

Les facteurs de la consommation de carbone anodique dans les cuves destinées à la production électrolytique de l'aluminium

E. BARRILLON

La littérature scientifique et technique propose encore plusieurs interprétations pour expliquer les mécanismes fondamentaux qui interviennent lors de la production électrolytique de l'aluminium.

L'exploitation de nos propres données, tant industrielles qu'obtenues en laboratoire, nous conduit à proposer une nouvelle synthèse qui englobe les résultats concernant le rendement Faraday et la consommation d'anode. C'est ainsi qu'après l'introduction de deux rendements de courant, l'un d'origine chimique, l'autre d'origine électrochimique, nous sommes également amenés à distinguer une réactivité chimique et une réactivité électrochimique de l'anode. Cette distinction nous conduit à proposer une nouvelle formulation électrochimique au débit d'ions oxygénés arrivant à l'anode par une unité de surface réactionnelle, cette surface étant différente de la surface géométrique de l'anode. Nous essayons de relier cette surface électrochimiquement active à une surface pouvant être mesurée sur l'anode, en dehors de toute électrolyse.

1. INTRODUCTION

Malgré les progrès réalisés depuis une décennie dans la compréhension des mécanismes fondamentaux qui interviennent lors de la production de l'aluminium par voie électrolytique, il semble bien que plusieurs interprétations soient encore proposées pour expliquer les résultats expérimentaux connus concernant le rendement Faraday et la consommation d'anode. En fait, ces deux facteurs, rendement de courant et consommation d'anode, sont étroitement liés, ceci quelle que soit la théorie admise. C'est la raison pour laquelle, après avoir exposé dans des publications antérieures nos résultats d'une part sur le rendement Faraday [1] [2], d'autre part sur le mécanisme de formation de la charbonnaille dans les cuves [3], nous pensons utile de poursuivre aujourd'hui ces exposés en développant nos idées sur les mécanismes régissant la consommation de carbone anodique, ceci après un bref rappel des résultats antérieurs.

2. RAPPELS CONCERNANT LE RENDEMENT FARADAY

Nous admettrons qu'en première approximation tout se passe comme si, lorsqu'une certaine quantité de courant traverse une cellule d'électrolyse, une fraction de courant,

égale au rendement Faraday, participe seule à la décomposition électrochimique de l'alumine en ses éléments, alors que la quantité d'électricité restante se trouve transférée de l'anode à la cathode sans produire d'aluminium, ni consommer de carbone. Finalement, ce manque à cent du rendement Faraday est strictement équivalent à une perte de courant [1] [2].

En fait, dans la pratique industrielle courante, les choses sont plus compliquées et il faut ajouter à ce Faraday électrochimique F_1 , prépondérant dans les électrolyses de laboratoire, le Faraday F_2 , dû à l'oxydation chimique de l'aluminium par les gaz issus de l'anode, terme F_2 qui correspond au mécanisme le plus couramment admis du manque à cent du rendement de courant.

En résumé, le Faraday global F est le produit des termes F_1 et F_2 :

$$F = F_1 \cdot F_2$$

F_1 impliquant que le processus électrochimique intervient avant que la consommation en carbone correspondante n'ait pu se produire, et non après qu'elle se soit produite (cas de F_2).

3. ASPECT QUALITATIF DE LA CONSOMMATION ANODIQUE

Rappelons tout d'abord les notations utilisées et les réactions auxquelles nous allons nous référer pour établir notre formulation de la consommation anodique.

— C représentera la consommation d'anode en mg de carbone par g d'aluminium produit (ou en kg par tonne). Il pourra s'agir soit d'une consommation électrochimique, soit d'une consommation dans le bain, soit encore d'une consommation totale.

Nous décomposerons la consommation totale en plusieurs termes, la consommation électrochimique C_E , et les consommations dues aux réactions secondaires C' :

$$C = C_E + \Sigma C'.$$

— δ représentera la densité de courant géométrique, rapport des ampères traversant l'anode à sa surface géométrique de travail électrochimique.

Les réactions envisagées sont les suivantes:

La réaction 1 (fig. 1) correspond au courant qui apporte les ions oxygénés à l'anode, la réaction 1' au courant « parasite » qui limite le rendement Faraday et n'a donc pas d'influence sur la consommation d'anodes.

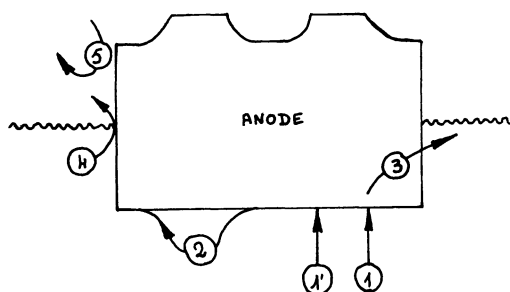


Fig. 1

La réaction 2 correspond au Faraday « gaz » F_2 , c'est-à-dire que dans l'expression

$$C = \frac{\text{Consommation de carbone en kg}}{\text{t d'aluminium produit}}$$

le numérateur ne change pas mais le dénominateur diminue par suite de l'oxydation chimique de l'aluminium par les gaz formés sous l'anode (CO et CO_2).

Le rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ final et la consommation de carbone totale augmentent donc avec l'intensité de cette réaction.

La réaction 3 est celle du mélange CO, CO₂ sur le carbone intérieur à l'anode; elle augmente donc C.

La réaction 4 est la même réaction, mais cette fois localisée à la périphérie de l'anode.

La réaction 5 correspond à l'oxydation à l'air, qui augmente également la consommation C totale.

4. ASPECT QUANTITATIF DE LA CONSOMMATION ANODIQUE

Nous avons donc à distinguer, d'une part les facteurs de la consommation électrochimique pure (réaction 1), puis ceux qui gouvernent les réactions secondaires dans le bain (réaction 2), dans l'anode (réaction 3) et sur la périphérie de l'anode (réactions 4 et 5).

4.1. La consommation électrochimique pure

Essayons tout d'abord de cerner les facteurs principaux qui gouvernent la consommation électrochimique de carbone. Sur ce point, il faut reconnaître que les opinions les plus diverses se trouvent dans la littérature et nous n'avons pas l'intention de faire ici une revue exhaustive de tous les travaux publiés à ce sujet. Nous n'exposerons donc que nos propres résultats expérimentaux qui militent en faveur d'une nette variation de consommation électrochimique en fonction de la densité du courant, ceci au-dessous de 0,9 A/cm² environ — résultats qui confirment ceux de Vajna, Antipin, Revaziane, Rempell, Korobov... mais qui, plus complets, vont nous permettre de développer une interprétation nouvelle et de définir une réactivité électrochimique de l'anode.

4.1.1. Résultats de laboratoire

Ceux-ci ont été obtenus dans notre cellule expérimentale décrite par ailleurs [4], cellule qui nous permet d'obtenir simultanément la consommation d'anode et le Faraday en fonction du temps d'électrolyse et des divers facteurs que nous souhaitons explorer: densité de courant, δ , température θ , composition du bain...

Les résultats obtenus pour des anodes en graphite nucléaire, à 970 °C, pour un Faraday gaz F₂ égal à un, sont donnés sur la figure 2 où nous avons porté la consommation d'anode en mg/g Al en fonction du débit d'oxygène arrivant à l'anode, soit δF_1 , et ceci pour divers degrés d'usure de l'anode (u_1 , u_2 , u_3). Seul ce mode de dépouillement permet de conduire à ces courbes, suffisamment éloquentes en ce qui concerne l'évolution de la consommation en fonction du débit d'oxygène arrivant à l'anode, courbes qui appellent les commentaires suivants:

— l'accroissement de consommation est lié à l'augmentation du rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ caractérisant la composition des gaz anodiques primaires, avant que ceux-ci ne réagissent sur l'anode ou l'aluminium dissous dans le bain. Si RF_1 est la fréquence d'apparition de CO, $(1 - R) F_1$ celle de CO₂ (voir publication 1), on en conclut que R est fonction de δF_1 et non de δ seul. La consommation électrochimique C_E s'exprimera donc sous la forme:

$$C_E = \frac{333}{F_2} (1 + R)$$

$$\text{avec} \quad R = f(\delta F_1)$$

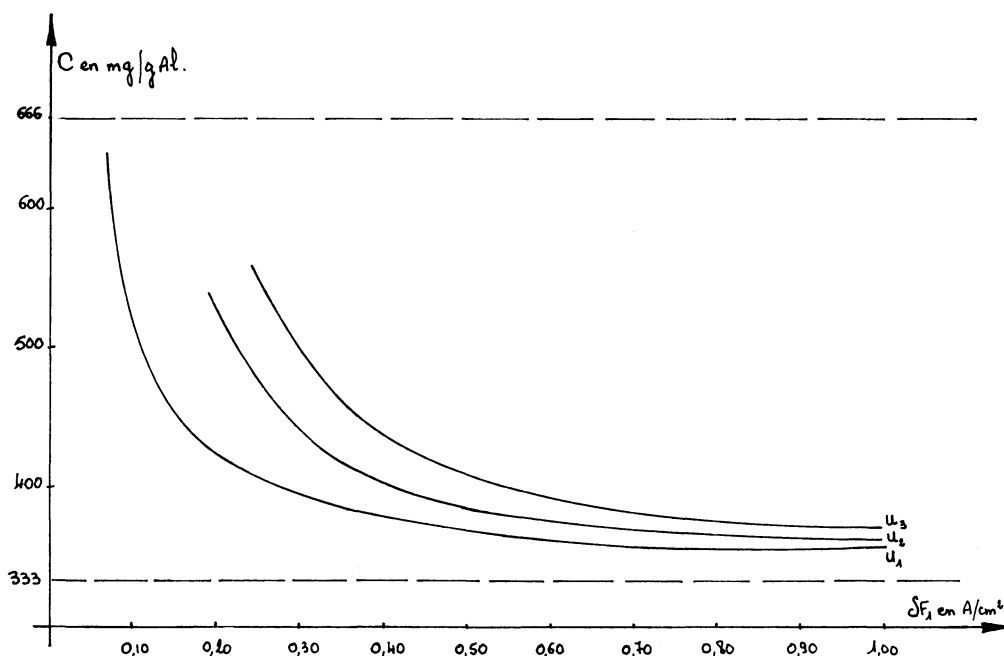


Fig. 2

— l'accroissement de consommation quand baisse le produit δF_1 devient notable pour $\delta F_1 = 0,75 \text{ A/cm}^2$ pour le graphite nucléaire neuf, pour $\delta F_1 = 0,90 \text{ A/cm}^2$ quand celui-ci est déjà fortement « usé ».

D'autre part toutes ces courbes sont « affines » entre elles, ce qui nous amène à les réduire à une courbe unique en fonction, non du produit δF_1 , mais de $\frac{\delta F_1}{r}$, r représentant le coefficient de rugosité de l'anode, terme qui introduit la surface *électrochimiquement active* (S) par opposition à la surface géométrique de l'anode (s):

$$\delta = \frac{I \text{ ampères}}{s \text{ cm}^2}$$

$$d = \frac{I \text{ ampères}}{S = rs} = \frac{\delta}{r} \quad \text{représente la densité de courant réelle à laquelle travaille l'anode.}$$

$$r = \frac{S}{s} > 1$$

Dans ces conditions, la consommation d'anode « décroche » pour une valeur bien précise de $\frac{\delta F_1}{r}$, cette fois-ci indépendante de son degré d'usure.

Notre formulation de la consommation d'anode dans le bain devient donc:

$$C_E = \frac{333}{F_2} \left[1 + f \left(\frac{\delta F_1}{r} \right) \right]$$

où apparaît cette fois-ci un terme r , fonction de la réactivité électrochimique de l'anode, dont dépend le rapport initial $\frac{CO}{CO_2}$, mais r est indépendant de la réactivité thermique (réactivité aux gaz) de l'anode.

Signalons que dans un cas plus simple, fabrication du chlorate par voie électrolytique, une mesure de la rugosité électrochimique de l'anode en graphite a pu être proposée récemment [5].

En conclusion, nous voyons que l'introduction antérieure [1] [2] d'un Faraday « électrochimique » qui vient compléter le Faraday « chimique » (oxydation chimique de l'aluminium dissous) nous conduit tout naturellement à faire appel à une réactivité « thermique » qui régit quant à elle, les réactions 3, 4 et 5 mentionnées précédemment.

4.1.2. Résultats industriels

A l'appui de ces résultats en microcellule, nous donnons sur la figure 3, l'évolution en fonction de δ de la consommation *totale* nette de carbone obtenue à partir des moyennes sur un an de séries complètes d'électrolyse d'anodes précuites du groupe P U K. On y constate que l'accroissement de la consommation totale nette est, toutes choses égales par ailleurs, notamment au niveau du Faraday, de l'ordre de 12 kg/t Al pour une baisse de 0,1 A/cm² de la densité de courant, exprimée en δ .

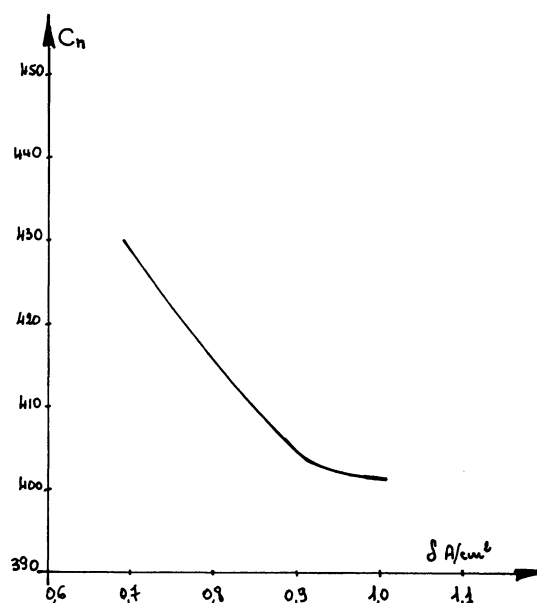


Fig. 3

Cette loi est applicable entre 0,6 et 0,95 A/cm² environ et confirme en cela nos observations en laboratoire, à condition cependant d'admettre que les réactions secondaires restent au même niveau et que nous détectons ici de façon prépondérante l'influence de la densité de courant sur la consommation électrochimique.

4.1.3. Autres implications

— Il découle des considérations développées précédemment que C_E est inversement proportionnel au Faraday gaz F_2 et ne dépend qu'indirectement du Faraday électrochimique F_1 par l'intermédiaire de : $\frac{\delta F_1}{r}$.

— De plus, la formation primaire des deux oxydes de carbone qui ne réagissent pas sur l'anode lors de leur évacuation sous l'anode, permet d'expliquer simplement la planéité des anodes et l'indépendance de cette consommation vis-à-vis des dimensions de l'anode, à condition de travailler à des densités de courant similaires. Les résultats de consommation électrochimique obtenus en microcellule et sur des cuves industrielles sont à ce

point de vue très parlants; en effet, si l'on admet une interaction entre le gaz carbonique formé et l'anode lors de son évacuation sous l'anode, cette interaction doit être d'autant plus marquée que le trajet des gaz est plus long sous l'anode, ce que l'on ne constate pas. Dans le même ordre d'idées, il est possible d'expliquer que l'on trouve expérimentalement des dérives de la consommation électrochimique en fonction du temps d'électrolyse, ceci aussi bien en laboratoire qu'industriellement. En effet, sur la figure 4, nous constatons qu'une usure de l'anode, donc une augmentation de r , qui se traduit par une baisse Δd de la densité de courant réelle d , entraîne une augmentation de C_E , et cette augmentation est d'autant plus marquée que la densité de courant est plus faible. C'est ce que l'on constate sans ambiguïté en cellules de laboratoire.

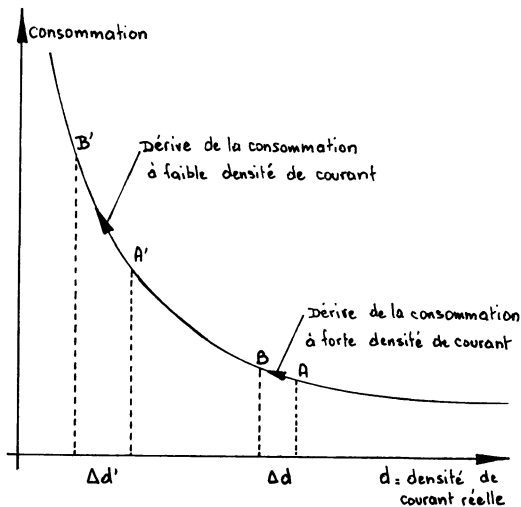


Fig. 4

— Mais la principale implication de cette interprétation de la consommation électrochimique réside dans la notion de qualité de l'anode, car nous substituons à une notion physico-chimique complexe de réactivité thermique [6], liée inévitablement aux catalyseurs, un concept physique plus simple, quoique d'une détermination délicate. Nous verrons par ailleurs comment atteindre indirectement ce paramètre.

— Enfin, l'influence de la température sur C_E a également été étudiée et aboutit à une variation de 1 à 1,5 kg de carbone par degré Celsius aux environs d'une température du bain de 960 °C, mais ces résultats sont obtenus sur anodes en graphite nucléaire.

4.2. Les réactions secondaires

Nous avons déjà introduit quantitativement l'influence de la réaction 2 sur C_E , ceci par l'intermédiaire de F_2 , nous n'y reviendrons pas.

Passons maintenant à la réaction 3, qui traduit la carboxyréactivité en présence de CO , des gaz primaires formés à l'anode lors de leur passage dans la porosité de l'anode avant leur évacuation vers l'extérieur.

Cette réaction se met facilement en évidence (fig. 5) en suivant le gradient de densité géométrique à l'intérieur d'une anode industrielle sortie après n jours d'électrolyse d'une cuve industrielle. Cette réaction intervient environ sur une dizaine de centimètres au-dessus du front de combustion électrochimique et contribue à modifier fortement le coefficient r qui définit la surface électrochimique active. De façon à préciser r , nous avons suivi, parallèlement au gradient de densité, le gradient de surface spécifique des pions d'anode que nous prélevons lors de ces investigations. Cette variation de la surface totale BET ,

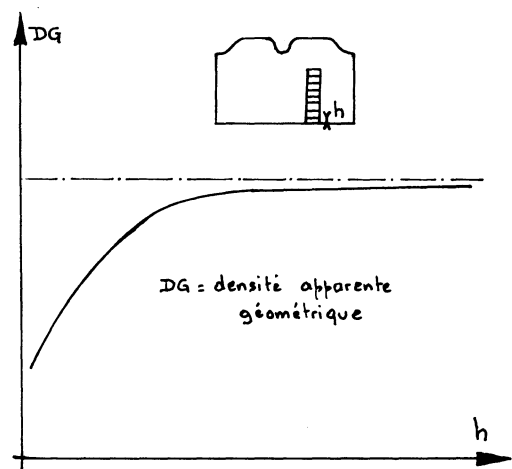


Fig. 5

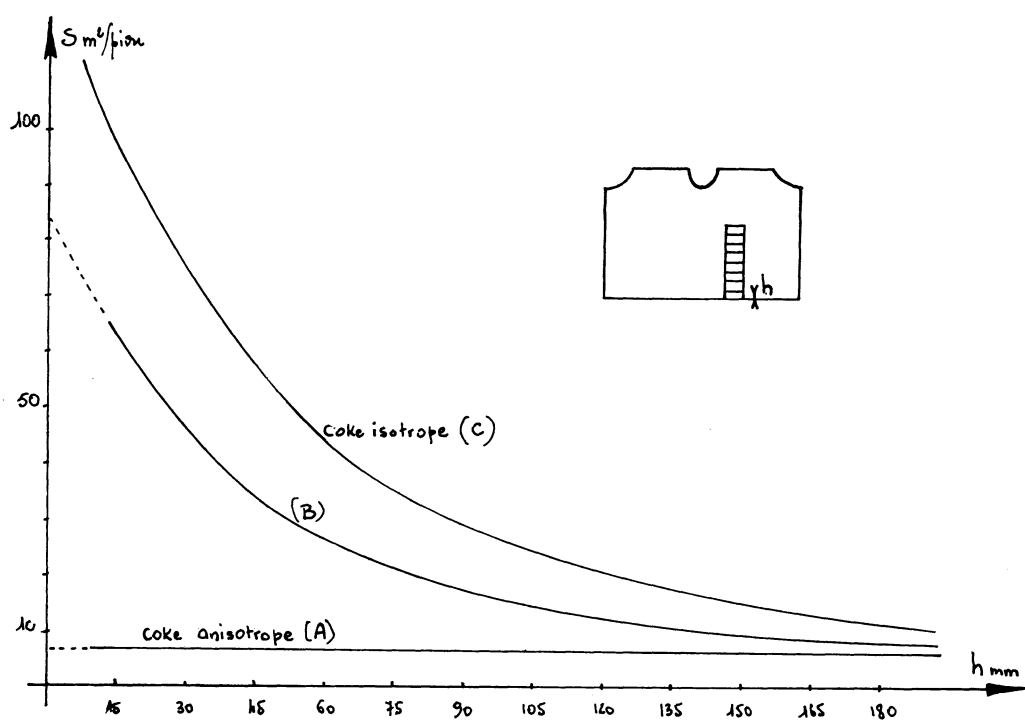


Fig. 6

mesurée à l'azote à -195°C sur des pions $\varnothing = 20\text{ mm}$, $h = 15\text{ mm}$, est donnée pour divers types de coke sur la figure 6. Ces résultats vont nous permettre de préciser nos idées sur la rugosité des anodes.

De l'examen simultané des figures 5 et 6, de l'étude texturale et structurale des anodes correspondantes [7] et [8] ainsi que de l'examen des C_E correspondantes, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

- la surface spécifique du carbone au contact du bain peut être soit voisine, soit très différente de la surface spécifique du même pion d'anode avant électrolyse, ceci bien que dans les deux cas les densités géométriques de ces pions soient du même ordre de grandeur,
- la surface spécifique du pion au contact du bain est liée à l'isotropie du coke, isotropie déterminée par examen microscopique. Plus le coke est isotrope, plus sa surface

B E T est élevée et plus le pion « usé » au contact du bain a une surface élevée. Une autre cause peut expliquer cet accroissement de surface, ceci dans le cas des anodes contenant un soufre peu stable thermiquement: celui-ci s'élimine lors de la cuisson des anodes et contribue à accroître la surface spécifique de l'anode, et en particulier celle du carbone oxydé au contact du mélange « CO + CO₂ ».

— la consommation électrochimique est indexée sur cette surface, bien que sa variation soit faible en regard des variations correspondantes de la surface B E T des anodes. L'écart de consommation dans le bain trouvé entre un coke très anisotrope, donc peu microporeux, et un coke très isotrope, du type gilsonite, est de l'ordre de 20 à 25 kg/t Al produit.

En d'autres termes, sans pouvoir définir r avec précision, sa valeur réelle semble indexée sur la surface spécifique B E T de l'anode au contact du bain, ce qui est une confirmation de l'interprétation proposée.

Quant à la réaction 4, elle correspond à la carboxyréactivité sur les côtés de l'anode et sera d'autant moins importante que l'anode sera de plus grande dimension, d'où tout l'intérêt des grandes anodes. Dans l'un et l'autre cas (réactions 3 et 4) ces vitesses d'attaque sont inhibées par la présence de CO, mais fonction des catalyseurs de carboxyréactivité.

Enfin, l'oxyréactivité sur les têtes d'anodes (réaction 5) est bien connue; elle peut pénétrer profondément dans l'anode; des courbes du type de celles présentées sur la figure 5 peuvent s'obtenir sans difficulté, non plus à partir du bas de l'anode, mais des côtés ou du dessus de l'anode. Cette réaction est directement indexée sur les catalyseurs d'oxydation, particulièrement le vanadium, le fer... mais dans la pratique industrielle, elle dépend avant tout de la vitesse d'apport de l'oxygène à la surface du carbone, ainsi que de la température de cette surface.

4.3. La consommation totale

En représentant par des C' les consommations supplémentaires provenant des réactions thermiques précédentes, nous arrivons donc à la formule suivante donnant la consommation totale:

$$C^{kg/t} = C_E + C'_3 + C'_4 + C'_5$$

$$\text{avec } C_E = \frac{333}{F_2} \left[1 + f \left(\frac{\delta F_1}{r} \right) \right]$$

Pratiquement, dans le cas des mesures sur anodes industrielles, il n'est pas possible de séparer C_E de $\Sigma C'$ car la réaction 3, qui intervient dans la masse de l'anode au contact du bain, est souvent comptée comme donnant une consommation électrochimique, ce qui, en toute rigueur, est inexact. Il faudrait donc mieux parler dans ce cas de consommation sous le bain ($C_E + C'_3$) et de consommation externe ($C'_4 + C'_5$) dont la séparation peut s'obtenir pratiquement en traçant les courbes théoriques et réelles du poids de l'anode en fonction de sa hauteur sous bouchons, mais ce mode de séparation nécessite de retirer des cuves des anodes à des degrés d'usure très variables (de quelques jours à 25 jours par exemple).

5. CONCLUSIONS

Nos résultats expérimentaux, obtenus aussi bien en laboratoire qu'en cellules industrielles, nous montrent que la consommation électrochimique d'anode ou la teneur des gaz primaires en CO, augmente quand croît la surface offerte à la décharge des ions oxygénés.

Une synthèse de l'ensemble des résultats se dessine clairement en décomposant à la fois le rendement de courant et la consommation d'anode en deux termes, l'un de ces termes est d'origine purement électrochimique, l'autre d'origine purement chimique.

Ainsi apparaît, en plus de la réactivité chimique classique de l'anode, liée aux catalyseurs et inhibiteurs de combustion, une réactivité électrochimique, liée à la surface de décharge des ions oxygénés à l'anode.

Cette surface, non mesurable actuellement directement dans le cas de l'électrolyse de l'alumine, est indexée sur la surface totale de l'anode activée par la combustion chimique de l'anode dans le mélange des deux oxydes de carbone formés à l'interface anode-bain.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARAT (P. J.) et COURSIER (J.). — Le rendement Faraday au cours de l'électrolyse de l'aluminium. *II^e Conférence Internationale de l'I.C.S.O.B.A.* Budapest, octobre 1969.
- [2] SAGET (J. P.). — Thèse de Doctorat ès-Sciences physiques. Paris, 5 janvier 1973. Electrochimie dans la cryolithe fondue. Interaction de l'aluminium métallique avec les bains cryolithiques. Applications au rendement Faraday.
- [3] BARRILLON (E.). — Mécanisme de formation de la charbonnaille dans les cuves destinées à la production électrolytique de l'aluminium. *I.C.S.O.B.A.*, Milan juin 1971.
- [4] FERBER (M.), 1965. — Influence de la distance interpolaire sur le rendement Faraday dans l'électrolyse de l'aluminium. *Aluminio Nuova Metallurgia*, 9, p. 453-457.
- [5] LORE (J.), ROSSET (R.) et collab. — Etude de la surface électrochimique de divers graphites. *C.R. Académie des Sciences*. Paris, 274, p. 1979-1982, 12 juin 1972.
- [6] SCALLIET (R.), 1962. — A Test of Anode Reactivity with Carbon Dioxide. *A.I.M.E* New-York.
- [7] BARRILLON (E.). — Propriétés texturales des cokes et anodes destinés à la production électrolytique de l'aluminium. *I.C.S.O.B.A.* Budapest, octobre 1969.
- [8] BARRILLON (E.), BERTAUD (Y.). — Etude de la texture poreuse de divers cokes. *I.C.S.O.B.A. Congrès de Nice*, 1973.

*Société Aluminium Pechiney
73300 Saint-Jean-de-Maurienne (France)*