement s'il est soumis à une différence de potentiel et un transfert ionique à travers celui-ci. Toutefois, étant donné notre distanciation de l'agar, nous pouvons augmenter la différence de potentiel, passant de 15 V à 19,2 V. Un tel changement augmente théoriquement l'intensité du transfert ionique.

Finalement, les solutions internes et externes du montage ont été modifiées afin d'augmenter le transfert ionique. La solution interne, qui était de 2 molaires de chlorure d'ammonium a été changée pour une solution spécialisée pour les faibles niveaux de sodium, fournie par Thermo Fischer Scientific, de 0,1 molaire de chlorure d'ammonium. Quant à la solution externe, celle-ci a été concentrée par un facteur de 10, passant de 1 : 1000 ISA (Ionic Strength Adjuster, 4M NH₄Cl + 4M NH₄OH) à une dilution de 1 : 100. L'objectif de ces modifications est d'augmenter le gradient de concentration en électrolytes positifs afin de générer un plus grand déplacement des

ions de sodium en solution. Un schéma modifié du montage est représenté à la figure 5-6.

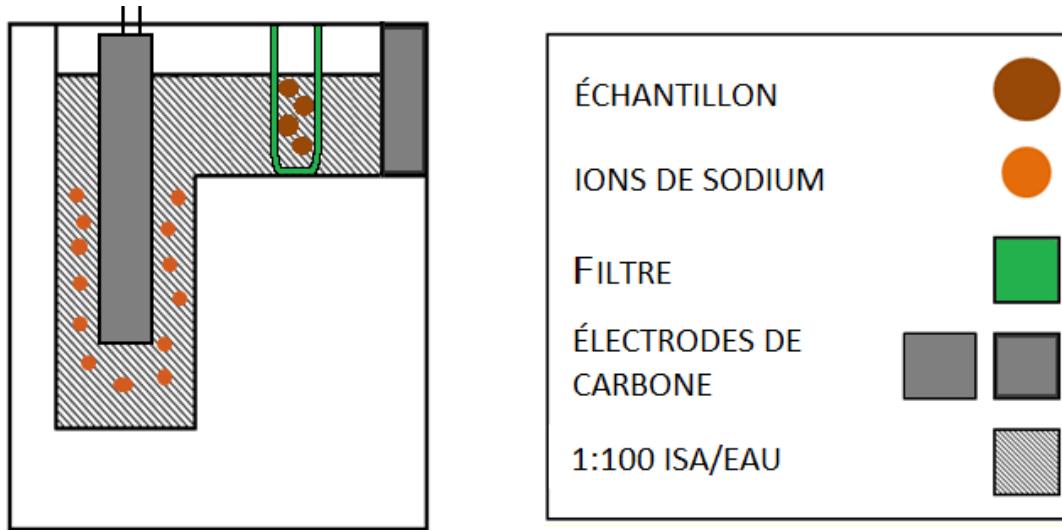


Figure 5-6 : Représentation schématique du montage potentiométrique adapté à partir de Bureau *et al.* [125].

Quelques échantillons du coke, du mégot et de l'anode avec la teneur en sodium connue (mesurée en utilisant XRF) ont été utilisés pour valider les résultats. La figure 5-7 compare les résultats obtenus en utilisant le système expérimental avec ceux obtenus par XRF pour les différents échantillons. Pendant les expériences avec le système modifié en utilisant le papier filtre, les étapes décrites par Bureau *et al.* [125] ont été suivies. La valeur de R^2 de 0,9991 montre que ce système est capable de mesurer la concentration de sodium dans des échantillons différents.

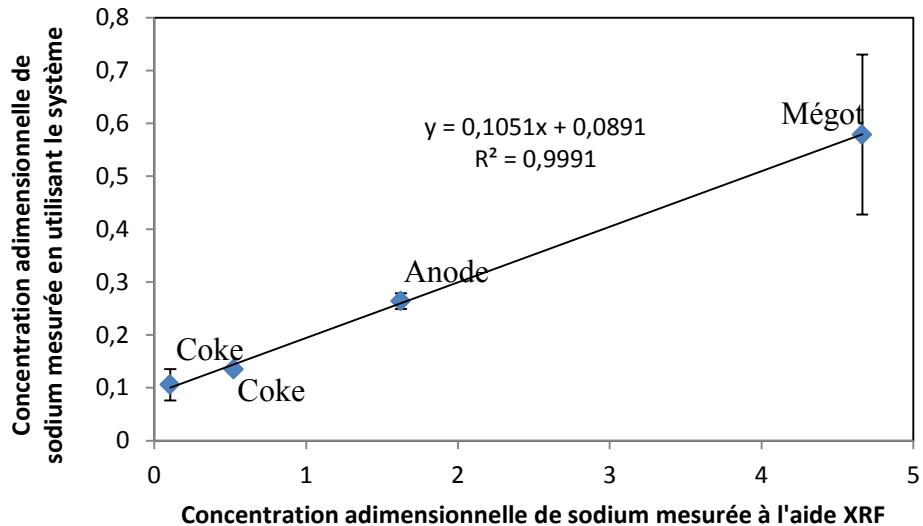


Figure 5-7 : Comparaison des résultats du système expérimental (agar remplacé par papier filtre) avec ceux obtenus par XRF.

La différence notable de concentrations adimensionnelles entre les deux méthodes de mesure est certainement due à l'inclusivité beaucoup plus élevée de la méthode de quantification du sodium par XRF. En effet, la méthode par XRF sera capable d'inclure le sodium même si celui-ci est dans un composé insoluble à l'eau, ou même si le sodium est incrusté dans la matrice de carbone de l'échantillon. La méthode de quantification du sodium développée se limite naturellement au sodium hydrosoluble disponible en surface de l'échantillon, d'où l'importance d'assurer une faible granulométrie par broyage. Malgré cette limitation, ce sodium hydrosoluble devrait normalement rester proportionnel avec la concentration totale en sodium, tel que démontré dans la figure 5-7.

CHAPITRE 6

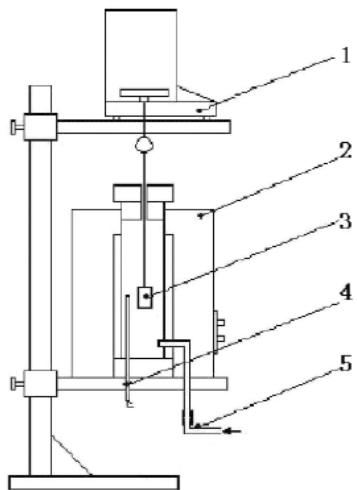
INFLUENCE DU SODIUM ANODIQUE

SUR LA RÉACTIVITÉ À L'AIR ET AU

DIOXYDE DE CARBONE

Dans ce chapitre, les anodes expérimentales générées à la section 4.2 sont testées quant à leurs réactivités aux gaz selon les standards ASTM D6559 (ce qui représente les conditions auxquelles les anodes font face durant l'électrolyse. Tel que mentionné dans la section 4.3, les anodes sont carottées, cuites et puis coupées de manière à former les échantillons décrits dans les tableaux présentés à la section 4.4. Différentes anodes ont été dopées avec de l'acétonate de sodium pour obtenir des concentrations en sodium définies. Il est important de noter que la plupart des anodes générées ne comportent pas de mégot par soucis de reproductibilité au niveau des concentrations en sodium.

Les échantillons ainsi générés sont soumis à des conditions similaires à celles rencontrées au cours de l'électrolyse. Le montage utilisé est représenté à la figure 6-1.



- 1 : Balance.
- 2 : Four
- 3 : Échantillon.
- 4 : Sonde de température.
- 5 : Entrée de gaz.

Figure 6-1 : Schéma du montage pour les tests de réactivité [126]. Utilisé avec la permission de ‘The Minerals, Metals & Materials Society’.

Les échantillons sont ainsi consommés par le gaz pendant une durée prédéterminée, 3 heures pour l'air et 7 heures pour le dioxyde de carbone. Les échantillons résultants sont visiblement érodés, tel que visible à la figure 6-2, tirée de Rørvik *et al.* [127].



Figure 6-2 : Comparaison avant/après d'un échantillon soumis à un test de réactivité [127]. Utilisé avec la permission de ‘The Minerals, Metals & Materials Society’.

6.1 RÉACTIVITÉ À L'AIR

6.1.1 Tests de réactivité à l'air

Pour les tests de réactivité à l'air, les échantillons décrits au tableau 4-7 sont soumis pendant 3 heures à une atmosphère d'air à 525°C (ASTM-D6559). Les résultats sont exprimés à la figure 6-3. À noter que lorsqu'il est question de concentration théorique, il s'agit de la concentration calculée pour la quantité d'acétonate de sodium ajouté durant la fabrication de l'anode, en considérant l'absence de pertes.

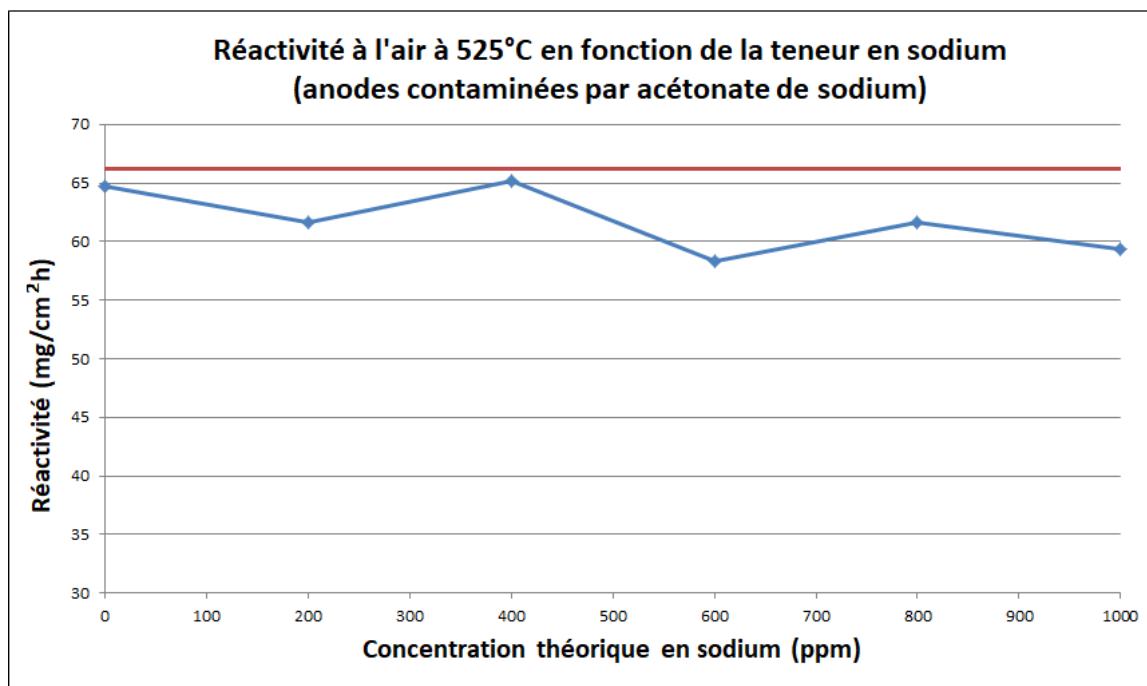


Figure 6-3 : Réactivité à l'air à 525°C en fonction de la teneur en sodium (anodes contaminées par acétonate de sodium). En rouge, la valeur obtenue pour une anode selon la recette standard sans mégot (voir tableau 4-2).

On remarque une absence de corrélation significative entre la concentration de sodium dans les échantillons par rapport à leur réactivité à l'air. La variation de réactivité est très faible et la tendance à la baisse va à l'encontre de la plupart des observations en industries. Une

hypothèse pouvant expliquer un tel comportement est lié à la nature du sodium utilisé pour contaminer les anodes. En effet, l'utilisation d'acétonate de sodium génère possiblement une espèce différente une fois la cuisson de l'anode complétée, ce qui expliquerait la différence entre nos tests et les observations en industrie ou au cours d'autres recherches.

Notamment, on remarquera la différence avec les résultats de Engvoll [63][100], présentés à la figure 3-11. Il est à noter qu'Engvoll utilisa de l'acétylacétonate de sodium, contrairement à notre acétonate de sodium, soulevant un questionnement quant à la nature chimique du sodium à la surface du carbone.

6.1.2 Étude du sodium restant sur l'anode suite au test de réactivité à l'air

Dans les figures 6-4 à 6-7 inclusivement, on retrouve les analyses et images prises par microscopie électronique en «backscatter» pour l'anode standard avec mégot. On y retrouve différentes impuretés, notamment de silice, d'aluminium et de calcium. La quantité de sodium observée dans cette anode par cette technique est plus faible que dans l'anode sans mégot, mais cette observation s'applique seulement aux points spécifiques d'observation par microscopie, ce qui ne représente pas nécessairement l'entièreté de l'anode.

En comparaison, dans les figures 6-8, 6-9 et 6-10 on peut observer des impuretés similaires dans l'anode sans mégot. Ces impuretés ont une composition variée, mais leur présence est moins grande que dans l'anode standard, ce qui soutient l'influence de l'intégration de mégot dans la recette anodique.

Dans les figures 6-11, 6-12 et 6-14, on retrouve des images des anodes dopées respectivement à 400, 600 et 800 ppm de sodium. Les impuretés semblent de plus en plus

fréquentes, particulièrement sur les crêtes. Ces impuretés sont majoritairement à base de sodium, tel que suggéré par une analyse plus précise de celles-ci. On peut observer que la composition de ces impuretés contient du sodium à raison d'environ 4% de concentration massique dans les figures 6-13, 6-16 et 6-17.

En général, une tendance est observée soulignant l'augmentation de la concentration de sodium en fonction de la quantité de sodium ajouté. Il est à noter que l'aluminium est une impureté qui est ressortie dans différentes analyses, tel que dans la figure 6-15. Il est possible que cela soit une impureté provenant du procédé.

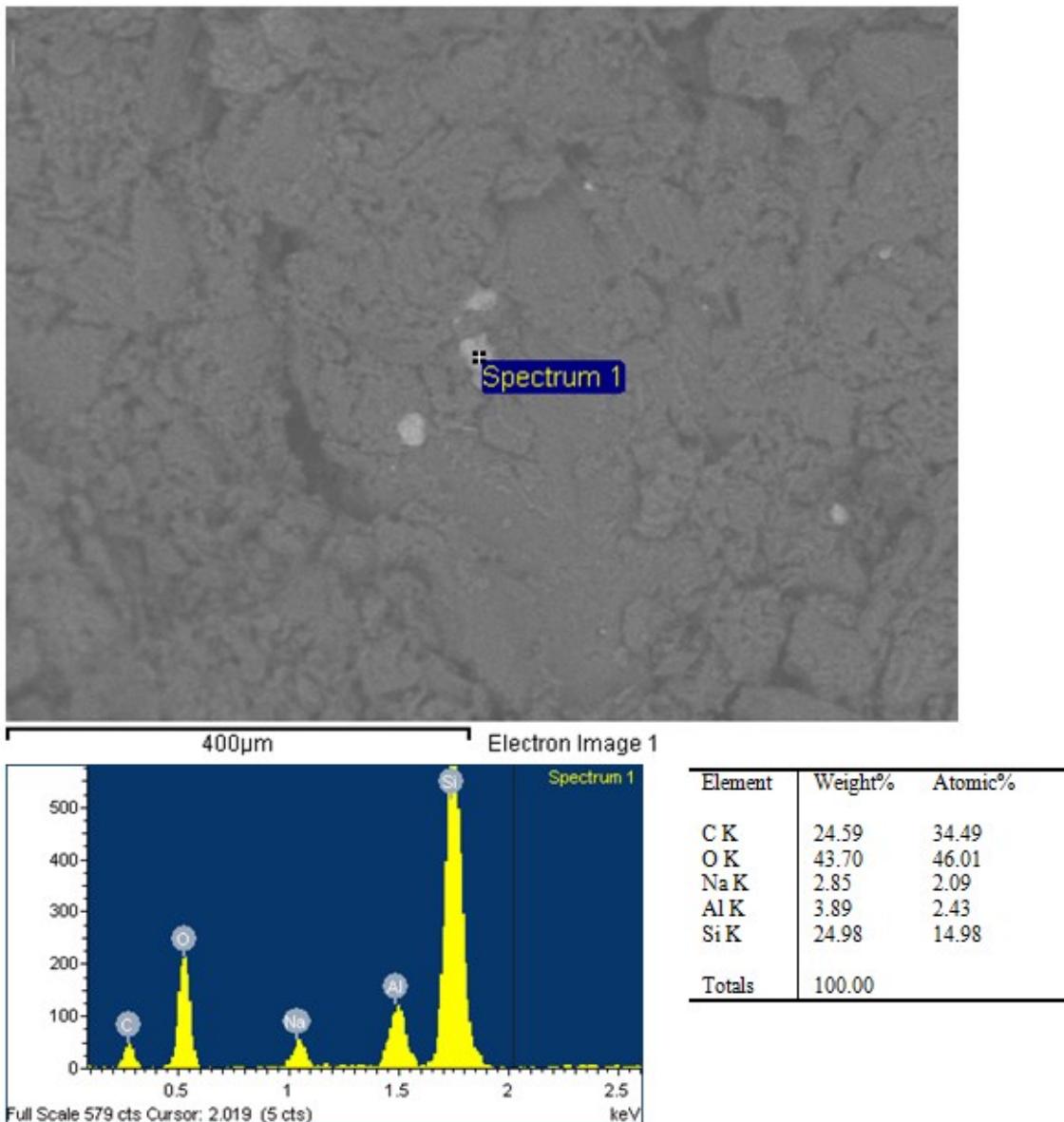


Figure 6-4 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 234-I
(Anode standard).

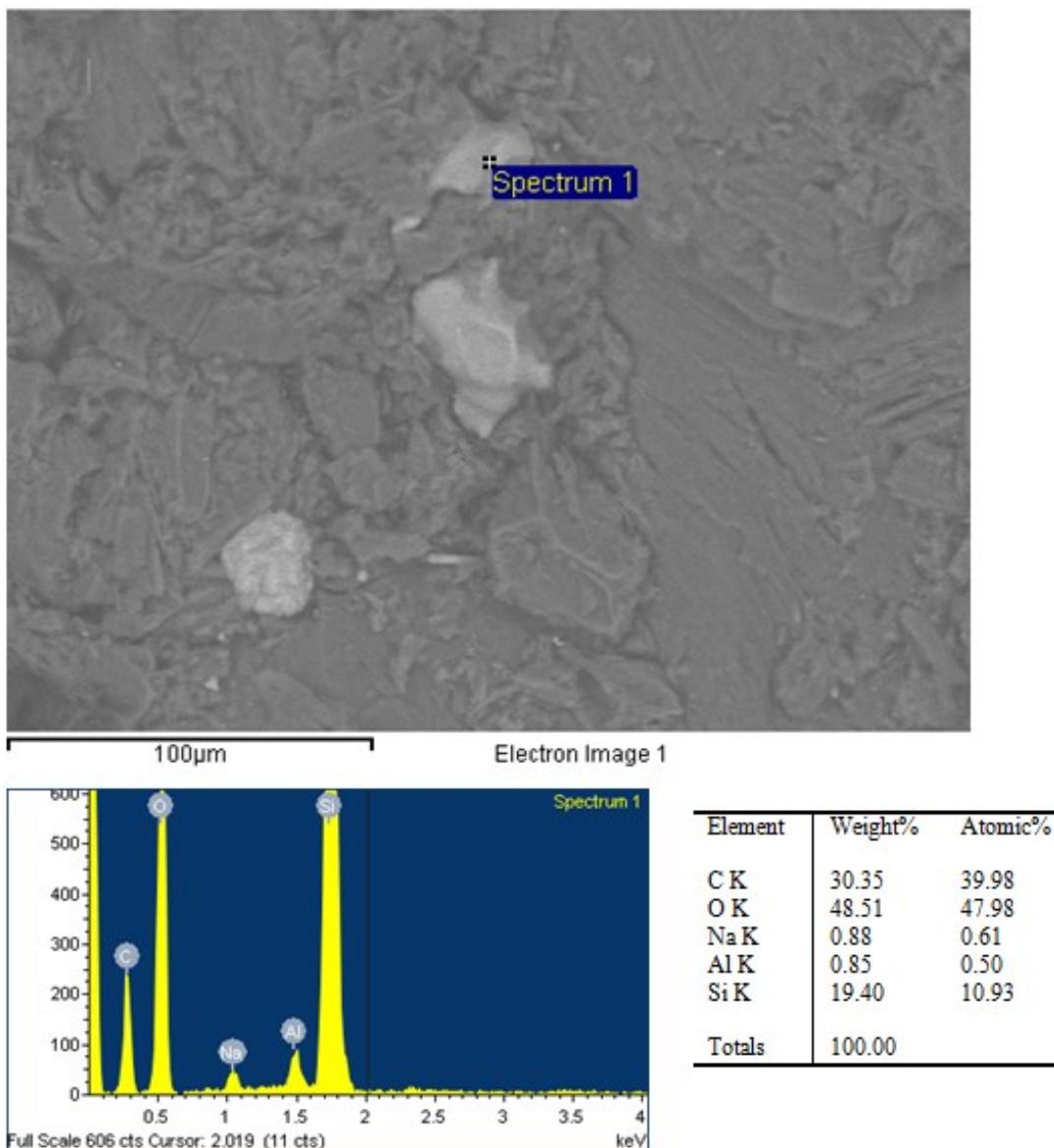


Figure 6-5 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 234-1 (Anode standard).

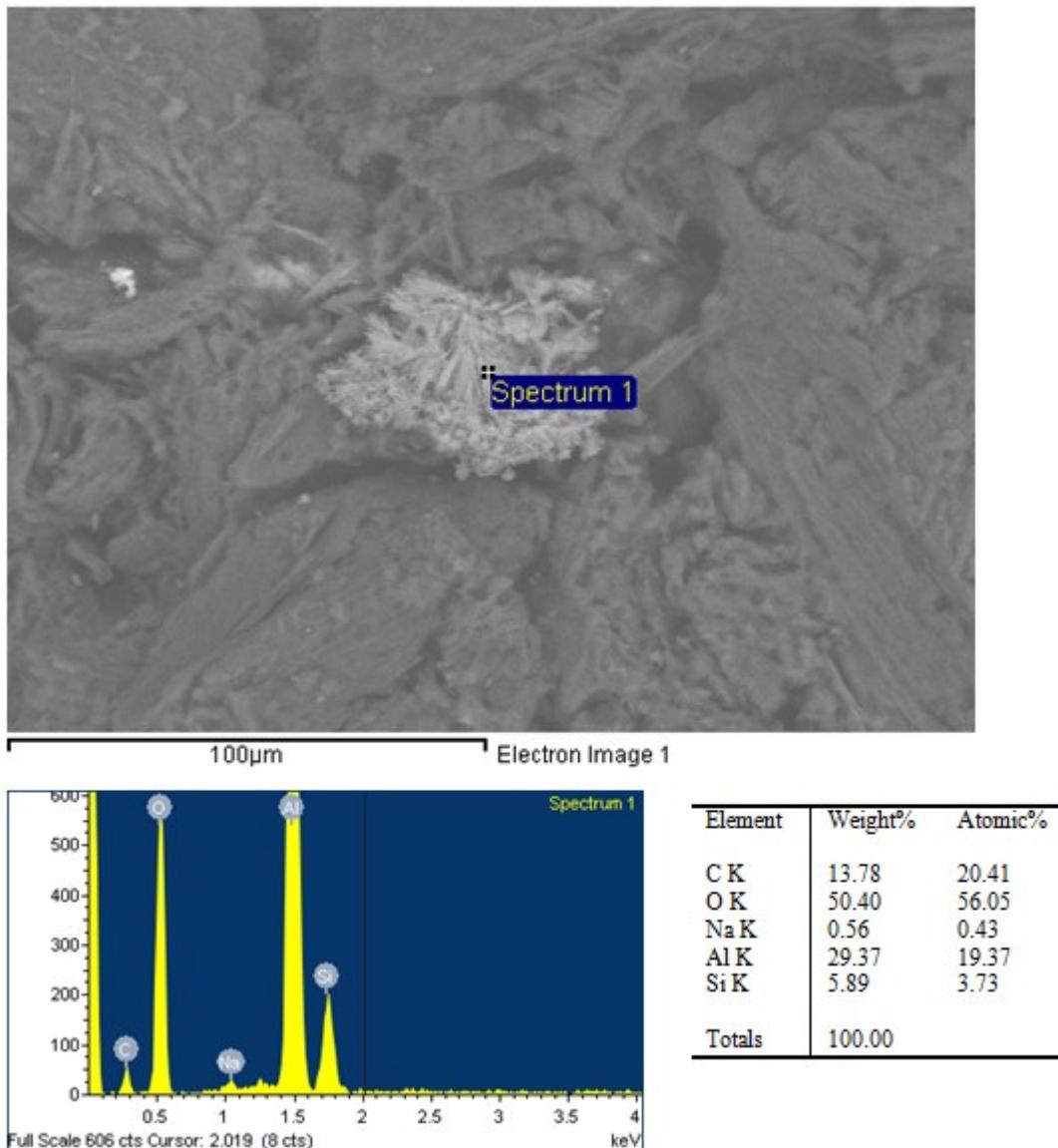


Figure 6-6 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 234-1 (Anode standard).

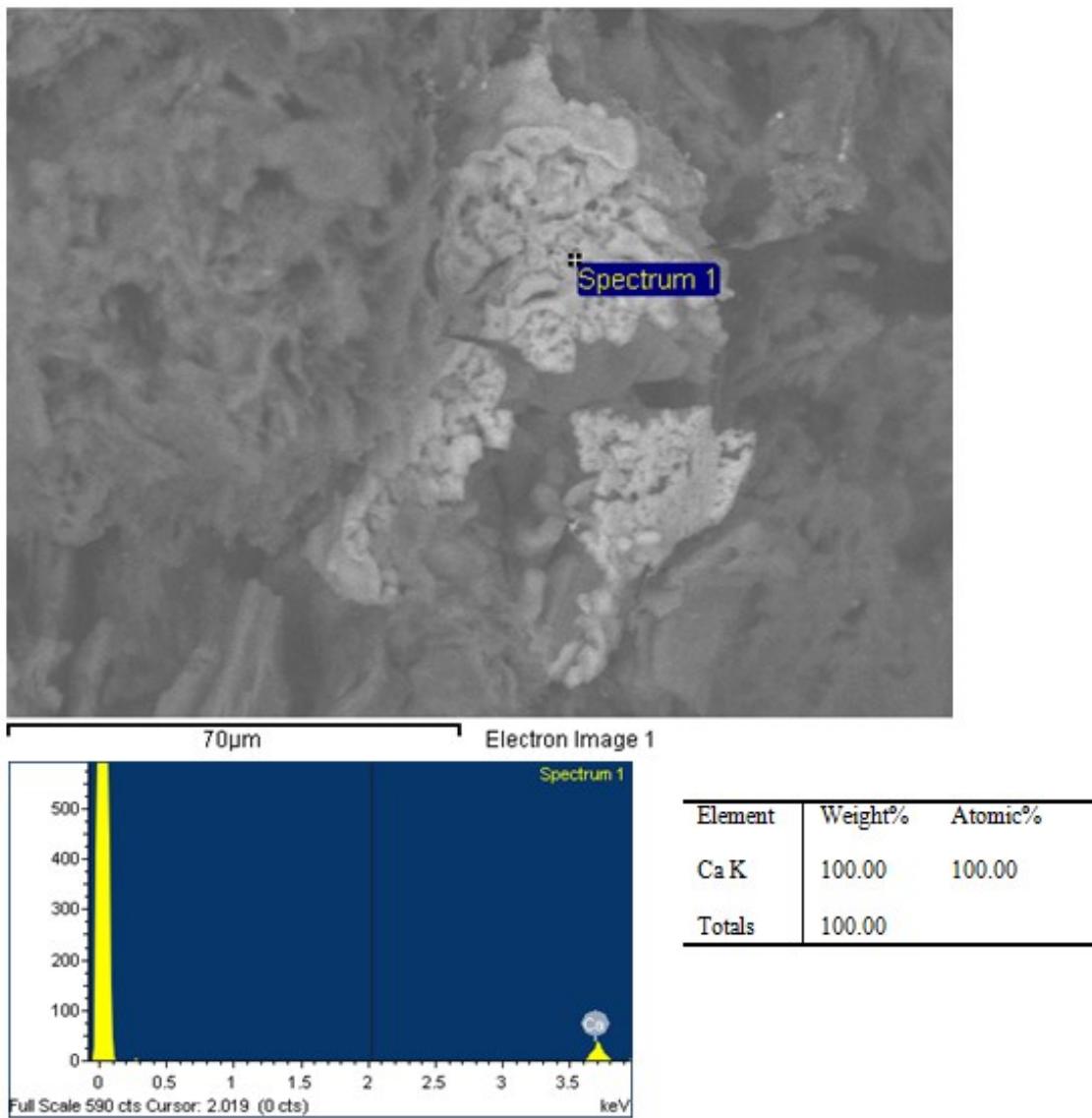


Figure 6-7 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 234-I
(Anode standard).

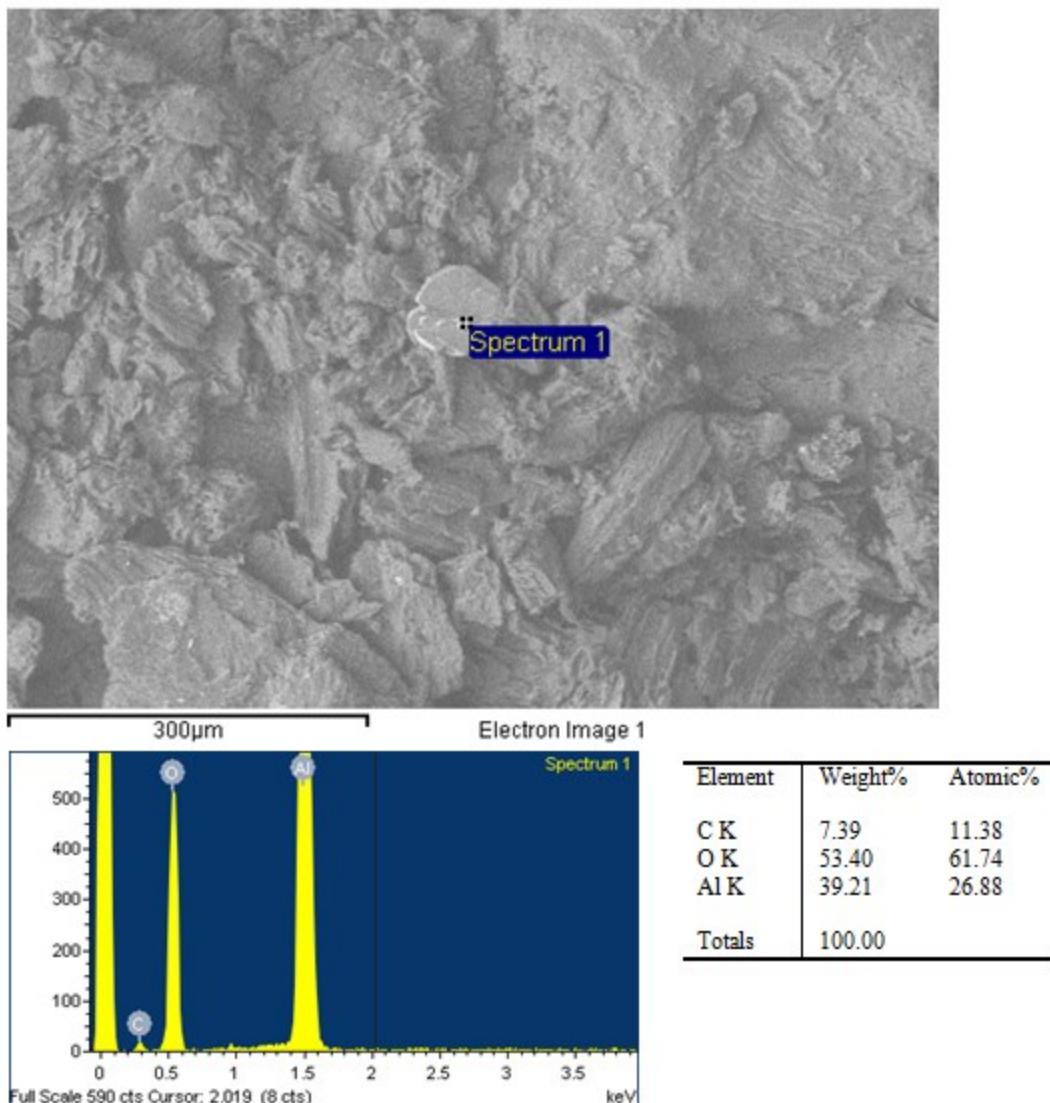


Figure 6-8 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 236-2
(Anode sans mégot).

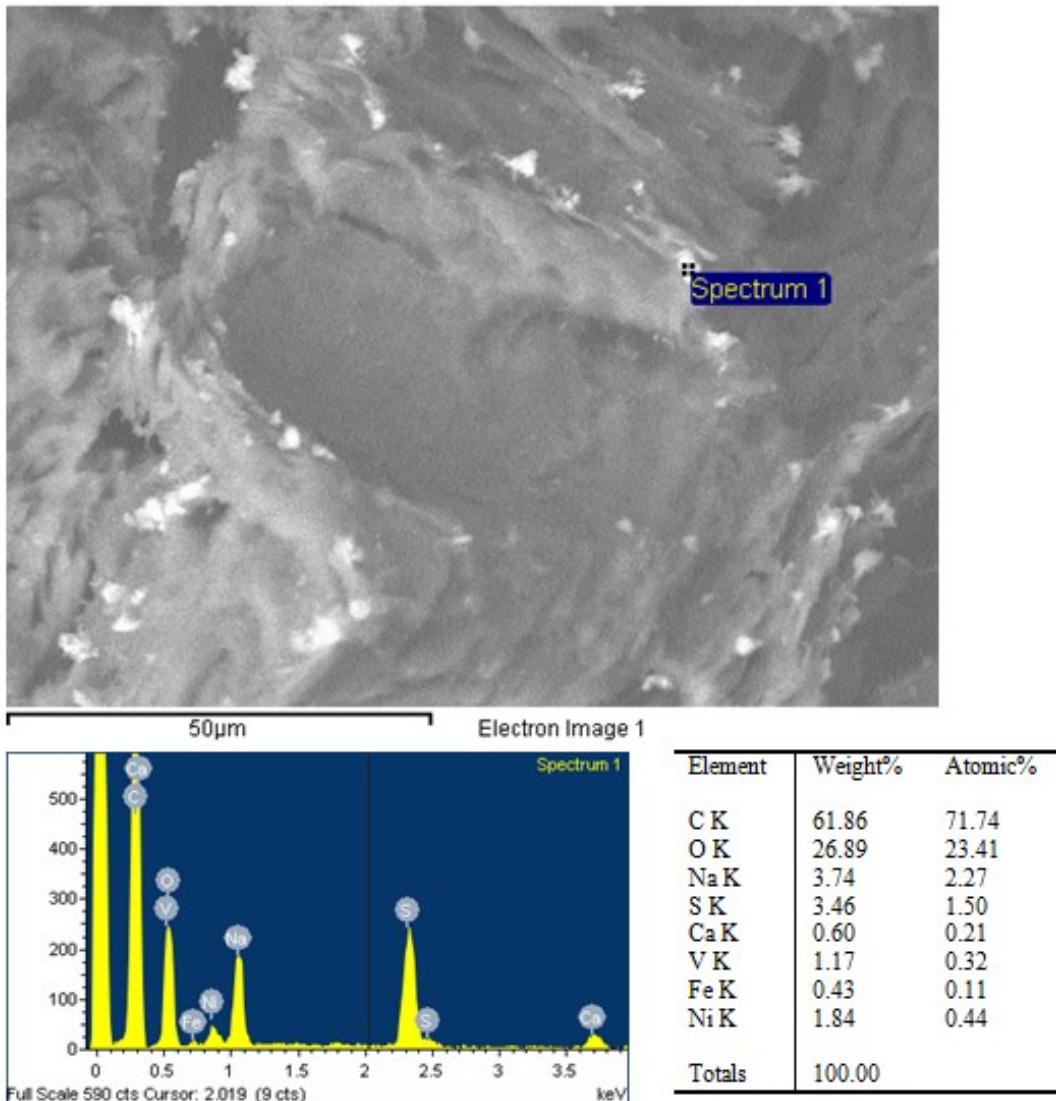


Figure 6-9 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 236-2
(Anode sans mégot).

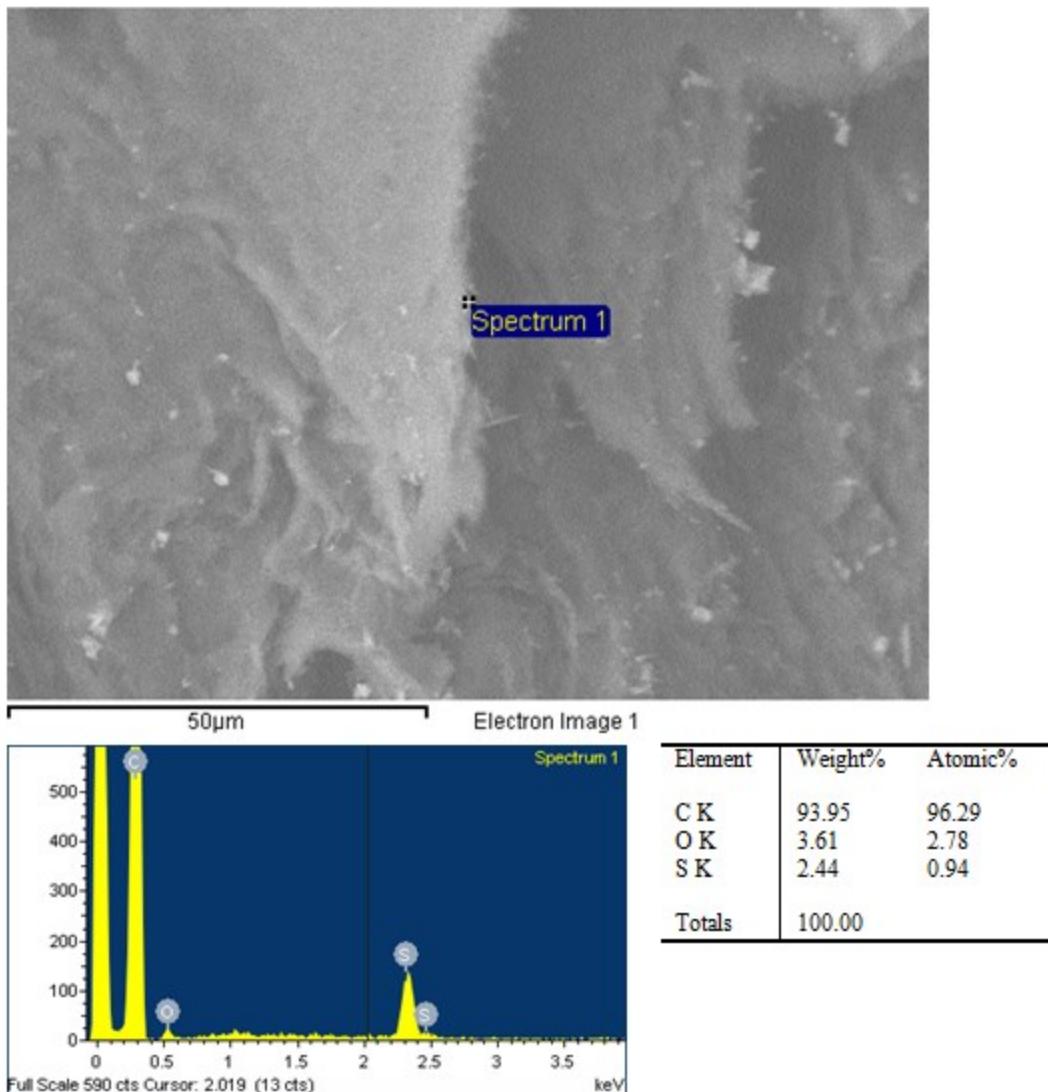


Figure 6-10 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 236-2
(Anode sans mégot).

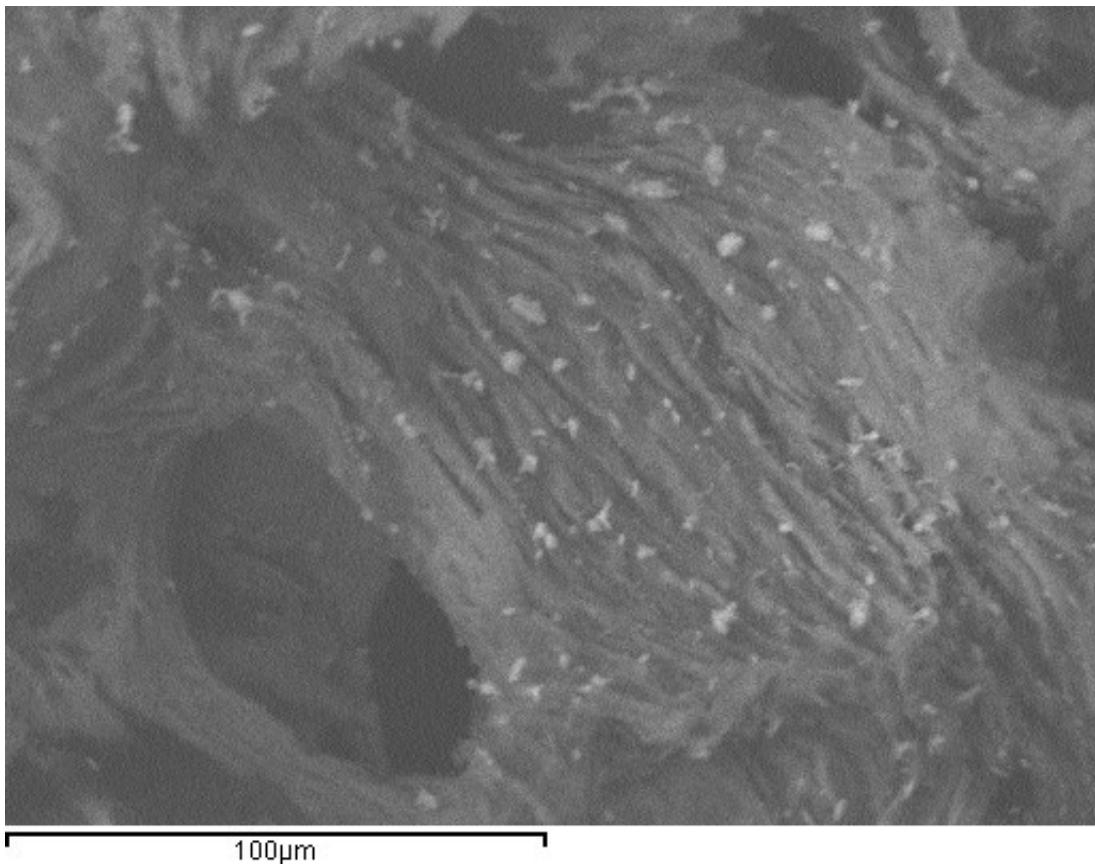


Figure 6-11 : Image SEM de la surface de l'anode 237-1 (Anode dopée à 200 ppm de sodium).

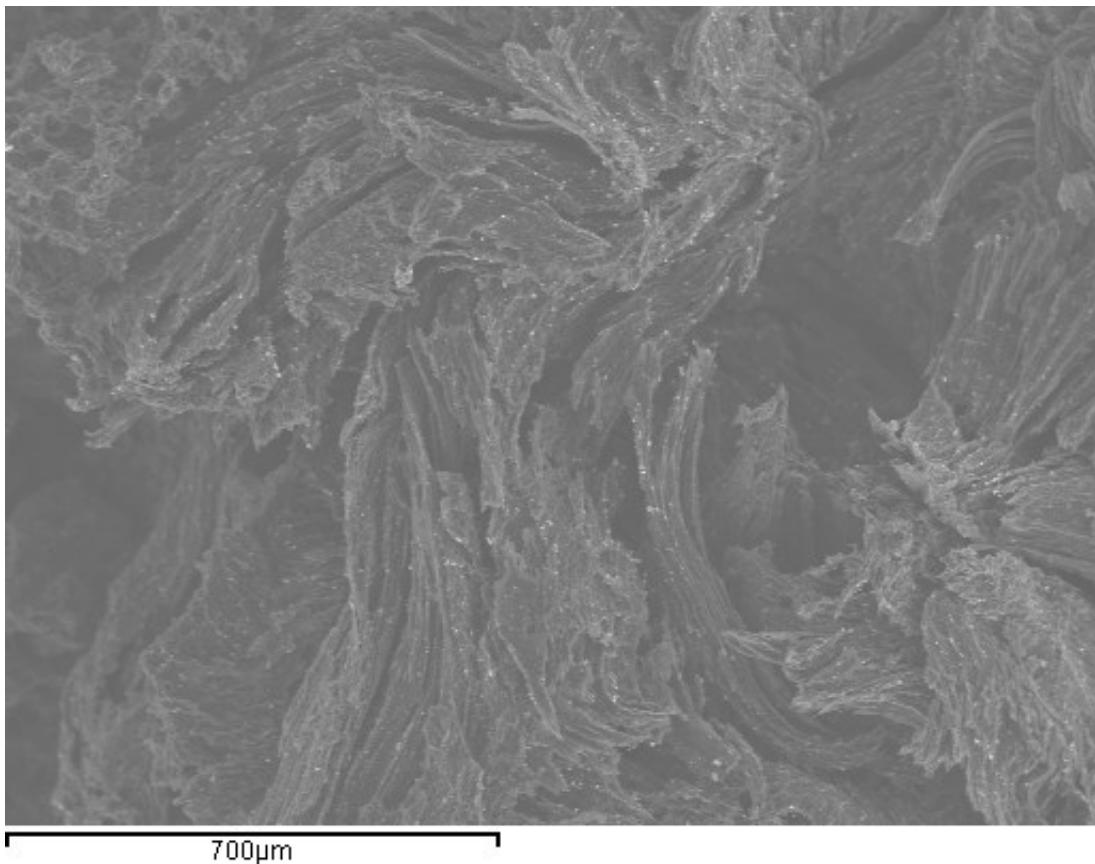


Figure 6-12 : Image SEM de la surface de l'anode 238-1 (Anode dopée à 400 ppm de sodium).

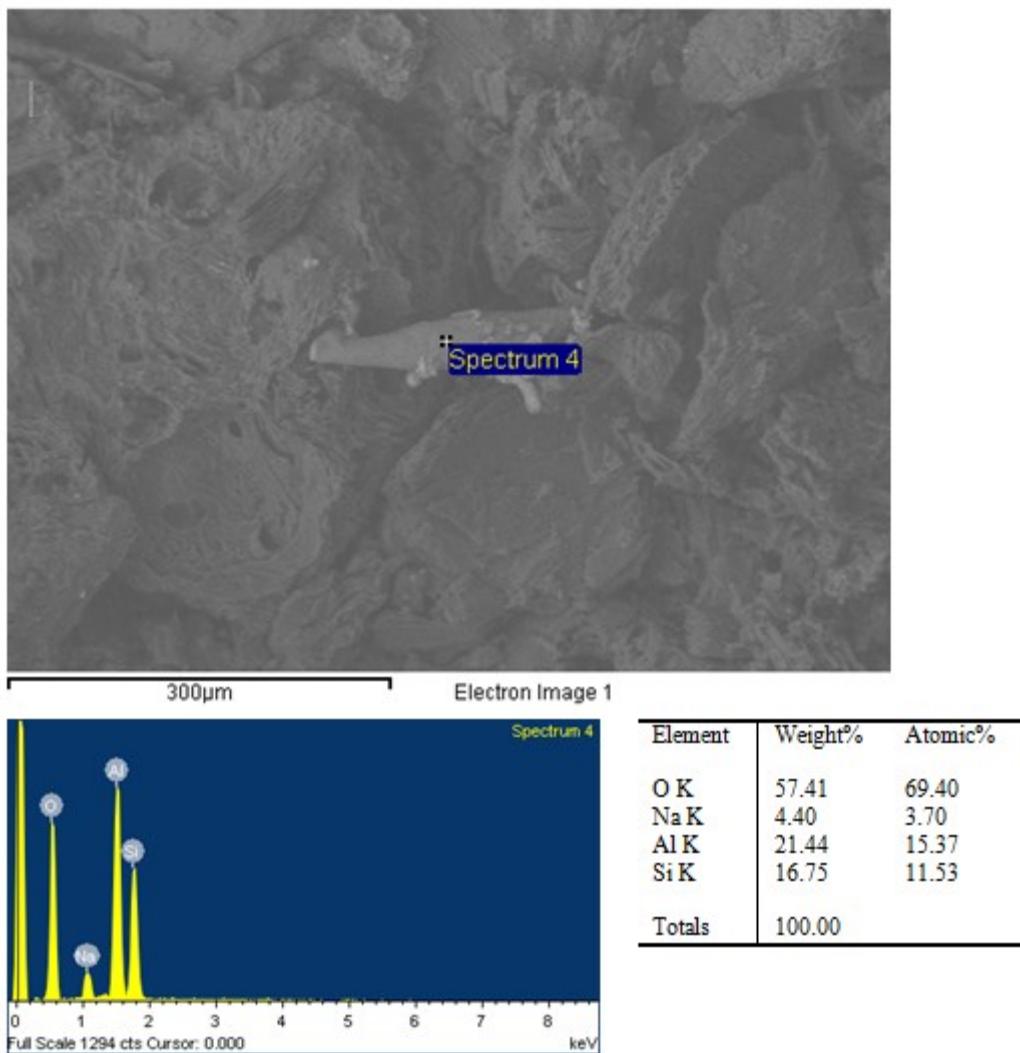


Figure 6-13 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 238-1
(Anode dopée à 400 ppm de sodium).

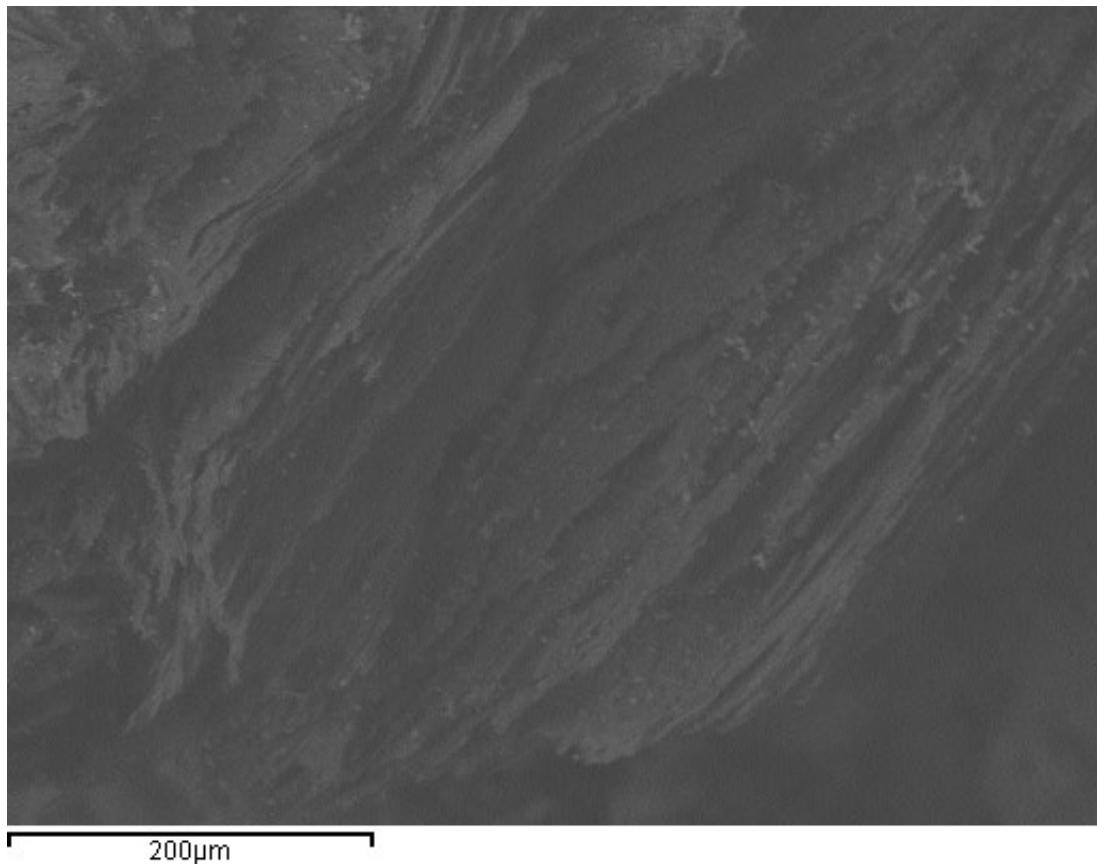


Figure 6-14 : Image SEM de la surface de l'anode 239-1 (Anode dopée à 600 ppm de sodium).

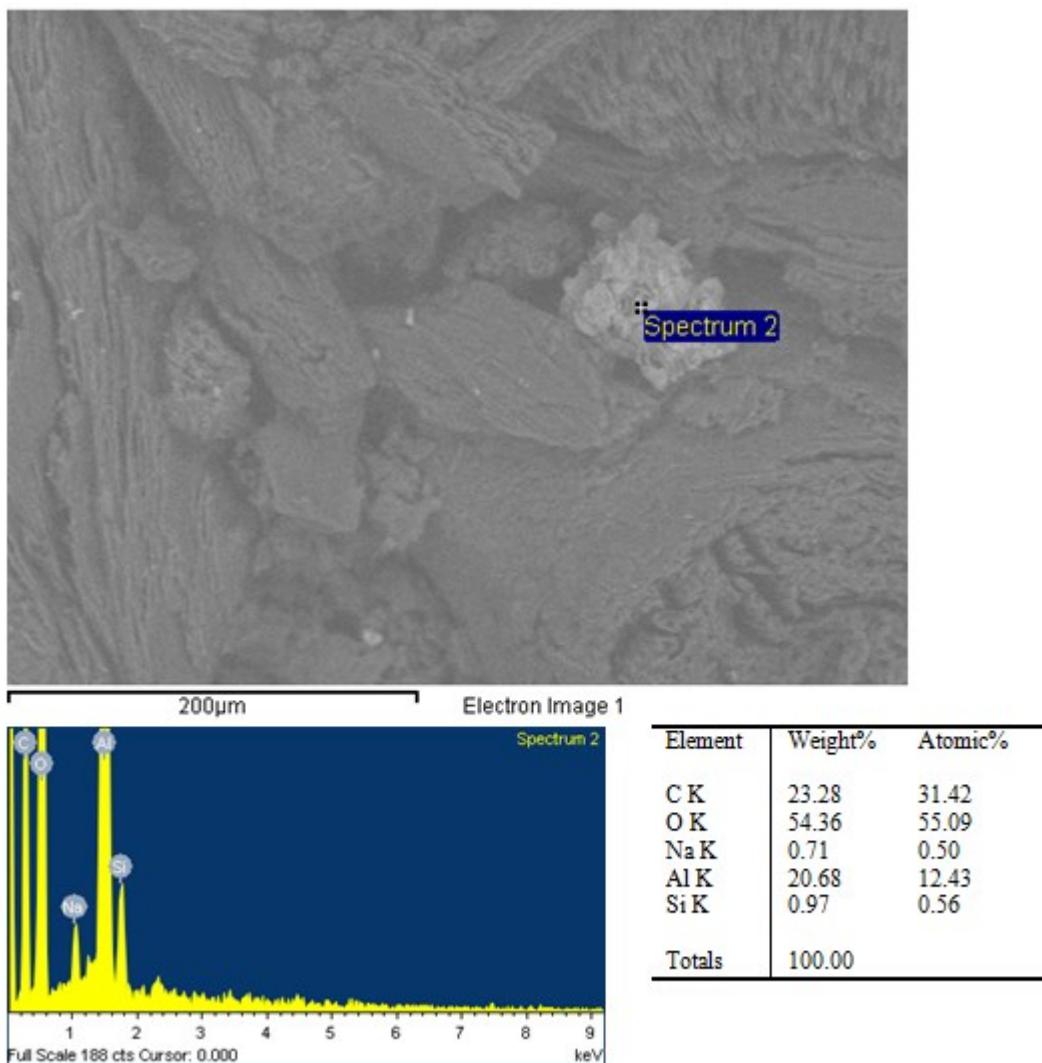


Figure 6-15 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 241-1
(Anode dopée à 800 ppm de sodium).

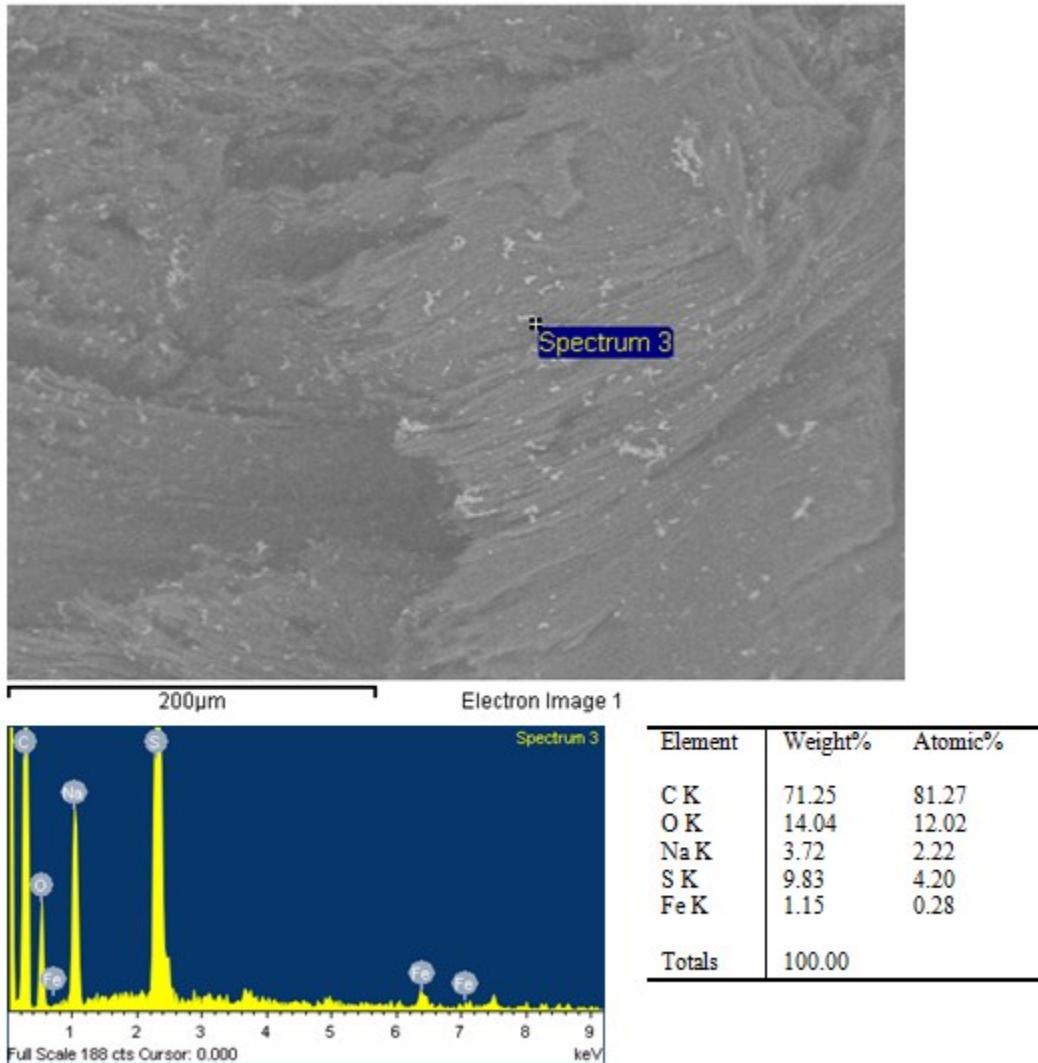


Figure 6-16 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 241-1
(Anode dopée à 800 ppm de sodium).

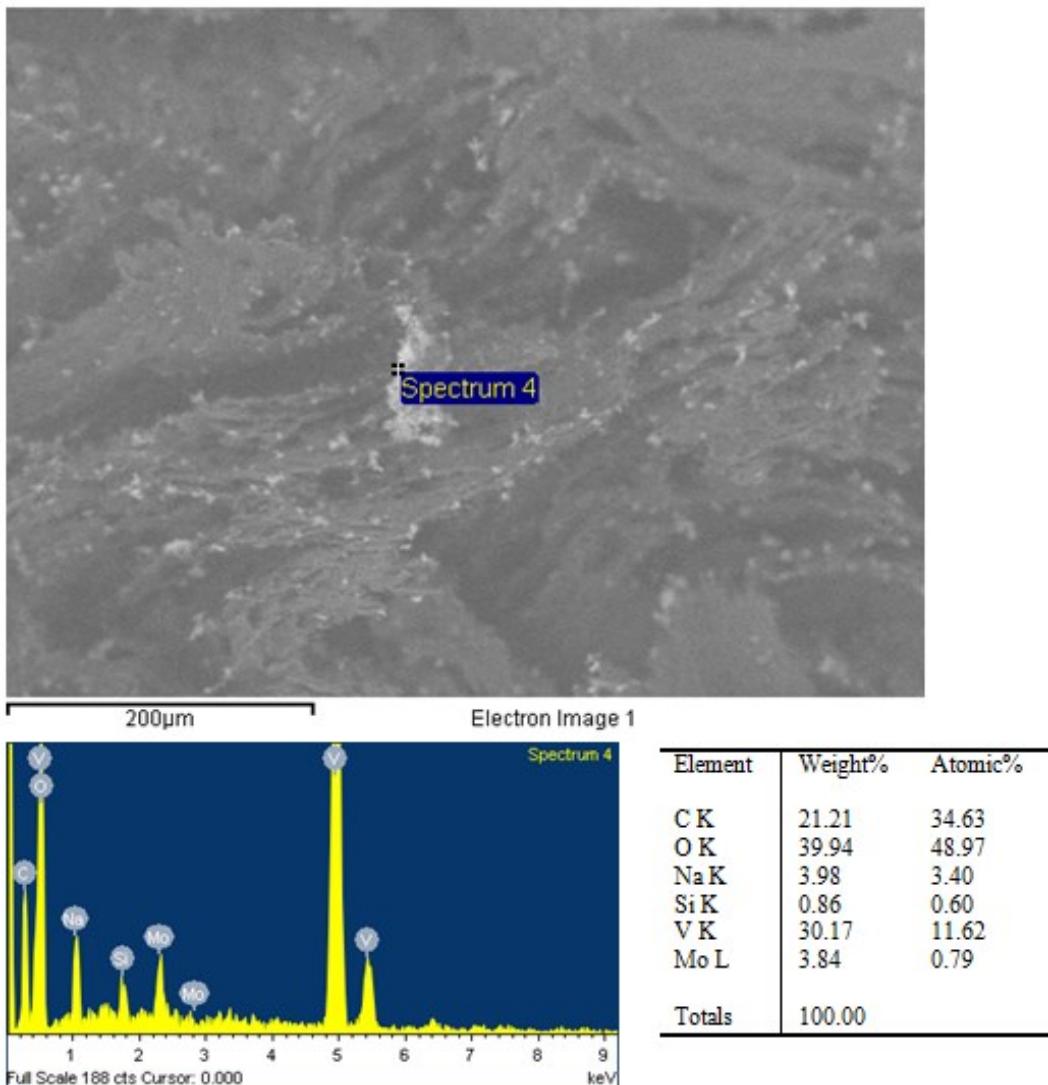


Figure 6-17 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 242-1 (Anode dopée à 1000 ppm de sodium).

6.2 RÉACTIVITÉ AU DIOXYDE DE CARBONE

6.2.1 Tests de réactivité au CO₂

Pour les tests de réactivité à l'air, les échantillons décrits au tableau 4-8 sont soumis pendant 7 heures à une atmosphère de dioxyde de carbone à 960°C. Les résultats sont exprimés à la figure 6-18.

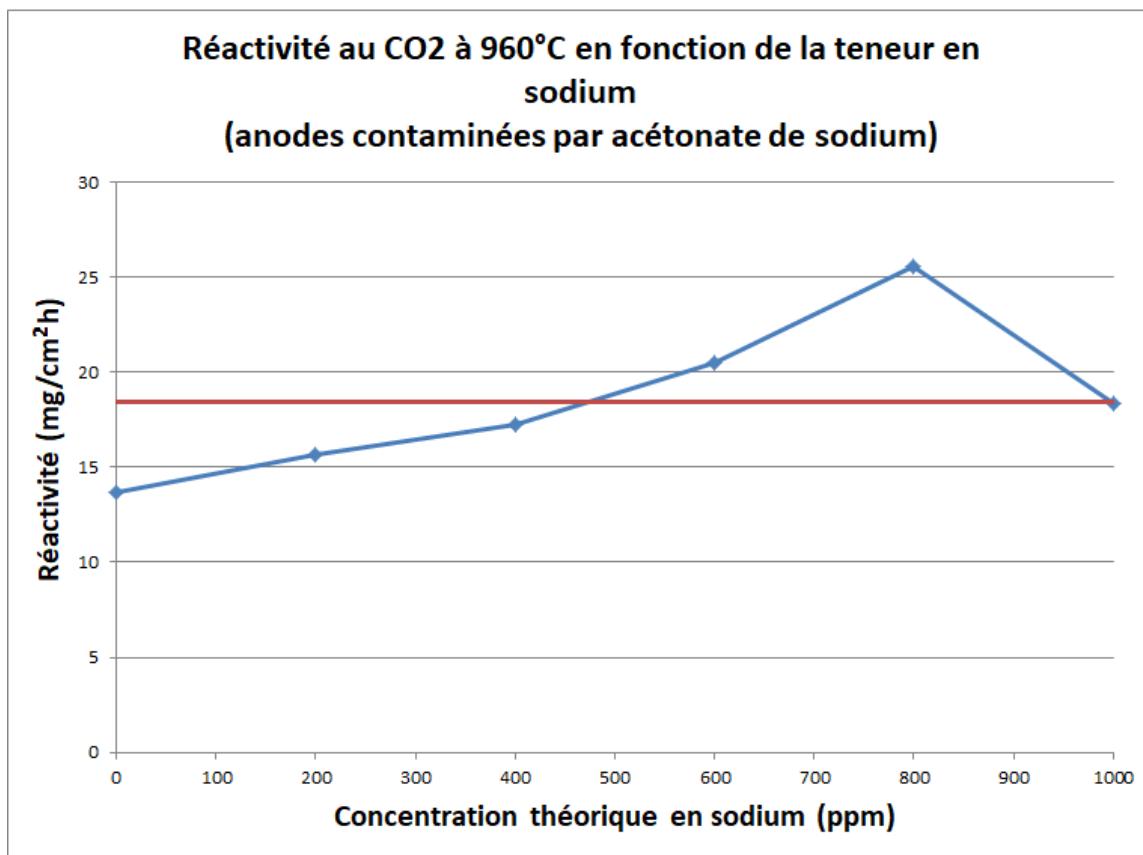


Figure 6-18 : Réactivité au CO₂ à 960°C après 7 heures en fonction de la teneur en sodium (anodes contaminées par acétonate de sodium). En rouge, la valeur obtenue pour une anode selon la recette standard sans mégot (voir tableau 4-2).

Comparativement aux tests de réaction à l'air, on remarque ici la présence d'une corrélation entre la quantité de sodium ajoutée à la recette anodique et la réactivité au CO₂. Une augmentation constante de ces deux derniers paramètres est notable, à l'exception du test à

1000 ppm de sodium, peut-être dû à une saturation de surface. En effet, un tel phénomène entraînerait une baisse de la réactivité, étant donné que plusieurs études supportent que le sodium catalyse la réactivité d'un carbone voisin. Si une trop grande quantité de sodium est en surface, un type de passivation pourrait prendre place et inhiber la réactivité.

Différentes hypothèses supportent les résultats obtenus. Tout d'abord, afin d'expliquer la différence de tendance entre les tests à l'air et ceux au CO₂, il est possible que l'espèce sodique présente soit différente des autres études mentionnées [63][98]. Tel que soutenu par Mims en 1991 [23], il est probable que le sodium soit présent sur l'échantillon sous forme de carbonate de sodium (NaCO₃), hautement plus réactif à des températures élevées dû à sa température de fusion (854°C). Le sel étant liquéfié, sa surface de contact et, par conséquent, sa réactivité sont grandement accrues à des températures telles que celle utilisée pour le CO₂, à l'instar du test de réactivité à l'air.

6.2.2 Étude du sodium restant sur l'anode suite au test de réactivité au CO₂

Les tests de microscopie SEM ont été annulés pour les échantillons ayant réagi au dioxyde de carbone dû à une trop grande production de poussière pour l'équipement de microscopie.

CHAPITRE 7

RÉDUCTION DE LA QUANTITÉ DE

SODIUM DANS LES ANODES DE

CARBONE

Étant donné l'effet aggravant du sodium en ce qui concerne la réactivité de l'anode de carbone, il est pertinent d'explorer une avenue quant au retrait de celui-ci. Afin de tester la méthode développée au chapitre 3, tous les tests de quantification suivants ont été effectués selon cette nouvelle technique.

7.1 RÉDUCTION DE LA QUANTITÉ DE SODIUM ANODIQUE PAR LAVAGE À L'EAU DISTILLÉE

7.1.1 Tests de quantification

On remarque à la figure 7-1 une tendance à la baisse en fonction du nombre de jour d'immersion du mégot. Le sodium étant hautement soluble dans l'eau distillée, une telle réponse était envisageable. La première journée d'immersion semble être la plus importante, la différence entraînée par les autres journées étant plus minime. Il faudrait par conséquent évaluer un rapport efficacité/temps afin de pouvoir cerner le temps d'immersion le plus efficace. Il y a aussi une considération à prendre par rapport à l'impact de ce trempage sur le mégot. Le sodium n'est pas la seule espèce à être touchée par une immersion dans l'eau et par conséquent des effets secondaires pourraient être observables.

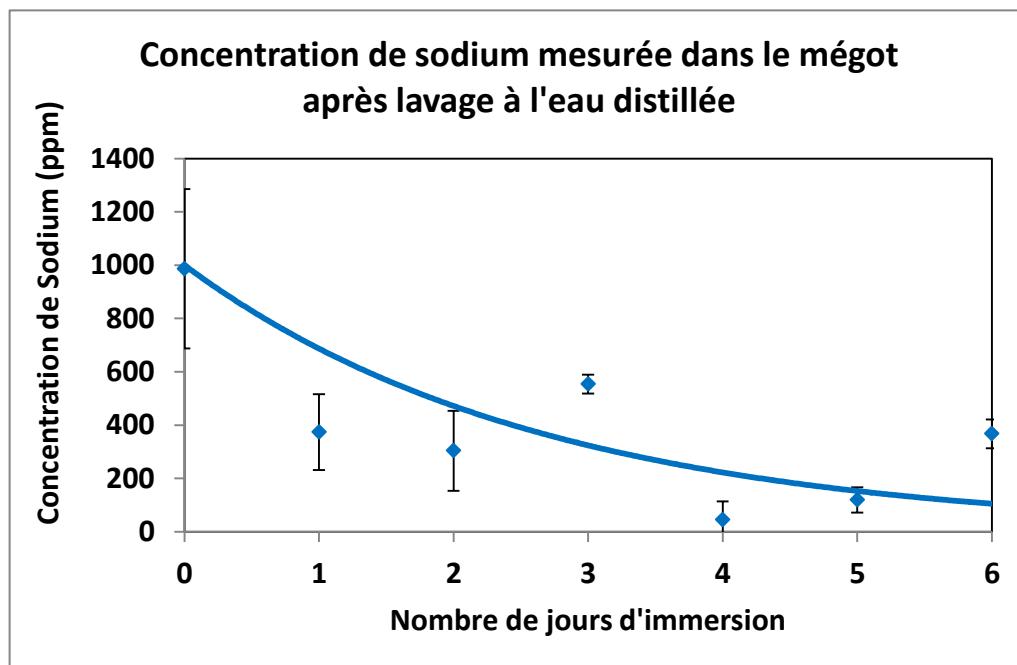


Figure 7-1 : Concentration de sodium mesurée dans le mégot après le lavage à l'eau distillée.

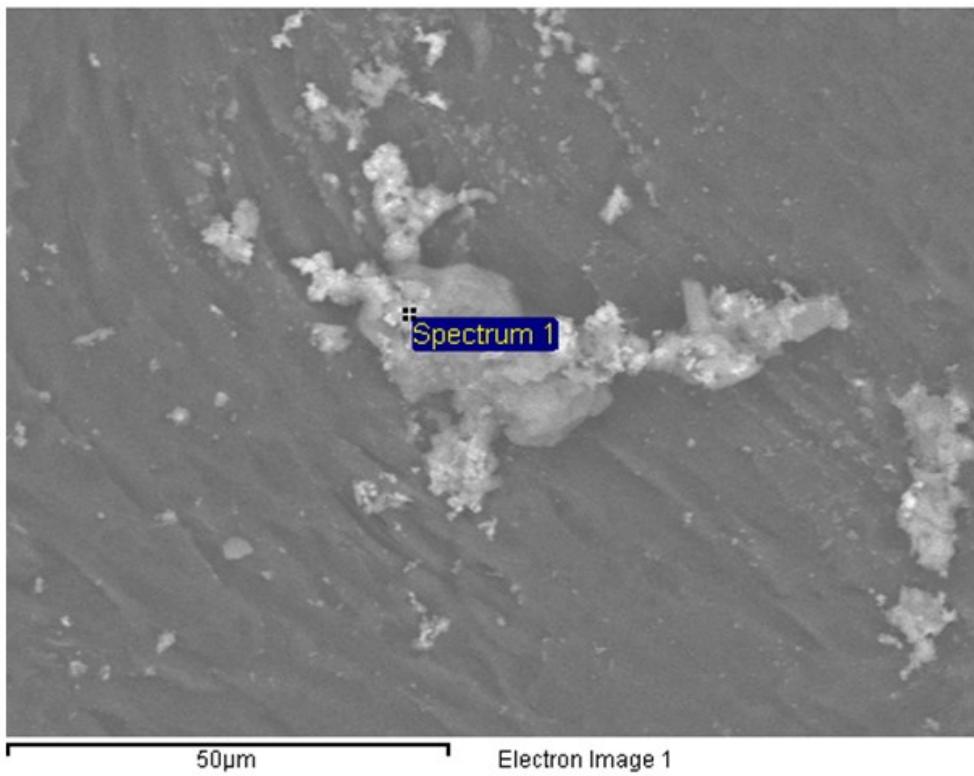
Les réactivités des anodes fabriquées avec le mégot traité à l'eau sont réduites par rapport à celles fabriquées par le mégot standard (tableau 7-1). Cette réduction est particulièrement grande quant à la réactivité au CO₂, entraînant une chute d'environ 27% de cette dernière, suggérant ainsi qu'un lavage à l'eau distillée permettrait de réduire considérablement l'effet de la réaction de Boudouard.

7.1.2 Tests de réactivité

Tableau 7-1 : Comparaison des résultats de réactivité d'anodes fabriquées avec un mégot standard et un mégot lavé à l'eau distillée pendant 6 jours.

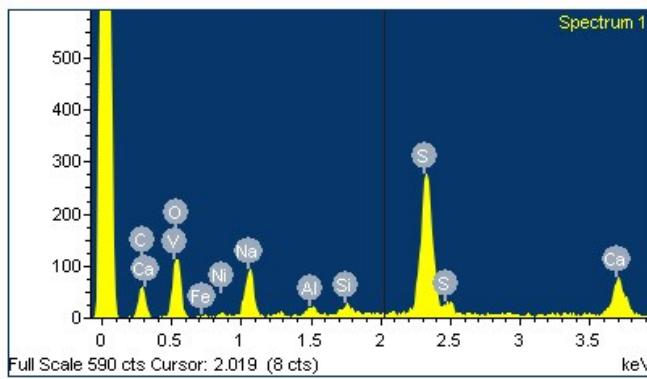
Type de mégot	Réactivité d'anode, mg/cm ² h	
	Air	CO ₂
Standard	66	18
Traité à l'eau distillée pendant 6 jours	63	13

Les figures 7-2 et 7-3 présentent l'analyse chimique effectuée sur les surfaces de deux anodes en utilisant l'EDX. D'un point de vue structurel, le principal impact d'un lavage semble être la modification de la topographie générale du carbone. La surface semble lissée par le trempage du mégot dans l'eau distillée, ce qui résulte en une structure majoritairement lamellaire. Plusieurs impuretés ont été remarquées et caractérisées, celles-ci étaient composées d'un amalgame de nombreux atomes, notamment du sodium, du soufre, du calcium, du vanadium, du fer et du nickel. Des traces de consommation du carbone étaient visibles près de certaines impuretés, telles que montrées à la figure 7-3, consistantes visuellement à du "edging", soit de la consommation des atomes voisins de l'impureté. Il est difficile de comparer le taux de consommation visuellement avec l'anode standard puisque les topographies sont si différentes.



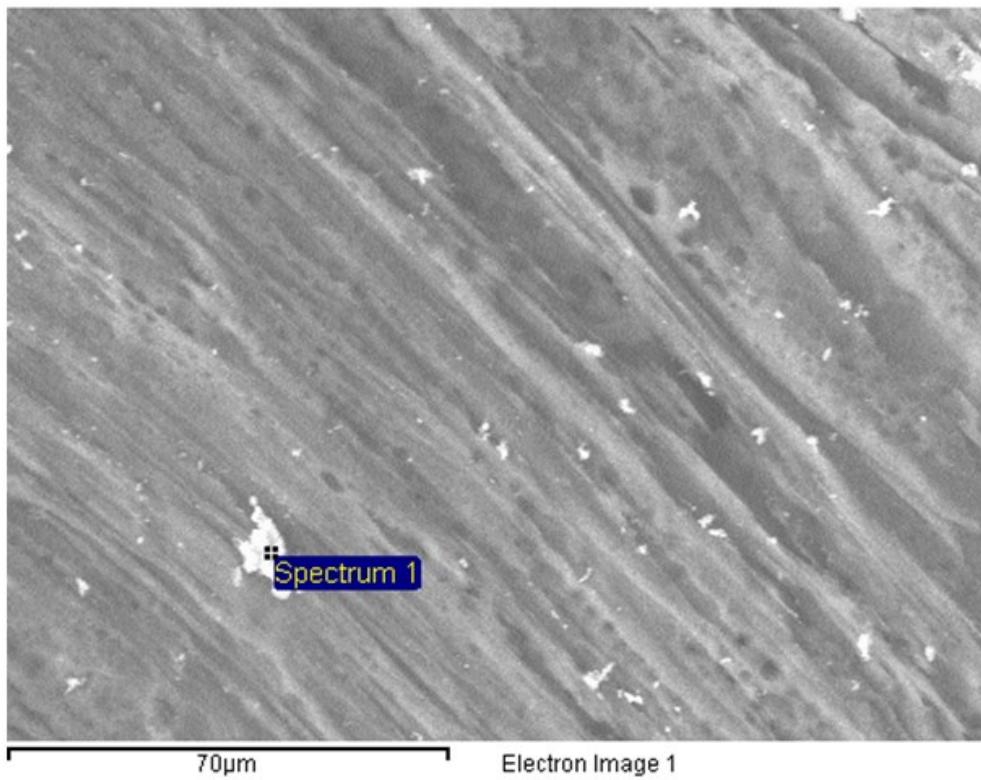
50µm

Electron Image 1



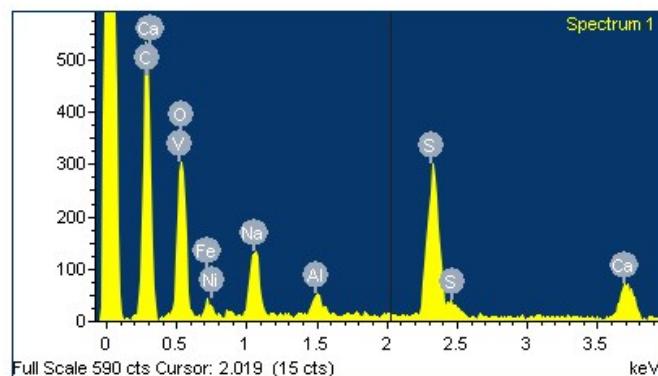
Element	Weight%	Atomic%
C K	25.32	40.90
O K	29.83	36.17
Na K	6.54	5.52
Al K	0.66	0.48
Si K	0.62	0.43
S K	11.84	7.16
Ca K	4.15	2.01
V K	4.69	1.79
Fe K	8.96	3.11
Ni K	7.39	2.44
Totals	100.00	

Figure 7-2 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 235-1 (Mégot lavé pendant 6 jours).



70µm

Electron Image 1



Element	Weight%	Atomic%
C K	48.40	61.42
O K	32.07	30.55
Na K	3.39	2.25
Al K	0.61	0.34
S K	4.88	2.32
Ca K	1.84	0.70
V K	1.00	0.30
Fe K	7.14	1.95
Ni K	0.68	0.18
Totals	100.00	

Figure 7-3 : Analyse en «backscatter» d'une impureté sur la surface de l'anode 235-1
(Mégot lavé pendant 6 jours).

CHAPITRE 8

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

À la lumière de ces recherches et de ces expérimentations, plusieurs conclusions se dessinent. Ce travail aura aussi permis de mieux comprendre la problématique et de formuler des recommandations.

8.1 CONCLUSIONS

Quant à la problématique initiale, il est clair que le sodium joue un rôle au niveau de la réactivité des anodes de carbone. Selon nos observations, ce rôle est plus évident quant à la réactivité au dioxyde de carbone, tel que présenté dans la figure 8-1. En effet, une tendance à la hausse au niveau de la réactivité a été observée pour des concentrations de sodium croissantes dans les anodes. La réactivité à l'air, quant à elle, ne semble pas posséder de corrélation directe avec les concentrations de sodium, dans la limite de nos expérimentations.

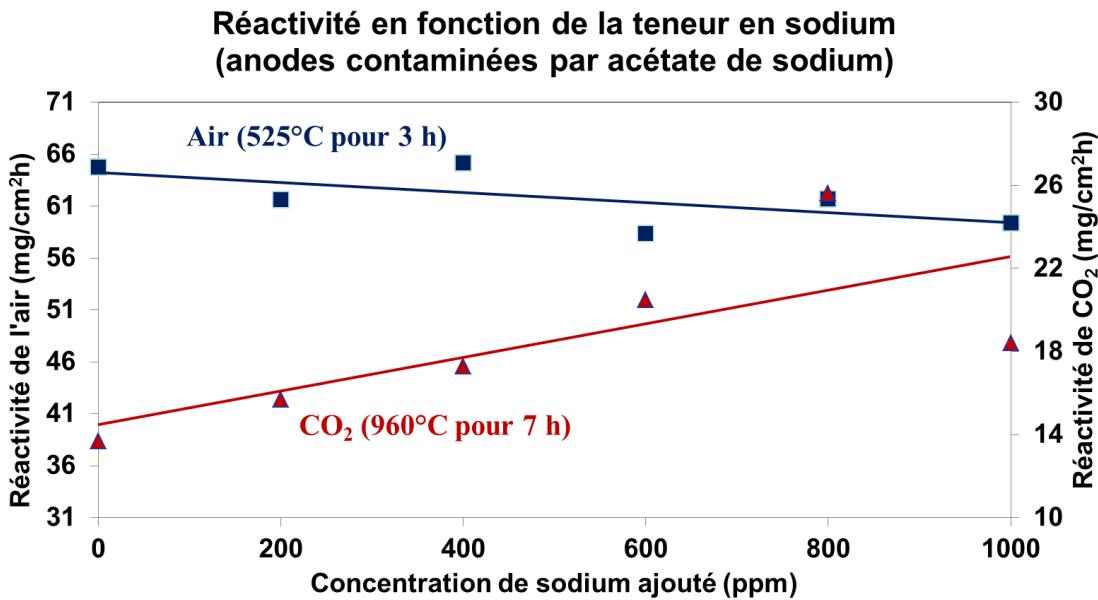


Figure 8-1 : Réactivité au CO_2 et à l'air en fonction de la teneur en sodium (anodes contaminées par acétonate de sodium).

L'utilisation de la microscopie électronique en «backscatter» aura permis d'étudier plus précisément la disposition et la composition des impuretés sur les anodes de carbone générées. Les observations sont en accord avec la littérature, soit que les impuretés contenant du sodium sont principalement localisées sur des crêtes, ce qui suggère le modèle de réaction avancé par Engvoll en 2002 [63] («*Edge recession*»).

Accessoirement, suite à l'analyse de la littérature existante sur le sujet et diverses tentatives en laboratoire, une méthode fonctionnelle de mesure de la concentration de sodium dans les anodes de carbone aura été développée conjointement avec Bureau *et al.* [125]. La proposition initiale d'utiliser une électrode de verre indicatrice de pH se sera prouvée théoriquement possible, mais pratiquement inefficace, d'où l'utilisation finale d'une électrode spécifique au sodium.

Des tests ont aussi été accomplis pour explorer les possibilités de réduire la contamination des anodes lors de l'intégration du mégot dans la recette. Un lavage à l'eau de plusieurs jours du mégot semble avoir eu un impact réduisant la réactivité au dioxyde de carbone de l'anode résultante. L'impact sur les résultats pour la réactivité à l'air était considérablement moindre.

8.2 RECOMMANDATIONS

Il est clair que plus d'études en profondeur des influences des différentes impuretés pouvant se retrouver dans les anodes de carbone permettraient de mieux comprendre l'incidence de chaque élément (sodium, vanadium, silice, etc.). La plupart des recherches se concentrent sur le sodium étant donné sa prévalence, mais il est fréquemment mentionné dans la littérature que d'autres éléments ont aussi une influence.

En ce qui concerne le sodium, nous arrivons à la conclusion que l'utilisation d'une plus grande plage de concentration pour le sodium aurait permis d'établir des tendances avec plus de facilité, notamment pour la réactivité à l'air. Il serait aussi pertinent de s'attarder plus longuement sur la détermination du meilleur composé à utiliser pour le dopage des anodes de carbone en sodium. Dans notre cas, nous avons utilisé l'acétate de sodium qui était généralement le composé recommandé dans la littérature, mais aucune étude ne semble avoir testé une large quantité de composés sources.

Quant à l'étude de la réduction à la source de l'intrant de sodium par le traitement du mégot, notre recherche n'aura qu'exploré la surface des possibilités à cet égard. Bien que les résultats par l'utilisation de l'eau suggèrent une certaine efficacité à retirer le sodium des mégots, il serait approprié d'étudier différents paramètres sur le sujet. En effet,

l'utilisation de différents solvants pourrait être explorée ainsi que de plus longs intervalles de lavage. La granulométrie du mégot traité n'a pas été abordée dans le présent ouvrage, mais celle-ci pourrait décidément avoir un impact sur l'efficacité du retrait des contaminants.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Hall, C.M., 1889. "Process of Reducing Aluminium from its Fluoride Salts by Electrolysis", *Brevet américain 400664*.
- [2] Grjotheim, K. & H. Kvande, 1993. "Introduction to Aluminum Electrolysis", *2nd edition, Aluminium-Verlag*, p. 260.
- [3] Hume, S.M., R.C. Perruchoud & W.K. Fischer, 1994. "Gas Reactivity Testing of Raw Materials and Anodes Used in the Aluminium Industry", *Journal of Metals*, pp. 27-31, February.
- [4] Kuang, Z., J. Thonstad & M. Sørlie, 1995. "Effects of Additives on the Electrolytic Consumption of Carbon Anodes in Aluminium Electrolysis", *Carbon*, vol. 33, pp. 1479-1484.
- [5] Yao, G., Z. Qiu & N.Z. Wu, 1991. "Activated Carbon Anode Including Lithium", *Carbon*, vol. 29, p. I.
- [6] Perron, A., L.I. Kiss & S. Poncsák, 2006. "An Experimental Investigation of the Motion of Single Bubbles Under a Slightly Inclined Surface", *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 32, pp. 606-622.
- [7] Hume, S.M., W.K. Fischer, R.C. Perruchoud & B.J. Welch, 1993. "A Model for Petroleum Coke Reactivity", *Light Metals 1993*, pp. 525-531.
- [8] Batista, J.d.S. & B.I. da Silveira, 2008. "Influence of the Sodium Content on the Reactivity of Carbon Anodes", *Materials Research*, vol. 11, pp. 387-390.
- [9] Bensah, Y.D. & T. Foosnaes, 2010. "Nature and Effect of Sulphur Compounds on CO₂ and Air Reactivity of Petrol Coke", *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 5, pp. 35-43.
- [10] Vogt, F., R. Toni, M. Hunt & L. Edwards, "A Preview of Anode Coke Quality in 2007", in *Light Metals - Warrendale Proceedings*, 2004, pp. 489-494.
- [11] Cannova, F.R. & B.C. Vitchus, 2004. "Controlling Calcined Petroleum Coke Quality in a Changing Oil Industry", *Australasian Aluminium Smelter Technology Conference, Yeppoon, Australia*.
- [12] Boudouard, O., 1899. *Compte-rendu à l'Académie des Sciences de Paris*, 128, 824 & 1521.
- [13] Hulse, K.L., 2007. "Anode Manufacture : Raw Materials Formulation and Processing Parameters", *R&D Carbon Ltd*.
- [14] Hume, S.M., 1993. "Influence of Raw Material Properties on the Reactivity of Carbon Anodes Used in the Electrolytic Production of Aluminium", *Aluminium-Verlag*.
- [15] Foosnaes, T. & T. Naterstad, 1986. "Understanding the Hall-Héroult Process for Production of Aluminium", *Aluminium-Verlag*, pp. 62-103.
- [16] Radenović, A., 2012. "Properties of Carbon Anode Components for Aluminium Production", *NAFTA*, vol. 63 (3-4), 2012, pp. 111-114.
- [17] Branscomb, J.A., 1966. "Carbon electrode pitch. Chapter 12, Bituminous materials: Asphalts, tars, and pitches", *Éditions A.J. Hoiberg*, vol. 3, pp. 359-384.
- [18] Turner, N.R., 1993. "Recent Trends in Binder Pitches for Reduction Anodes", *JOM*, vol. 45, pp. 39-42.

- [19] Sørlie, M. & T. Eidet, 1997. "Conference Proceeding of the 23rd Biennial Conference on Carbon", *Penn. State University, University Park PA*.
- [20] Schmidt-Hatting, W., A.A. Kooijman & R.C. Perruchoud, 1990. "Investigation of the Quality of Recycled Anode Butts", *Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, Volume 4*, pp. 251-266.
- [21] Fischer, W.K. & R.C. Perruchoud, 2013. "Interdependence Between Properties of Anode Butts and Quality of Prebaked Anodes", *Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, Volume 4*, pp. 267-270, (eds A. Tomsett and J. Johnson).
- [22] Mannweiler, U. & R.C. Perruchoud, 1994. "Test Methods for the Determination of Anode Butts Properties", *Anodes for the Aluminium Industry, R&D Carbon Ltd, Publication 1995*, pp. 193-196.
- [23] Mims, C.A., 1991. "Catalytic Gasification of Carbon: Fundamentals and Mechanism", *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. NATO ASI Series, vol 192, pp. 383-407. (eds Lahaye, J., Ehrburger, P.) Springer, Dordrecht.
- [24] McKee, D.W., 1981. "Chemistry and Physics of Carbon", *P.L. Walker, Jr. and P.A. Thrower, eds. Marcel Dekker, NY*, vol. 16.
- [25] Qader, S.A., 1985. "Natural Gas Substitutes from Coal and Oil", *Coal Science and Technology 8, L. Anderson, ed., Elsevier, Ch. 4*.
- [26] Baker, R.T.K., 1986. "Metal Catalyzed Gasification of Graphite", *Carbon and Coal Gasification by J.L. Figueirido and J.A. Moulijn, eds. Nijhoff*, pp. 231-268.
- [27] Pullen, J.R., 1984. "Catalytic Coal Gasification", *IEA Rep. ICTIS/TR26, IEA Coal Research, London*.
- [28] Kapteijn, F. & J.A. Moulijn, 1986. "Catalytic Gasification", *Carbon and Coal Gasification by J.L. Figueirido and J.A. Moulijn, eds. Nijhoff*, pp. 181-195.
- [29] Rakszawski, J.F. & W.E. Parker, 1964. "The effect of group IIIA-VIA elements and their oxides on graphite oxidation", *Carbon* vol. 2, pp. 53-63.
- [30] Heintz, E.A. & W.E. Parker, 1966. "Catalytic effect of major impurities on graphite oxidation", *Carbon*, vol. 4, pp. 473-482.
- [31] McKee, D.W., 1985. "Rare earth oxides as carbon oxidation catalysts *Carbon*", vol. 23, pp. 707-713.
- [32] Baker, R.T.K., C.R.F. Lund & J.J. Chludzinski Jr, 1984. "Catalytic gasification of graphite by barium in steam, carbon dioxide, oxygen, and hydrogen", *J. Catal.*, vol. 87, pp. 255-264.
- [33] Tamai, Y., H. Watanabe & A. Tomita, 1977. "Catalytic gasification of carbon with steam, carbon dioxide and hydrogen", *Carbon*, vol. 15, pp. 103-106.
- [34] Walker, P.L.J., M. Shelef & R.A. Anderson, 1968. "Catalysis of Carbon Gasification", *Chemistry and Physics of Carbon (4). Marcel Dekker, New York.*, vol. 4, pp. 287-383.
- [35] Perruchoud, R.C., M.W. Meier & W.K. Fischer, 2004. "Survey on Worldwide Prebaked Anode Quality", *Light Metals*, pp. 573-578.
- [36] Lefrou, C., P. Fabry & J.-C. Poignet, 2009. "L'électrochimie : fondamentaux avec exercices corrigés", *EDP sciences, Les Ulis (France)*, p. 352.
- [37] Verchier, Y. & F. Lemaître, 2006. "De l'oxydoréduction à l'électrochimie", *Éditions Ellipses, Paris.*, p. 328.
- [38] Ouellet, S., 2009. "Corrosion et protection du nickel en milieux aqueux faiblement alcalins", *Département de chimie, Faculté des sciences et de génie, Université Laval, Québec. Mémoire de maîtrise*.

- [39] Skoog, D.A., D.M. West & F.J. Holler, 1997. "Chimie analytique", 7e édition. De Boeck University, Bruxelles, p. 870.
- [40] Miomandre, F., S. Sadki, P. Audebert & R. Méallat-Renault, 2005. "Électrochimie : des concepts aux applications : cours, travaux pratiques et problèmes corrigés", Éditions Dunod, Paris., p. 418.
- [41] Debye, P. & E. Hückel, 1923. "De la théorie des électrolytes. i. abaissement du point de congélation et phénomènes associés", *Physikalische Zeitschrift*, vol. 24, pp. 185-206.
- [42] Barnes, J.D., R.C. Denney, J. Mendham & M.J.K. Thomas, 2005. "Analyse chimique quantitative de Vogel", 1ère édition. Éditions De Boeck, Bruxelles, 889 pages.
- [43] Zlotowski, I. & I.M. Kolthoff, 1942. "The Validity of the Ilkovic Equation in the Polarographic Analysis of Alkali Metals and the Characteristics of the Alkali Waves in Various Media", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 64, pp. 1297-1301.
- [44] Bold, A.M., R.J. Hurst & R.R. McSwiney, 1965. "Automated Estimation of Sodium, Potassium, and Calcium Using the Eppendorf Flame Photometer", *Journal of clinical pathology*, vol. 18, pp. 240-243.
- [45] Sobel, A.E., G. Kraus & B. Kramer, 1941. "The Determination of Sodium in the Presence of Phosphates", *Journal of Biological Chemistry*, vol. 140, pp. 501-508.
- [46] Njoku, P.C. & C.C. Ohia, 2007. "Spectrophometric Estimation Studies of Mineral Nutrient in Three Cocoyam Cultivars", *Pakistan Journal of Nutrition*, vol. 6, pp. 616-619.
- [47] Haber, F. & Z. Klemensiewicz, 1909. "Über elektrische Phasengrenzkräfte. Zeitschrift für Physikalisch Chemie", Leipzig. (Vorgetragen in der Sitzung der Karlsruher chemischen am).
- [48] Hughes, W.S., 1922. "The Potential Difference Between Glass and Electrolytes in Contact with the Glass", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 44, pp. 2860-2867.
- [49] Quittner, F., 1928. "Einwanderung von Ionen aus wäßriger Lösung in Glas", Wien, I. Physikalisches Institut der Universität. Annalen der Physik.
- [50] Lengyel, B. & E. Blum, 1934. "The Behaviour of the Glass Electrode in Connection with its Chemical Composition", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 30, pp. 461-471.
- [51] Nikolskii, B.P., 1937. "Theory of the glass electrode I: Theoretical", *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)*, vol. 10, pp. 495-503.
- [52] Nikolskii, B.P. & T.A. Tolmacheva, 1937. "Theory of the glass electrode III: Transfer from the hydrogen electrode function into the sodium function", *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)*, vol. 10, pp. 513-523.
- [53] Шульц, М.М., 1953. "Исследование натриевой функции стеклянных электродов", Учёные записки ЛГУ № 169. Серия химических наук № 13, pp. 80-156.
- [54] Eisenman, G., D.O. Rudin & J.U. Casby, 1957. "Glass Electrode for Measuring Sodium Ion", *Science*, vol. 126, pp. 831-834.
- [55] Eisenman, G., "Glass Electrode for Measuring Sodium Ion", ed: Google Patents, 1958.
- [56] Omega Engineering, I., 1996. "PHH-25, PHH-25, PHH-25P, PHH-931 and PHH-26 PH Meters", *Manuel de l'utilisateur*, 41 pages.
- [57] Skoog, D.A., D.M. West & F.J. Holler, 2012. "Fundamentals of analytical chemistry", 8e édition. De Boeck University, Bruxelles.
- [58] Barillon, E., 1971. "Influence of the quality of pitch on the characteristics of anodes for the electrolytic production of aluminium", *Light Metals*, p. 351.
- [59] Barillon, E., 1974. "Effect of anode texture on consumption", *Light Metals*, p. 1023.

- [60] Øye, H.A., 1991. "Control of Anode Consumption During Aluminium Electrolysis", *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, pp. 573-593.
- [61] Marsh, H., 1989. "Introduction to Carbon Science", *Butterworths, London*, p. 321.
- [62] Wood, B.J. & K.M. Sancier, 1984. "The Mechanism of the Catalytic Gasification of Coal Char: a Critical Review", *Catalysis Reviews Science and Engineering*, vol. 26, pp. 233-279.
- [63] Engvoll, M.A., 2002. "Reactivity of Anode Raw Materials and Anodes for Production of Aluminium", *Norges Teknisk Naturvitenskapelige Universitet, Norway. Thèse de doctorat*.
- [64] Kapteijn, F., G. Abbel & J.A. Moulijn, 1984. "CO₂ Gasification of Carbon Catalysed by Alkali Metals: Reactivity and Mechanism", *Fuel*, vol. 63, pp. 1036-1042.
- [65] Kapteijn, F., O. Peer & J.A. Moulijn, 1986. "Kinetics of the Alkali Carbonate Catalysed Gasification of Carbon: 1. CO₂ Gasification", *Fuel*, vol. 65, pp. 1371-1376.
- [66] Meijer, R., M. Weeda, F. Kapteijn & J.A. Moulijn, 1991. "Catalyst Loss and Retention During Alkali-Catalysed Carbon Gasification in CO₂", *Carbon*, vol. 29, pp. 929-941.
- [67] Lahaye, J. & P. Ehrburger, 1991. "Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity", *Applied Sciences*, vol. 192, p. 622.
- [68] Lahaye, J., J. Dentzer, P. Soulard & P. Ehrburger, 1991. "Carbon Gasification : the Active Site Concept", *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, pp. 143-162.
- [69] Hüttinger, K.J., 1991. "Active Sites and Carbon Gasification Kinetics : Theoretical Treatment and Experimental Results", *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. NATO ASI Series, vol 192, pp. 163-174. (eds Lahaye, J., Ehrburger, P.) Springer, Dordrecht.
- [70] McEnaney, B., 1991. "Active Sites in Relation to Gasification of Coal Chars", *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. NATO ASI Series, vol 192, pp. 175-204. (eds Lahaye, J., Ehrburger, P.) Springer, Dordrecht.
- [71] Kapteijn, F., R. Meijer, B. van Eck & J.A. Moulijn, 1991. "Active Sites in Carbon Gasification with CO₂ Transient Kinetic Experiments", *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. NATO ASI Series, vol 192, pp. 221-234. (eds Lahaye, J., Ehrburger, P.) Springer, Dordrecht.
- [72] Radovic, L.R., A.A. Lizzio & H. Jiang, 1991. "Reactive Surface Area : An Old But New Concept in Carbon", *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. NATO ASI Series, vol 192, pp. 235-256. (eds Lahaye, J., Ehrburger, P.) Springer, Dordrecht.
- [73] Hoang, Y. & B. Vitchus, 1995. "Laboratory Studies on the Impact of Vanadium and Sodium on the Air Reactivity of Coke and Anodes", *Australasian Aluminium Smelter Technology Workshop*, pp. 430-446.
- [74] Belitkus, D.L., H.A. Simon & E.F. Bart, 1999. "A Review and Assessment of Effects of Sodium in Hall-Heroult Cell Anodes", *Light Metals*, pp. 517-522.
- [75] Walker, P.L.J., F.J. Rusinko & L.G. Austin, 1959. "Gas Reactions of Carbon", *Advances in Catalysis*, p. 133.
- [76] Hussain, K., 1994. "The influence of pitch quality on anode carbon gasification", Loughborough University. Thesis.
- [77] Perruchoud, R.C., M.W. Meier & W.K. Fischer, 1996. "Bath Impregnation of Carbon Anodes", *Light Metals*, pp. 543-549.
- [78] Sadler, B.A. & C. Salisbury, 1994. "Impact of Recycled Anode Waste Materials on Anode Quality", *Light Metals*, pp. 609-614.

- [79] Walker, P.L.J.M., S., T. Hanzawa, T. Muira & I.M.K. Ismail, 1983. "Catalysis of Coal-Derived Cokes and Chars", *Fuel*, 62(2), pp. 140-149.
- [80] Jentoftsen, T.E., H. Linga, I. Holden, B.E. Aga, V.G. Christensen & F. Hoff, 2009. "Correlation Between Anode Properties and Cell Performance", *Light Metals*, pp. 301-304.
- [81] Rolle, J.G. & Y.K. Hoang, 1995. "Studies of Vanadium and Sodium on the Air Reactivity of Coke and Anodes", *Light Metals*, pp. 741-745.
- [82] Houston, G.J. & H.A. Øye, 1985. "Consumption of Anode Carbon During Aluminium Electrolysis I, II.", *Aluminium*, vol. 61, pp. 251, 346.
- [83] Kinoshita, K., 1988. "Carbon: electrochemical and physicochemical properties", *Carbon. John Wiley, New York*.
- [84] Khaji, K. & M. Al Qassemi, 2015. "Factors Influencing Baked Anode Properties", *Light Metals*, pp. 1135-1140.
- [85] Vitchus, B. & F. Cannova, 2002. "Practical Air Reactivity Impacts on Anode Performance", *Light Metals*, pp. 553-559.
- [86] Suriyaphraphadilok, U., P. Halleck, A. Grader & J.M. Andresen, 2005. "Physical, Chemical and X-Ray Computed Tomography Characterization of Anode Butt Cores", *Light Metals*, pp. 617-621.
- [87] Bonnetain, L., 1991. "Forty Years Ago, LA COMBUSTION DU CARBONE", *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. NATO ASI Series, vol 192, pp. 131-142. (eds Lahaye, J., Ehrburger, P.) Springer, Dordrecht.
- [88] McKee, D.W. & D. Chatterji, 1975. "The Catalytic Behavior of Alkali Metal Carbonates and Oxides in Graphite Oxidation Reactions", *Carbon*, vol. 13, pp. 381-390.
- [89] Holstein, W.L. & M. Boudart, 1983. "Transition Metal and Metal Oxide Catalysed Gasification of Carbon by Oxygen, Water, and Carbon Dioxide", *Fuel*, vol. 62, pp. 162-165.
- [90] Kapteijn, F. & J.A. Moulijn, 1983. "Kinetics of the Potassium Carbonate-Catalysed CO₂ Gasification of Activated Carbon", *Fuel*, vol. 62, pp. 221-225.
- [91] Hüttinger, K.J. & R. Minges, 1986. "The Influence of the Catalyst Precursor Anion in Catalysis of Water Vapour Gasification of Carbon by Potassium: 2. Catalytic Activity as Influenced by Activation and Deactivation Reactions", *Fuel*, vol. 65, pp. 1122-1128.
- [92] Müftüoglu, T., J. Thonstad & H.A. Øye, 1986. "A Laboratory Study of the Anode Carbon Consumption During Aluminium Electrolysis", *Light Metals*, Warrendale, PA, (USA), pp. 557-562.
- [93] Fox, D.A. & A.H. White, 1931. "Effect of Sodium Carbonate upon Gasification of Carbon and Production of Producer Gas", *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 23, pp. 259-266.
- [94] Neumann, B., C. Kroger & E. Fingas, 1931. "Die Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff mit aktivierenden Zusätzen", *Z. Anorg. Chem.*, vol. 197, p. 321.
- [95] McKee, D.W. & D. Chatterji, 1978. "The Catalyzed Reaction of Graphite with Water Vapor", *Carbon*, vol. 16, pp. 53-57.
- [96] Müftüoglu, T. & H.A. Øye, 2013. "Reactivity and Electrolytic Consumption of Anode Carbon With Various Additives", *Essential Readings in Light Metals, Volume 4*, pp. 667-672, (eds A. Tomsett and J. Johnson).
- [97] Turner, N.R., 1986. *Proc. 4th International Carbon Conference (Carbon '86)*, Baden-Baden, FRG, p. 594.
- [98] Engvoll, M.A., M. Sorlie & H.A. Øye, 2001. "Influence of Bath Contaminations on Anode Reactivity", *Light Metals*, pp. 661-667.

- [99] McKee, D.W., 1981. "In Chemistry and Physics of Carbon Vol. 16", *Book by P.L. Walker and P.A. Thrower. Marcel Dekker, New York, USA.*
- [100] Chevarin, F., L. Lemieux, D. Ziegler, M. Fafard & H. Alamdari, 2015. "Air and CO₂ Reactivity of Carbon Anode and its Constituents: an Attempt to Understand Dusting Phenomenon", *Light Metals*, pp. 1147-1152.
- [101] Chevarin, F., L. Lemieux, D. Picard, D. Ziegler, M. Fafard & H. Alamdari, 2015. "Characterization of Carbon Anode Constituents Under CO₂ Gasification: A Try to Understand the Dusting Phenomenon", *Fuel*, vol. 156, pp. 198-210.
- [102] Kapteijn, F., H. Porre & J.A. Moulijn, 1986. "CO₂ Gasification of Activated Carbon Catalyzed by Earth Alkaline Elements", *AIChE journal*, vol. 32, pp. 691-695.
- [103] Mims, C.A. & J.K. Pabst, 1983. "Role of Surface Salt Complexes in Alkali-Catalysed Carbon Gasification", *Fuel*, vol. 62, pp. 176-179.
- [104] Freriks, I.L.C., H.M.H. van Wechem, J.C.M. Stuiver & R. Bouwman, 1981. "Potassium-Catalysed Gasification of Carbon with Steam: a Temperature-Programmed Desorption and Fourier Transform Infrared Study", *Fuel*, vol. 60, pp. 463-470.
- [105] Mims, C.A., K.D. Rose, M.T. Melchior & J.K. Pabst, 1982. "Characterization of Catalyzed Carbon Surfaces by Derivatization: Solid-State NMR", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, pp. 6886-6887.
- [106] Tromp, P.J.J. & E.H.P. Cordfunke, 1984. "A Thermochemical Study of the Reactive Intermediate in the Alkali-Catalyzed Carbon Gasification. II. Alkali Metal Vapour Pressures", *Thermochimica acta*, vol. 81, pp. 113-123.
- [107] Yokoyama, S., K. Tanaka, I. Toyoshima, K. Mihiyara, K. Yoshida & J. Tashiro, 1980. "X-rayphotoelectron spectroscopic study of the surface of carbon doped withpotassium carbonate", *J. Chemistry Letters*, pp. 599-602.
- [108] Moulijn, J.A. & F. Kapteijn, 2000. "In Science of Carbon Materials, by H. Marsh & F. Rodriguez-Reinoso", *University of Alicante, Spain.*, p. 379.
- [109] Lang, R.J., 1986. "Anion Effects in Alkali-Catalysed Steam Gasification", *Fuel*, vol. 65, pp. 1324-1329.
- [110] Franca, G., C. Mesquita, L. Edwards & F. Vogt, 2003 "Anode Quality Improvements at the Valesul Smelter", *Light Metals - Warrendale Proceedings*, pp. 535-540.
- [111] Hume, S.M., W.K. Fischer, R.C. Perruchoud, J.B. Metson & R.T.K. Baker, 1993. "Influence of Petroleum Coke Sulfur Content on the Sodium Sensitivity of Carbon anodes", *Light Metals*, pp. 535-541.
- [112] Edwards, L., N. Backhouse, H. Darmstadt & M.-J. Dion, 2012. "Evolution of Anode Grade Coke Quality", *Light Metals*, pp. 1207-1212.
- [113] Jha, G., F. Cannova & B.A. Sadler, 2012. "Increasing Coke Impurities - Is this Really a Problem for Metal Quality?", *Light Metals*, pp. 1303-1306.
- [114] Otto, K., L. Bartosiewicz & M. Shelef, 1979. "Catalytic steam gasification of graphite: Effects of calcium, strontium, and barium with and without sulfur", *Carbon*, vol. 17, pp. 351-357.
- [115] Uemura, K., Y. Mori & T. Haibara, 2001. "Cleaning Technology of Silicon Wafers", *Nippon Steel Technical Report*, vol. 83, pp. 61-68.
- [116] Watanabe, R., T. Itoh & K. Kitagawa, 2007. "Effect of Acid Treatment on Removing Sodium Ions from Sodium Cobalt Oxide Thermoelectric Materials", *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2007*.
- [117] Beck, S.E., E.A. Robertson, M.A. George, D.A. Bohling, D.A. Moniot, J.L. Waskiewicz & K.M. Young, 1998. "A Vapor Phase Clean to Remove Sodium Using 1, 1, 1, 5, 5-

- Hexafluoro-2, 4-pentanedione", *Electrochemical and solid-state letters*, vol. 1, pp. 235-237.
- [118] Bates, R.G., 1973. "Determination of pH", 2e ed. New York, p.365, USA: Wiley.
 - [119] Planck, M., 1890. "Ueber die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Electrolyte", *Annalen der Physik*, vol. 276, pp. 561-576.
 - [120] Planck, M., 1890. "Ueber die erregung von electricität und wärme in electrolyten", *Annalen der Physik*, vol. 275, pp. 161-186.
 - [121] Henderson, P., 1907. "The thermodynamics of liquid cells", *Z. physik. Chem*, vol. 59, pp. 118-127.
 - [122] Henderson, P., 1908. *Z. physik. Chem*, vol. 63, p. 325.
 - [123] Kielland, J., 1937. "Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 59, pp. 1675-1678.
 - [124] Thermo-Scientific, 2008. "ROSS® Sodium Ion Selective Electrode User Guide".
 - [125] Bureau, J., D. Kocaebe, D. Bhattacharyay, Y. Kocaebe & B. Morais, 2016. "Quantification of Sodium Present in Dry Aggregate and Anodes", *Light Metals*, pp. 877-881.
 - [126] Yang, S., F. Yang, L. Wu, M. Li, X. Hu, Z. Wang, Z. Shi & B. Gao, 2012. "Aluminum Electrolysis Anti-Oxidation Coating Carbon Anode", *Light Metals*, pp. 1307-1309.
 - [127] Rørvik, S., L.P. Lossius, A.P. Ratvik & H. Linga, 2010. "Characterization of Surface Topography on Carboxy Reactivity Residue", *Light Metals*, pp. 1031-1035.

ANNEXE A : MESURES DES CAROTTES ÉCHANTILLONS AVANT CUISSON

Tableau A-1 : Mesures des carottes échantillons crues 234.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)	Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)						
234 - 1	Anode standard	49,62	49,62	129,63	0,362	0,344	394,4	0,250	1,577	1932,589	7136						
		49,58	49,62	129,13	0,379	0,356											
		49,61	49,64	129,12	0,365	0,388											
		49,63	49,62	129,43	0,378	0,382											
		49,6175		129,3275	0,36925												
		49,60	49,69	129,68	0,440	0,413	397,42	0,251	1,584	1934,634	7719						
		49,72	49,60	129,52	0,419	0,397											
		49,59	49,59	129,49	0,390	0,389											
		49,64	49,72	129,77	0,360	0,384											
		49,64375		129,615	0,399												
234 - 3	Anode standard	49,54	49,56	129,71	0,461	0,426	396,22	0,250	1,585	1930,934	7970						
		49,60	49,56	129,27	0,422	0,402											
		49,55	49,70	129,26	0,397	0,400											
		49,64	49,62	129,50	0,387	0,407											
		49,59625		129,435	0,41275												
234 - 4	Anode standard	49,58	49,64	129,61	0,434	0,379	396,34	0,251	1,581	1933,270	7687						
		49,72	49,58	129,51	0,393	0,386											
		49,65	49,59	129,38	0,373	0,416											
		49,65	49,60	129,99	0,365	0,435											
		49,62625		129,6225	0,397625												
										1,582	<Moyennes>						
										7628,092							

Tableau A-2 : Mesures des carottes échantillons crues 235.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)	Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)			
235 - 1	Mégot lavé pendant 6 jours dans l'eau	49,57	49,52	129,73	0,444	0,379	394,05	0,251	1,573	1931,128	7679			
		49,58	49,66	129,55	0,393	0,390								
		49,62	49,62	129,47	0,361	0,417								
		49,65	49,57	129,89	0,363	0,434								
		49,59875		129,66	0,397625									
235 - 2		49,67	49,61	129,66	0,439	0,469	396,86	0,251	1,582	1934,049	8708			
		49,72	49,63	129,74	0,445	0,459								
		49,58	49,61	129,56	0,458	0,464								
		49,69	49,58	129,55	0,449	0,419								
		49,63625		129,6275	0,45025									
235 - 3		49,60	49,71	129,90	0,410	0,414	397,42	0,251	1,580	1937,850	7873			
		49,62	49,69	129,51	0,403	0,415								
		49,63	49,62	129,59	0,389	0,418								
		49,85	49,76	129,77	0,390	0,411								
		49,685		129,6925	0,40625									
235 - 4	Mégot lavé pendant 6 jours dans l'eau	49,66	49,73	129,91	0,366	0,400	395,02	0,251	1,571	1936,973	7569			
		49,61	49,68	129,69	0,387	0,372								
		49,66	49,66	129,75	0,427	0,377								
		49,72	49,67	129,70	0,411	0,386								
		49,67375		129,7625	0,39075									
											1,577 <Moyennes> 7956,986			

Tableau A-3 : Mesures des carottes échantillons crues 236.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)	Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)	
236 - 1	Anode sans mégot (Considéré 0 ppm sodium)	-	-	-	-	-	Carotte échantillon fracturée durant la manutention.	393,87	0,250	1,575	1927,042	
		-	-	-	-	-						
		-	-	-	-	-						
		-	-	-	-	-						
		-	-	-	-	-						
236 - 2		49,56	49,67	130,03	0,528	0,471	393,68	0,250	1,576	1927,528	9144	
		49,57	49,69	129,59	0,497	0,458						
		49,58	49,61	129,51	0,436	0,461						
		49,28	49,41	129,66	0,437	0,466						
		49,54625		129,6975	0,46925							
236 - 3		49,47	49,72	130,00	0,520	0,480	393,92	0,251	1,572	1929,474	8905	
		49,68	49,69	129,47	0,495	0,479						
		49,64	49,28	129,26	0,453	0,473						
		49,48	49,46	129,45	0,442	0,453						
		49,5525		129,545	0,474375							
236 - 4		49,61	49,54	129,90	0,483	0,461		1,574	<Moyennes>	9030,294		
		49,54	49,58	129,74	0,473	0,473						
		49,57	49,57	129,78	0,431	0,468						
		49,54	49,67	129,81	0,427	0,476						
		49,5775		129,8075	0,4615							

Tableau A-4 : Mesures des carottes échantillons crues 237.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)	Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)						
237 - 1	Anode dopée 200 ppm sodium	49,53	49,51	129,62	0,396	0,355	391,16	0,250	1,565	1928,696	7095						
		49,57	49,57	129,26	0,376	0,356											
		49,60	49,63	129,44	0,341	0,376											
		49,58	49,55	129,72	0,349	0,394											
		49,5675		129,51	0,367875												
		49,47	49,77	129,40	0,414	0,440	393,61	0,250	1,574	1928,793	7961						
		49,56	49,65	129,83	0,421	0,407											
		49,56	49,36	129,83	0,420	0,388											
		49,62	49,56	129,22	0,436	0,376											
		49,56875		129,57	0,41275												
237 - 3		49,60	49,42	129,69	0,435	0,437	393,9	0,250	1,573	1928,696	8231						
		49,59	49,53	130,03	0,445	0,415											
		49,52	49,57	129,75	0,437	0,396											
		49,62	49,69	129,66	0,441	0,408											
		49,5675		129,7825	0,42675												
237 - 4		49,55	49,69	129,94	0,389	0,385	391,24	0,251	1,560	1930,155	7438						
		49,58	49,56	129,80	0,399	0,382											
		49,60	49,53	129,78	0,398	0,378											
		49,55	49,63	129,86	0,373	0,379											
		49,58625		129,845	0,385375												
										1,568	<Moyennes>						
										7681,331							

Tableau A-5 : Mesures des carottes échantillons crues 238.

Échantillon		Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)		
238 - 1	Anode dopée 400 ppm sodium	49,53	49,57	129,74	0,425	0,397	391,71	0,251	1,563	1931,420	7970	
		49,54	49,57	129,69	0,432	0,388						
		49,64	49,70	129,79	0,445	0,384						
		49,63	49,64	129,52	0,430	0,400						
		49,6025		129,685	0,412625							
238 - 2		49,56	49,62	129,54	0,449	0,404	388,46	0,250	1,554	1932,102	8255	
		49,56	49,61	129,13	0,433	0,403						
		49,59	49,57	129,21	0,413	0,420						
		49,77	49,61	129,47	0,424	0,472						
		49,61125		129,3375	0,42725							
238 - 3		49,69	49,64	129,76	0,473	0,411	389,66	0,251	1,555	1934,439	8171	
		49,60	49,58	129,56	0,456	0,382						
		49,75	49,60	129,25	0,427	0,395						
		49,62	49,65	129,42	0,415	0,420						
		49,64125		129,4975	0,422375							
238 - 4		49,59	49,52	129,94	0,431	0,363	391,41	0,251	1,559	1933,757	7588	
		49,49	49,59	129,80	0,401	0,371						
		49,69	49,67	129,58	0,390	0,395						
		49,78	49,73	129,70	0,369	0,419						
		49,6325		129,755	0,392375							
						1,558		<Moyennes>		7995,649		

Tableau A-6 : Mesures des carottes échantillons crues 239.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)	Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)	
239 - 1	Anode dopée 600 ppm sodium	49,47	49,36	129,82	0,428	0,403	391,62	0,250	1,568	1924,029	7845	
		49,60	49,54	129,86	0,408	0,405						
		49,50	49,36	129,60	0,410	0,398						
		49,66	49,57	129,76	0,400	0,410						
		49,5075		129,76	0,40775							
239 - 2		49,67	49,60	129,54	0,411	0,393	395,01	0,250	1,579	1930,155	7991	
		49,55	49,60	129,49	0,417	0,402						
		49,55	49,59	129,36	0,424	0,399						
		49,53	49,60	129,65	0,441	0,425						
		49,58625		129,51	0,414							
239 - 3		49,56	49,51	129,83	0,438	0,408	392,81	0,251	1,568	1931,615	8120	
		49,55	49,55	129,42	0,424	0,409						
		49,56	49,70	129,44	0,418	0,416						
		49,65	49,76	129,86	0,415	0,435						
		49,605		129,6375	0,420375							
239 - 4		49,54	49,58	129,87	0,401	0,397	392,53	0,250	1,568	1930,836	7817	
		49,57	49,59	129,25	0,375	0,405						
		49,73	49,58	129,53	0,387	0,418						
		49,59	49,58	129,82	0,416	0,440						
		49,595		129,6175	0,404875							
								1,571	<Moyennes>		7943,393	

Tableau A-7 : Mesures des carottes échantillons crues 240 (Anode rejetée).

Échantillon		Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)		
240 - 1	Anode dopée 800 ppm sodium	49,61	49,59	129,34	0,354	0,359	397,89	0,250	1,590	1933,173	6785	
		49,65	49,61	129,13	0,343	0,368						
		49,63	49,59	129,50	0,334	0,364						
		49,70	49,62	129,67	0,335	0,351						
		49,625		129,41	0,351							
240 - 2		49,56	49,65	129,66	0,348	0,372	401,58	0,251	1,601	1932,004	6876	
		49,58	49,61	130,04	0,347	0,357						
		49,57	49,59	129,58	0,363	0,343						
		49,63	49,69	129,62	0,376	0,341						
		49,61		129,725	0,355875							
240 - 3	(Rejetée due à une densité élevée anormale)	49,56	49,59	129,70	0,343	0,355	401,86	0,251	1,603	1933,270	7069	
		49,55	49,60	129,81	0,364	0,358						
		49,86	49,68	129,28	0,382	0,364						
		49,57	49,60	129,74	0,389	0,370						
		49,62625		129,6325	0,365625							
240 - 4		49,65	49,58	129,69	0,378	0,376	398,64	0,250	1,594	1929,668	6891	
		49,63	49,53	129,29	0,340	0,380						
		49,50	49,62	129,46	0,324	0,366						
		49,55	49,58	129,71	0,338	0,355						
		49,58		129,5375	0,357125							
								1,597	<Moyennes>		6905,201	

Tableau A-8 : Mesures des carottes échantillons crues 241.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)	Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)			
241 - 1	Anode dopée 800 ppm sodium	49,58	49,56	129,57	0,410	0,367	394,85	0,250	1,579	1930,739	7327			
		49,60	49,55	129,46	0,385	0,348								
		49,57	49,60	129,22	0,385	0,356								
		49,66	49,63	129,44	0,379	0,406								
		49,59375		129,4225	0,3795									
241 - 2		49,51	49,78	129,54	0,420	0,388	395,14	0,250	1,579	1931,031	7591			
		49,58	49,60	129,49	0,408	0,382								
		49,53	49,59	129,50	0,384	0,387								
		49,60	49,59	129,64	0,366	0,410								
		49,5975		129,5425	0,393125									
241 - 3		49,57	49,56	129,54	0,404	0,430	393,74	0,250	1,576	1926,167	7806			
		49,60	49,63	129,71	0,412	0,414								
		49,57	49,35	129,74	0,412	0,386								
		49,54	49,46	129,50	0,408	0,376								
		49,535		129,6225	0,40525									
241 - 4	Anode dopée 800 ppm sodium	49,59	49,60	129,82	0,377	0,350	395,87	0,251	1,578	1932,296	7012			
		49,63	49,61	129,82	0,350	0,359								
		49,65	49,57	129,73	0,370	0,357								
		49,61	49,65	129,70	0,362	0,378								
		49,61375		129,7675	0,362875									
											1,578 <Moyennes> 7434,033			

Tableau A-9 : Mesures des carottes échantillons crues 242.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)	Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)	
242 - 1	Anode dopée 1000 ppm sodium	49,62	49,58	129,36	0,412	0,400	393,24	0,251	1,569	1934,537	7562	
		49,63	49,59	129,45	0,385	0,393						
		49,65	49,69	129,68	0,367	0,386						
		49,71	49,67	129,51	0,379	0,405						
		49,6425		129,5	0,390875							
242 - 2		49,57	49,65	129,62	0,436	0,380	395,13	0,251	1,573	1937,948	7677	
		49,63	49,59	129,35	0,420	0,378						
		49,66	49,98	129,48	0,395	0,383						
		49,71	49,70	129,67	0,370	0,407						
		49,68625		129,53	0,396125							
242 - 3		49,56	49,59	129,86	0,409	0,363	393,62	0,251	1,568	1933,660	7462	
		49,58	49,70	129,70	0,424	0,371						
		49,63	49,85	129,67	0,392	0,366						
		49,41	49,73	129,71	0,382	0,380						
		49,63125		129,735	0,385875							
242 - 4	Anode dopée 1000 ppm sodium	49,59	49,59	129,77	0,392	0,387	395,11	0,251	1,575	1932,686	7446	
		49,59	49,58	129,64	0,383	0,380						
		49,63	49,59	129,70	0,378	0,375						
		49,69	49,69	129,72	0,392	0,395						
		49,61875		129,7075	0,38525							
								1,571	<Moyennes>		7536,375	

Tableau A-10 : Mesures des carottes échantillons cuites 234.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)		Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)
234 - 1	Anode standard	49,56	49,60	128,69	129,02	3,5	2,9	376	0,248	1,517	1926,556	61,4
		49,58	49,62	128,92	128,53	3,3	2,9					
		49,56	49,36	128,43	128,49	3,5	2,9					
		49,52	49,52	128,40	128,47	3,5	3,0					
		49,54		128,61		3,1875						
		49,46	49,45	128,95	128,87	3,2	3,0	377,67	0,248	1,521	1924,418	61,1
		49,37	49,45	128,80	128,77	3,1	3,2					
		49,61	49,60	128,90	129,13	3,0	3,3					
		49,57	49,59	129,33	129,36	3,0	3,6					
		49,5125		128,995		3,175						

Tableau A-11 : Mesures des carottes échantillons cuites 235.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)		Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)
235 - 1	Mégot lavé pendant 6 jours dans l'eau	49,49	49,50	128,56	128,60	2,8	3,0	375,82	0,249	1,512	1928,890	56,2
		49,53	49,55	128,61	128,96	2,8	3,1					
		49,54	49,47	129,10	129,10	3,0	2,8					
		49,92	49,56	128,85	128,64	3,0	2,8					
		49,57		128,78		2,9125						
		49,62	49,37	129,11	129,02	3,2	2,8	376,49	0,248	1,516	1924,126	56,0
		49,56	49,62	128,99	128,92	2,9	2,8					
		49,50	49,58	128,96	129,20	2,7	2,9					
		49,32	49,50	129,11	129,18	3,0	3,0					
		49,50875		129,0425		2,9125						

Tableau A-12 : Mesures des carottes échantillons cuites 236.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)		Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)
236 - 2	Anode sans mégot (Considéré 0 ppm sodium)	49,28	49,51	129,13	129,16	3,2	2,8	375,54	0,246	1,526	1908,999	55,6
		49,47	49,40	128,84	129,01	3,1	2,7					
		49,26	49,42	128,64	128,68	2,8	2,9					
		49,05	49,12	128,75	128,88	2,8	3,0					
		49,31375		128,84		2,9125						
		49,35	49,33	129,02	128,96	3,0	3,0	375,84	0,247	1,522	1911,710	56,2
		49,31	49,32	129,09	129,28	2,9	2,8					
		49,35	49,36	129,20	128,97	3,1	2,8					
		49,36	49,41	128,98	129,26	3,0	2,9					
		49,34875		129,0725		2,9375						

Tableau A-13 : Mesures des carottes échantillons cuites 237.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)		Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)
237 - 1	Anode dopée 200 ppm sodium	49,32	49,31	128,64	128,74	3,0	2,9	373,2	0,246	1,516	1911,807	56,9
		49,35	49,53	128,97	129,08	3,0	2,8					
		49,37	49,34	128,87	128,44	3,2	2,8					
		49,29	49,29	128,48	128,46	3,3	2,8					
		49,35		128,74		2,975						
		49,38	49,43	129,16	129,19	3,2	2,8	373,22	0,248	1,502	1923,446	56,5
		49,45	49,65	129,15	129,03	3,1	2,9					
		49,75	49,49	129,17	129,04	3,0	2,8					
		49,43	49,42	129,03	129,11	2,8	2,9					
		49,5		129,1275		2,9375						

Tableau A-14 : Mesures des carottes échantillons cuites 238.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)		Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)
238 - 1	Anode dopée 400 ppm sodium	49,48	49,33	128,68	128,75	2,8	3,2	371,44	0,248	1,500	1923,155	57,2
		49,47	49,44	128,80	128,91	2,8	3,4					
		49,63	49,64	128,78	128,65	3,0	2,8					
		49,49	49,49	128,38	128,40	3,0	2,8					
		49,49625		128,66		2,975						
		49,51	49,31	129,10	129,04	3,4	2,9	371	0,248	1,495	1922,572	57,9
		49,41	49,40	129,04	128,89	3,1	2,9					
		49,60	49,55	128,87	128,89	2,8	3,1					
		49,55	49,58	128,93	129,13	2,9	3,0					
		49,48875		128,985		3,0125						

Tableau A-15 : Mesures des carottes échantillons cuites 239.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)		Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)
239 - 1	Anode dopée 600 ppm sodium	49,41	49,23	129,03	129,08	3,1	2,8	372,43	0,247	1,508	1914,713	56,0
		49,52	49,66	129,02	128,90	3,2	2,7					
		49,42	49,10	128,75	128,78	3,1	2,8					
		49,44	49,32	128,84	128,73	2,9	2,8					
		49,3875		128,91		2,925						
		49,49	49,67	128,39	128,33	2,8	3,2	373,19	0,247	1,513	1925,584	57,0
		49,49	49,65	128,45	128,70	2,7	3,1					
		49,48	49,53	128,65	129,10	2,8	3,2					
		49,47	49,44	129,01	128,84	2,9	3,0					
		49,5275		128,0		2,9625						

Tableau A-16 : Mesures des carottes échantillons cuites 241.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)		Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)
241 - 1	Anode dopée 800 ppm sodium	49,37	49,35	128,75	128,67	3,0	2,8	377,83	0,246	1,536	1912,678	56,2
		49,36	49,4	128,56	128,38	2,9	2,7					
		49,30	49,30	128,32	128,34	3,1	2,8					
		49,44	49,37	128,55	128,91	2,7	3,5					
		49,36125		128,545		2,9375						
		49,38	49,37	128,83	128,90	2,8	2,9	378,65	0,246	1,539	1907,451	54,6
		49,34	49,31	128,89	129,04	2,9	3,0					
		49,16	49,28	128,96	128,98	2,8	3,0					
		49,27	49,24	128,99	128,96	2,7	2,8					
		49,29375		128,9175		2,8625						

Tableau A-17 : Mesures des carottes échantillons cuites 242.

Échantillon		Diamètre (mm)		Longueur (mm)		Voltage (V)		Masse (g)	Volume (dm ³)	Densité (kg/dm ³)	Aire section (mm ²)	Résistivité (μΩm)
242 - 1	Anode dopée 1000 ppm sodium	49,42	49,50	128,90	128,93	3,3	2,9	371,74	0,248	1,501	1921,601	57,9
		49,47	49,58	128,73	128,66	2,9	2,9					
		49,42	49,57	128,61	128,68	3,0	3,0					
		49,44	49,41	128,86	128,98	2,9	3,2					
		49,47625		128,775		3,0125						
		49,65	49,58	128,97	129,11	3,2	3,1	372,38	0,248	1,501	1921,018	58,4
		49,46	49,57	129,14	129,11	3,1	2,9					
		49,43	49,70	129,13	129,04	3,3	2,8					
		49,35	49,01	129,00	129,02	3,0	2,9					
		49,46875		129,06		3,0375						

ANNEXE B : FABRICATION DES BLOCS D'AGAR.

Fabrication des blocs d'agar

- 1) Mesurer 50 ml de la solution de KCl 0,04M
- 2) Peser 1,000 g d'agar et verser avec la solution de KCl dans un bécher de 600 ml.
- 3) Chauffer la solution au four micro-onde (ou une plaque-chauffante) pendant 40 seconde (ou dès que la mousse formée atteint le haut du bécher). Ne pas atteindre la température d'ébullition. Ajuster le temps de cuisson selon le moyen de chauffage employé afin d'obtenir un liquide translucide.
- 4) Verser immédiatement évitant d'introduire de l'air dans le mélange.
- 5) Laisser refroidir entre 55-60 °C.
- 6) Verser dans les espaces prévus dans le moule (voir figure 6-1). Et laisser reposer 10 minutes.
- 7) Démouler en retirant délicatement la partie inférieure du moule (voir figure 6-2). Au besoin, pousser les blocs restés dans le moule à l'aide de la plaque de métal dans l'espace de remplissage.
- 8) Couper l'excès d'agar dû au remplissage.
- 9) Conserver les blocs dans la solution de KCl. Ne préparer que la quantité nécessaire aux expérimentations. Changer l'eau tous les jours, si les blocs sont conservés plus d'une journée.



Figure B-2: Moule servant à la fabrication des blocs d'agar.



Figure B-3: Ensemble des parties du moule servant à la fabrication des blocs d'agar.