

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et biotechnologique

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION ET
DU COMPORTEMENT DES DÉPÔTS AU
POURTOUR DE CELLULES D'ÉLECTROLYSE
D'ALUMINIUM

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie chimique

François ALLARD

Jury : Gervais SOUCY (directeur)
Lynne DAVIES
Peter J. JONES

À ma famille et ma copine,

RÉSUMÉ

Le Canada est un joueur majeur dans l'industrie de l'aluminium. Pour demeurer compétitif mondialement, le coût de production de l'aluminium doit constamment être réduit. Les cellules d'électrolyse requièrent une grande quantité d'énergie (~13 kWh/kg) pour produire l'aluminium. De plus, l'efficacité du procédé Hall-Héroult est diminuée par la présence de dépôts à l'interface entre l'aluminium et le bloc cathodique. Ces dépôts causent une restriction pour le passage du courant engendrant une augmentation de la perte de potentiel. Les dépôts à la surface du bloc cathodique se divisent en différentes catégories. Il y a le pied de talus qui est situé sous le talus et sur le bloc cathodique. La partie du pied de talus près de la paroi de la cellule d'électrolyse possède une composition chimique similaire au talus. La partie à l'extrémité du pied de talus possède un ratio de cryolite plus élevé que le talus et elle est davantage sursaturée en alumine. L'extrémité du pied de talus peut atteindre jusqu'à 85 % d' Al_2O_3 . Le pied de talus se forme par les pertes de chaleur situées au niveau de la paroi et au fond de la cellule. Il prend de l'expansion lorsque la température locale est inférieure à la température de solidification de la phase Na_3AlF_6 (944 °C à un ratio de cryolite de 2,5). Le ratio de cryolite de l'extrémité du pied de talus augmente puisqu'il y a migration des cations Na^+ vers la cathode.

La boue est composée d'un mélange d' Al_2O_3 solide en suspension dans le bain électrolytique liquide. Elle est située, en général, au centre de la cellule d'électrolyse et sur le bloc cathodique. De plus, un film de bain sursaturé en alumine peut se retrouver entre le pied de talus et la boue au centre. Le ratio de cryolite de la boue se situe entre 2,2 et 2,5 et la concentration d' Al_2O_3 varie entre 20 % et 50 %.

La température de solidification de la phase Na_3AlF_6 est fortement influencée par l'excès d' AlF_3 et par la concentration en CaF_2 . De plus, il y a présence d'une fraction liquide dans les dépôts dès 730 °C compte tenu de la présence de $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ et NaCaAlF_6 . La fraction liquide augmente lorsque le ratio de cryolite diminue. Il y a évaporation de bain acide à partir d'environ 730 °C. Les dépôts dans la cellule d'électrolyse sont donc à l'état solide-liquide dès que la température atteint environ 730 °C.

Mots-clés : Aluminium, électrolyse, dépôts, pied de talus, boue, cathode, perte de voltage, alumine.

REMERCIEMENTS

L'auteur aimerait remercier l'Université de Sherbrooke et Rio Tinto Alcan pour leurs contributions qui ont rendu possible le projet de recherche. Précisément, l'auteur souhaite remercier Pr Gervais Soucy de l'Université de Sherbrooke pour la supervision et sa contribution au projet de recherche. La supervision et la contribution de Dr Loig Rivoaland (Rio Tinto Alcan) au projet sont grandement appréciées. L'auteur souhaite aussi remercier Pr Martin Désilets pour la révision de l'article « *Thermodynamic and thermochemical investigation of the deposits formed on the cathode surface of aluminum electrolysis cells* » et pour sa contribution au groupe de recherche durant les différentes réunions.

L'auteur aimerait remercier ses collègues, M. Martin Brassard, M. Marc-André Coulombe et Dr Alireza Hekmat pour les différentes réflexions au sujet des technologies de l'aluminium. De plus, l'auteur souhaite remercier M. Pascal Lamontagne et M. François Quesnel pour les différentes discussions inspirantes au sujet du génie chimique.

Les remerciements vont aussi aux employés du Centre de Caractérisation des Matériaux (CCM) de l'Université de Sherbrooke pour leur support concernant l'utilisation des équipements de caractérisation. L'auteur souhaite particulièrement remercier M. Carl St-Louis, chimiste au sein du groupe de recherche, pour son aide avec les différentes méthodes de caractérisation. De plus, l'auteur aimerait remercier M. André Bilodeau pour son aide avec les montages et expérimentations.

Le support financier du Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et de Rio Tinto Alcan pour le projet de recherche est grandement apprécié. Ce support a permis de mener à terme le projet de recherche. Le support financier du Centre de recherche sur l'aluminium (REGAL) pour la présentation des résultats lors du TMS 2014 est apprécié.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
LEXIQUE	xiii
LISTE DES ACRONYMES	xv
CHAPITRE 1 Introduction	1
1.1 Mise en contexte et problématique	1
1.1.1 Contexte industriel	1
1.1.2 Procédé de production d'aluminium	1
1.1.3 Consommation énergétique du procédé	3
1.1.4 Problématique	4
1.2 Définition du projet de recherche	5
1.2.1 Amélioration de l'efficacité énergétique du procédé Hall-Héroult	5
1.2.2 Quantification de la composition chimique des dépôts	5
1.2.3 Description des réactions présentes dans les dépôts	6
1.2.4 Définition du projet	6
1.3 Objectifs du projet de recherche	7
1.3.1 Objectif principal	7
1.3.2 Objectifs secondaires	7
1.4 Contributions originales	8
1.4.1 Contribution à l'industrie de l'aluminium	8
1.4.2 Raffinement des méthodes de caractérisation	8
1.4.3 Effet du taux d'alimentation d' Al_2O_3 et de la chimie du bain électrolytique	8
1.4.4 Étude du comportement des dépôts par des analyses thermochimiques et thermodynamiques	9
1.5 Plan du document	9
CHAPITRE 2 État de l'art	10
2.1 Procédé Hall-Héroult	10
2.2 Définition des différents dépôts	12
2.3 Compositions et propriétés des dépôts	14
2.3.1 Compositions des différents types de dépôts	14
2.3.2 Propriétés de la boue	17
2.3.3 Propriétés de l'alumine d'alimentation	19
2.4 Réactions dans le bain électrolytique	20
2.4.1 Système $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-MgF}_2\text{-KF}$	20
2.4.2 Différences entre le liquidus du bain électrolytique synthétique et industriel	21
2.4.3 Détermination du liquidus par une sonde	22
2.4.4 Bain électrolytique basse température	22
2.4.5 Analyses thermochimiques	23
2.5 Mécanisme de formation	23
2.5.1 Dissolution et agglomération de l'alumine	23
2.5.2 Formation de la boue en résumé	25
2.5.3 Impact de la boue sur l'opération des cellules d'électrolyse	26

2.5.4	Réalimentation de la boue.....	26
2.5.5	Formation du talus et du pied de talus	27
2.6	Impact du pied de talus sur la dégradation des blocs cathodiques.....	31
2.7	Conclusion de l'état de l'art.....	32
CHAPITRE 3 Méthodologie.....		33
3.1	Conception du montage de production d'aluminium en laboratoire.....	33
3.2	Conditions expérimentales et paramètres étudiés	37
3.2.1	Conditions expérimentales.....	37
3.2.2	Plan expérimental.....	38
3.3	Méthode de caractérisation des échantillons.....	39
3.3.1	Préparation des échantillons.....	39
3.3.2	Microscopie optique.....	40
3.3.3	Microscopie à balayage électronique et spectroscopie par dispersion d'énergie.....	40
3.3.4	Diffraction des rayons X et détection du calcium par fluorescence X.....	40
3.3.5	Analyse élémentaire de l'oxygène	41
3.3.6	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	41
3.3.7	Analyse thermodifférentielle (DTA).....	41
3.4	Traitement des données.....	41
3.4.1	Quantification Rietveld.....	41
3.4.2	Quantification de l'amorphe	42
3.5	Bain électrolytique et Al ₂ O ₃ utilisés dans les tests de laboratoire	42
3.6	Conclusion de la méthodologie.....	43
CHAPITRE 4 Effet du taux d'alimentation d'Al ₂ O ₃		45
4.1	Avant-propos.....	45
4.2	Titre et résumé français.....	46
4.3	Étude de la formation de dépôts et effet du taux d'alimentation	47
4.3.1	Title.....	47
4.3.2	Abstract.....	47
4.3.3	Introduction.....	47
4.3.4	Methodology.....	49
4.3.5	Results.....	51
4.3.6	Discussion.....	59
4.3.7	Conclusion	60
4.3.8	Future Work	60
4.3.9	Acknowledgements.....	61
CHAPITRE 5 Effet du ratio de cryolite		63
5.1	Avant-propos.....	63
5.2	Titre et résumé français.....	64
5.3	Étude de la formation de dépôts et l'effet du ratio de cryolite.....	65
5.3.1	Title.....	65
5.3.2	Abstract.....	65
5.3.3	Introduction.....	65
5.3.4	Experimental procedure	68
5.3.5	Materials and method.....	70
5.3.6	Results.....	72
5.3.7	Samples from the experimental cells	76
5.3.8	Discussion.....	82

5.3.9	Summary and Conclusions.....	86
5.3.10	Acknowledgements	86
CHAPITRE 6	Étude thermodynamique de la formation des dépôts	89
6.1	Avant-propos	89
6.2	Titre et résumé français	90
6.3	Étude thermodynamique de la formation de dépôts	91
6.3.1	Title	91
6.3.2	Abstract	91
6.3.3	Introduction	91
6.3.4	Experimental methods.....	93
6.3.5	Results and discussion.....	96
6.3.6	Conclusions	110
6.3.7	Acknowledgements	111
CHAPITRE 7	Implications des résultats pour l'industrie	113
7.1	Résumé des phénomènes engendrant la formation de dépôts	113
7.1.1	Formation de la boue et réalimentation.....	113
7.1.2	Formation du pied de talus	114
7.2	Réduction du risque de formation de dépôts	115
7.3	Influence de l'expansion du pied de talus	116
CHAPITRE 8	Conclusion.....	119
8.1	Sommaire et contributions aux connaissances	119
8.2	Travaux futurs	121
ANNEXE A	123
LISTE DES RÉFÉRENCES	125

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma du procédé Hall-Héroult.....	2
Figure 1.2	Historique de l'énergie consommée par les cuves d'électrolyse [Beck, 1982].....	3
Figure 1.3	Cuve d'électrolyse de technologie AP60 (Rio Tinto Alcan) [Allais, 2013].....	4
Figure 1.4	Dépôts à l'interface entre l'aluminium et le bloc cathodique.....	6
Figure 2.1	Schéma général d'une cellule d'électrolyse.....	10
Figure 2.2	Schéma des différents dépôts dans la cellule d'électrolyse.....	13
Figure 2.3	Larges cristaux d'Al ₂ O ₃ dans la croûte (à gauche); cristaux d'Al ₂ O ₃ typiquement présents dans la boue (à droite). Les échantillons ont été traités avec AlCl ₃ pour retirer les fluorures [Thonstad <i>et al.</i> , 1982].....	16
Figure 2.4	Impact de l'augmentation du voltage sur une ancienne cellule [Sørliet et Øye, 2010].....	28
Figure 2.5	Résistance thermique de la paroi (R _w), du talus (R _{ledge}) et de l'interface entre le talus et le bain (R _{h1}). Résistance par les autres parties de la cellule (R ₂) [Kiss et Dassylva-Raymond, 2008].....	29
Figure 2.6	Mouvement occasionné par les gradients de tension superficielle et par le débit de gaz dans la cellule [Utigard et Toguri, 1991].....	30
Figure 2.7	Tourbillon de métal situé au-dessus du pied de talus [Siew <i>et al.</i> , 2005].....	31
Figure 3.1	Montage d'électrolyse de laboratoire.....	33
Figure 3.2	Couvercle du creuset en Inconel [®]	34
Figure 3.3	Cellule d'électrolyse expérimentale et tube de refroidissement.....	35
Figure 3.4	Correction du dosage d'alumine.....	36
Figure 3.5	Formation de croûte entre l'anode et la cathode.....	36
Figure 3.6	Surface d'une cellule d'électrolyse industrielle avant l'autopsie.....	39
Figure 4.1	Diagram of the deposits in the electrolysis cell.....	48
Figure 4.2	Top view of the experimental electrolysis cell.....	49
Figure 4.3	Positions of the deposits taken in the electrolysis cell.....	52
Figure 4.4	Alumina crystals observed by optical microscope.....	54
Figure 4.5	Alumina crystals observed by SEM-EDS.....	55
Figure 4.6	Cryolite ratio of the samples from test 2.....	56
Figure 4.7	Al ₂ O ₃ mass fraction of the samples from test 2.....	56
Figure 4.8	Cryolite ratio of the samples from test 3.....	57
Figure 4.9	Al ₂ O ₃ mass concentration of the samples from test 3.....	57
Figure 4.10	Al ₂ O ₃ mass fraction of the samples near of the cooled wall.....	58
Figure 4.11	Phase diagram of the bath as a function of alumina mass fraction.....	58
Figure 5.1	Diagram of the deposits in industrial electrolysis cell.....	67
Figure 5.2	Schematic diagram of the electrolysis cell in the furnace (front view).....	68
Figure 5.3	Top view of the electrolysis cell placed in the furnace.....	69
Figure 5.4	Reference axis for the position of the deposits taken in industrial cells.....	73
Figure 5.5	Alumina platelet in a ledge toe sample (highly supersaturated in alumina).....	76
Figure 5.6	Scheme of the various samples collected in the electrolysis cell B.....	78
Figure 5.7	Scheme of the various samples collected in the electrolysis cell C.....	79
Figure 5.8	Scheme of the various samples collected in the electrolysis cell D.....	79
Figure 6.1	DSC thermogram showing the reaction of α-Na ₃ AlF ₆ to β-Na ₃ AlF ₆ in bath of CR = 2.2, CaF _{2eq} = 5 % and Al ₂ O ₃ = 10 %.....	98

Figure 6.2	Typical DSC thermogram of synthetic bath (CR = 2.2, CaF _{2eq} = 5 % and 10 % Al ₂ O ₃)	99
Figure 6.3	DSC thermogram of industrial bath (CR = 2.2, CaF _{2eq} = 5 % and 10 % Al ₂ O ₃).....	100
Figure 6.4	Phase diagram of the Al ₂ O ₃ mass fraction in a bath of CR = 2.2 and CaF _{2eq} = 5 %	101
Figure 6.5	Phase diagram of the CaF _{2eq} content in a bath of CR = 2.2 and Al ₂ O ₃ = 10 %..	102
Figure 6.6	Phase diagram of the cryolite ratio in a bath of CaF _{2eq} = 5 % and Al ₂ O ₃ = 10 %	104
Figure 6.7	Liquid bath fraction, with CR = 2.2 and CaF _{2eq} = 5 %, depending on the Al ₂ O ₃ content	105
Figure 6.8	Liquid bath fraction, with CR = 2.2 and Al ₂ O ₃ = 10 %, depending on CaF _{2eq} ...	106
Figure 6.9	Liquid bath fraction, with CaF _{2eq} = 5 % and Al ₂ O ₃ = 10 %, depending on CR .	107
Figure 6.10	TG/DTA thermogram of a bath with CR = 2.2, CaF _{2eq} = 5 % and Al ₂ O ₃ = 10 %.....	108
Figure 6.11	TG/DTA thermogram of Na ₃ AlF ₆	109
Figure 7.1	Formation de bain solide sur l'aluminium liquide.....	114

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Propriétés des blocs cathodiques [Sørli et Øye, 2010]	11
Tableau 2.2 : Composition de la boue prélevée durant l'opération [Geay <i>et al.</i> , 2001].....	15
Tableau 2.3 : Principales phases dans les matériaux de recouvrement anodique (moyenne des données) [Zhang <i>et al.</i> , 2013]	16
Tableau 2.4 : Densité de la boue [Thonstad <i>et al.</i> , 1980].....	17
Tableau 2.5 : Densité apparente de l'accumulation d'alumine [Keller, 1984]	18
Tableau 3.1 : Conditions expérimentales de la cellule de laboratoire	37
Tableau 3.2 : Impact de l'alimentation d'Al ₂ O ₃	38
Tableau 3.3 : Impact du ratio de cryolite (CR).....	38
Tableau 3.4 : Composition du bain électrolytique acide	43
Table 4.1 : Parameters of the Laboratory Electrolysis Tests.....	50
Table 4.2 : Mass Concentration of the Thin Deposits, the Side Ledge and the Ledge Toe	53
Table 5.1 : Experimental Electrolysis Parameters.....	70
Table 5.2 : Mass Composition of Samples Taken in two Industrial Cells (%)	74
Table 5.3 : Chemical Composition of Samples Collected After the Experimental Tests B to D (%).....	80
Table 6.1 : General mass composition of the various deposits in the Hall-Héroult process [Allard <i>et al.</i> , 2014; Thonstad <i>et al.</i> , 1982; Keller, 2005; Geay <i>et al.</i> , 2001; Solheim, 1997]	96
Table 6.2 : Main reactions in the NaF-AlF ₃ -CaF ₂ system according to thermodynamic calculations.....	97

LEXIQUE

Terme technique	Définition
Boue (<i>Sludge</i>)	Dépôt se formant sur le bloc cathodique. Sa position varie selon les cellules d'électrolyse. Mais, elle est généralement située au centre de la cellule d'électrolyse. La boue est composée de bain électrolytique liquide et d'alumine solide en suspension à température d'opération. Toutefois, la boue peut contenir de l'aluminium et des impuretés en faible quantité.
Croûte de fond de cellule (<i>Bottom crust</i>)	Dépôt se formant sur le bloc cathodique. Ce dépôt est constitué majoritairement d'alumine (autour de 80 %). Il se comporte comme un solide lors de l'opération.
Dépôt (<i>Deposit</i>)	Phases présentes sur une surface.
Dépôt mince de surface (<i>Thin deposit</i>)	Dépôt se formant entre l'aluminium et le bloc cathodique. Il s'agit d'un film de bain sursaturé en alumine qui peut circuler à la surface du bloc cathodique. Ce dépôt a été observé lors des tests de laboratoire effectués dans le cadre de ce projet.
Effet anodique	Interruption des conditions d'électrolyse normales qui mène à la formation de $\text{CO}_{(g)}$, $\text{CF}_{4(g)}$ et $\text{C}_2\text{F}_6(g)$. Le voltage peut atteindre jusqu'à 30-40 V.
Efficacité de courant	Quantité d'aluminium produit par la cellule d'électrolyse par rapport à la quantité calculée selon la loi de Faraday.
Gelée de fond de cellule (<i>Bottom freeze</i>)	Dépôt se formant sur le bloc cathodique. À la différence de la boue, il est constitué de bain solidifié et de peu d'alumine. Il se forme lorsque la surchauffe du bain est trop faible ou par refroidissement.
Perte de potentiel	Perte d'énergie par effet d'ohm.
Pied de talus (<i>Ledge toe</i>)	Dépôt se formant sous le talus et sur le bloc cathodique. La position horizontale du pied de talus part de la paroi latérale jusqu'au début de la zone érodé du bloc cathodique. Le pied de talus est formé généralement par un mécanisme de refroidissement.
Talus (<i>Side ledge</i>)	Dépôt se formant sur la paroi latérale (<i>Side wall</i>). Il est constitué principalement de bain solidifié. Il se forme par refroidissement par le côté de la cellule.

LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Définition
<i>CR</i>	Ratio de cryolite molaire ou NaF/AlF ₃ (<i>Cryolite ratio</i>)
<i>DRX (XRD)</i>	Diffraction des rayons X (<i>X-ray diffraction</i>)
<i>DSC</i>	Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
<i>DTA</i>	Analyse thermodifférentielle (<i>Differential thermal analysis</i>)
<i>EDS</i>	Analyse dispersive en énergie (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
<i>MEB (SEM)</i>	Microscopie électronique à balayage (<i>Scanning electron microscope</i>)
<i>TG (TGA)</i>	Thermogravimétrie (<i>Thermogravimetric analysis</i>)
<i>XRF</i>	Spectrométrie de fluorescence X (<i>X-ray fluorescence</i>)

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte et problématique

1.1.1 Contexte industriel

Le Canada est un joueur majeur dans l'industrie mondiale de l'aluminium. Sa production annuelle se situe près des 3 millions de tonnes, ce qui place le Canada au troisième rang des pays exportateurs d'aluminium [Aluminum Association of Canada, 2012]. L'aluminium est un matériau léger et recyclable et il fait partie des matériaux qui seront en demande dans les années à venir. La production mondiale d'aluminium était de 45 millions de tonnes en 2013 et les prédictions la situent à 60 millions de tonnes en 2020 [International Aluminium Institute, 2014].

Le Québec possède l'avantage de produire son électricité à partir des barrages hydro-électriques. Si l'on considère globalement la production de l'aluminium, l'émanation de gaz à effet de serre, particulièrement le CO₂, est donc réduite grandement comparativement aux producteurs qui puisent leur énergie des combustibles fossiles. On parle de 5,7 tonnes de CO₂ équivalent par tonne d'aluminium contre 19,5 tonnes de CO₂ équivalent par tonne d'aluminium lorsque produit par le charbon [FQNRT, 2009].

La concurrence dans ce secteur provient principalement de la Chine, de la Russie et du Moyen-Orient. Un contexte international hautement compétitif oblige le Québec de se maintenir avant-gardiste au sujet des technologies de production d'aluminium. Autour du tiers du coût de production de l'aluminium de première fusion se situe au niveau de l'énergie. Par conséquent, l'efficacité énergétique des cuves d'électrolyse doit être sans cesse améliorée pour que l'industrie québécoise demeure compétitive mondialement.

1.1.2 Procédé de production d'aluminium

Le procédé Hall-Héroult a été découvert en 1886 et il porte le nom de ses inventeurs. L'invention consiste à effectuer l'électrolyse de l'alumine (Al₂O₃) qui est dissoute dans la cryolite liquide (Na₃AlF₆) pour produire l'aluminium. Des sels fondus tels que le fluorure d'aluminium (AlF₃) et le fluorure de calcium (CaF₂) modifient les propriétés de l'électrolyte en diminuant la température de fusion du bain électrolytique. Le bain électrolytique se compose donc principalement de Na₃AlF₆, AlF₃, CaF₂ et Al₂O₃. Il est représenté par le système quaternaire NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃.

En plus du procédé Hall-Héroult, il y a le procédé Bayer qui consiste en l'extraction de l'alumine par la digestion à base de NaOH à haute température et à haute pression. Cette étape est suivie par de la clarification, de la précipitation, un lavage et finalement par l'étape de calcination. Les hydroxydes d'aluminium (gibbsite, boehmite et diaspore) se font calciner dans l'objectif de produire de l'alumine anhydre de qualité pour être acheminé aux cellules d'électrolyse de production d'aluminium. L'alumine de grade d'électrolyse est composée principalement par une série de phases métastables (γ , δ , ζ , θ) et elle contient une faible fraction de la phase stable alpha. La composition de l'alumine d'alimentation varie selon les usines qui la produisent.

L'alumine est acheminée de façon semi-continue dans la cellule d'électrolyse par des casseurs-alimenteurs. Les casseurs servent à briser la croûte de recouvrement anodique et de bain solidifié. Ils sont situés au centre des cellules d'électrolyse modernes. Des jets de 1 à 2 kg d'alumine sont effectués toutes les minutes par les alimenteurs [Thonstad *et al.*, 2001]. La figure 1.1 présente le procédé Hall-Héroult, où l'alumine est réduite en aluminium.

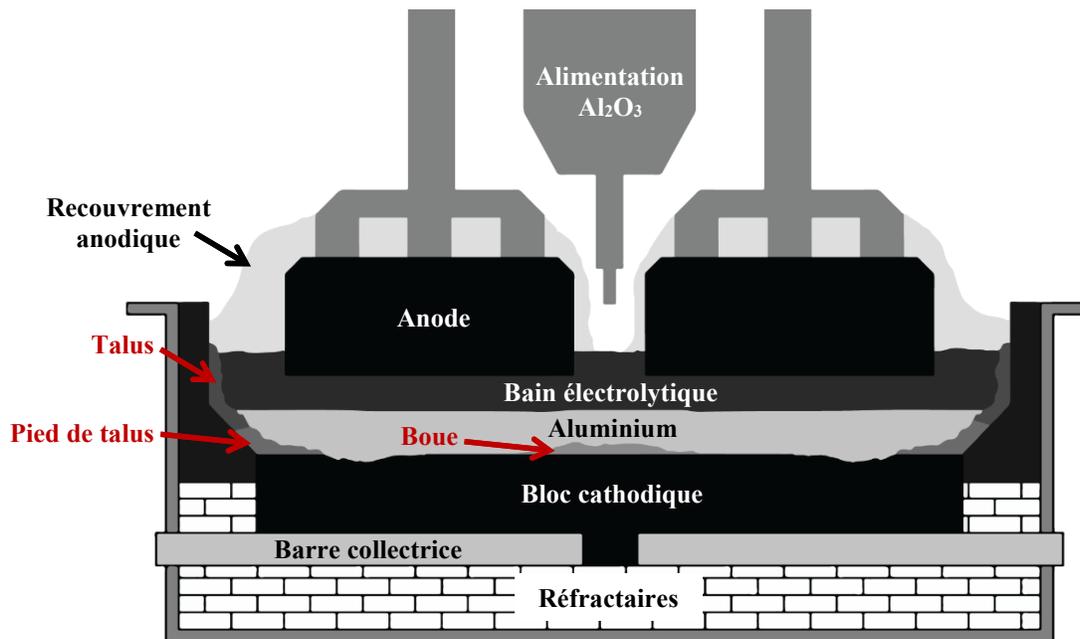


Figure 1.1 Schéma du procédé Hall-Héroult

La quantité d'alumine alimentée est contrôlée entre 2 et 3 %¹ selon sa concentration dans le bain électrolytique. Une concentration d'alumine plus faible engendre des effets anodiques et

¹ Toutes les concentrations sont exprimées de façon massique, sauf exception spécifiée.

une concentration plus élevée augmente les risques de former de la boue par la suralimentation d'alumine. Un effet anodique se définit par l'interruption des conditions d'électrolyse normales et mène à la formation de $\text{CO}_{(g)}$, $\text{CF}_{4(g)}$ et $\text{C}_2\text{F}_6(g)$ à des voltages allant jusqu'à 30-40 V [Thonstad *et al.*, 2001].

1.1.3 Consommation énergétique du procédé

L'énergie nécessaire pour produire l'aluminium par le procédé Hall-Héroult a diminué grandement durant le dernier siècle. La figure 1.2 démontre l'historique de la consommation d'énergie provenant des cellules d'électrolyse.

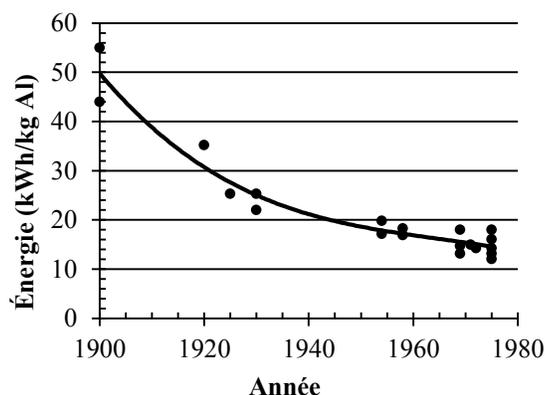


Figure 1.2 Historique de l'énergie consommée par les cuves d'électrolyse [Beck, 1982]

La consommation d'énergie peut être améliorée, entre autres, en diminuant la résistance électrique des matériaux de la cellule d'électrolyse qui interfère avec le passage du courant. Par exemple, la conductivité de l'anode, du bain électrolytique, du bloc cathodique et des barres collectrices peut être améliorée pour diminuer les pertes des voltages. De plus, des dépôts se forment au pourtour et au centre de la cellule d'électrolyse. Les dépôts au pourtour, appelés pied de talus, et les dépôts au centre, appelés boue, engendrent une restriction majeure pour le courant. La consommation d'énergie est aussi améliorée en diminuant les pertes thermiques entourant la cuve d'électrolyse. Ces pertes d'énergie s'ajoutent à l'énergie théorique minimale pour réduire l'alumine en aluminium selon l'équation 1.1.



Le ΔH_{tot} théorique pour réduire l'alumine en aluminium est 5,64 kWh/kg d'aluminium. Ce calcul est basé sur l'enthalpie de la réaction qui est de 550 kJ/mol à 1000 °C [Thonstad *et al.*, 2001]. De plus, en considérant l'énergie nécessaire pour chauffer les réactifs jusqu'à la température d'opération (977 °C), l'énergie minimale pour produire l'aluminium devient

6,34 kWh/kg d'aluminium produit. Cette valeur considère une efficacité de courant parfaite (calculée avec les lois de Faraday). Actuellement, les cuves modernes consomment autour de 13 kWh/kg d'aluminium [Allais, 2013]. La figure 1.3 présente une cellule d'électrolyse de dernière technologie utilisée par Rio Tinto Alcan.



Figure 1.3 Cuve d'électrolyse de technologie AP60 (Rio Tinto Alcan) [Allais, 2013]

Les cellules d'électrolyse de technologie AP60 fonctionnent à un courant de 600 kA et la prévision de leur consommation énergétique à court terme est de 12 kWh/kg d'aluminium produit [Allais, 2013]. Selon la consommation actuelle des cuves d'électrolyse et l'énergie minimum théorique, il y a seulement la moitié de l'énergie consommée qui sert à réduire l'alumine en aluminium. La différence entre l'énergie consommée et l'énergie théorique se retrouve sous la forme de chaleur dissipée dans le procédé. La recherche sur l'optimisation de l'efficacité énergétique des cellules d'électrolyse industrielle a donc un impact important au niveau environnemental et économique.

1.1.4 Problématique

Ce projet de recherche vise principalement à réduire les coûts de production de l'aluminium par la diminution de la perte de potentiel, ou chute ohmique, qui est présente à l'interface entre le bloc cathodique et l'aluminium. Cette diminution d'efficacité énergétique est causée par la formation de dépôts restreignant le passage du courant à cette interface. La perte de voltage occasionné par les dépôts à la surface cathodique a été estimée entre 150 et 200 mV, soit 4 à 5 % de perte énergétique [Kvande *et al.*, 1997]. Toutefois, cette estimation demeure grossière et il n'existe actuellement aucune donnée précise de la perte de potentiel exacte associée à la formation excessive de dépôts à surface du bloc cathodique.

1.2 Définition du projet de recherche

1.2.1 Amélioration de l'efficacité énergétique du procédé Hall-Héroult

Les travaux de recherches sur l'efficacité énergétique du procédé Hall-Héroult sont effectués dans l'objectif d'atteindre des économies sur le coût de production de l'aluminium par l'électrolyse de l' Al_2O_3 . Par conséquent, la diminution de l'énergie requise pour produire l'aluminium permet aussi de réduire l'emprunte environnemental du procédé. Afin d'arriver à ces objectifs globaux, les interfaces susceptibles d'occasionner des pertes de potentiel ont d'abord été décortiquées. L'interface entre l'aluminium et le bloc cathodique a été sélectionnée pour être étudiée en profondeur puisqu'elle contient des dépôts qui sont responsables de divers problèmes d'opération. Entre autres, la formation majeure de dépôts perturbe la stabilité de la cellule d'électrolyse et engendre une restriction importante pour le courant. La formation excessive de dépôts peut mener jusqu'à l'arrêt prématuré de la cellule d'électrolyse [Sørli et Øye, 2010].

1.2.2 Quantification de la composition chimique des dépôts

L'étude de la formation des dépôts dans les cellules d'électrolyse engendre de nouvelles connaissances sur le procédé Hall-Héroult. Les études de formation des dépôts, qui ont été effectuées dans les dernières décennies, divulguent des informations importantes sur la composition générale des dépôts de boue au centre de la cellule. De plus, certains articles suggèrent des mécanismes de formation de la boue au centre de la cellule. Toutefois, les articles précédents ne décrivent pas ou très peu la formation des dépôts au pourtour de la cellule d'électrolyse, appelés pied de talus. Récemment, les méthodes de quantification du bain électrolytique ont été grandement améliorées [Feret, 2008]. La caractérisation se fait présentement en utilisant la méthode de quantification Rietveld. Cette technique simule, par minimisation de la somme des carrés, des patrons de diffraction afin de reproduire les résultats obtenus par les analyses DRX (Diffraction des Rayons X). Précédemment, les résultats de la caractérisation des dépôts étaient reportés sous la forme des espèces suivantes : Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2 et Al_2O_3 (par bilan basé sur des analyses élémentaires). Actuellement, les méthodes de caractérisation permettent de détecter et de quantifier adéquatement davantage d'espèces chimiques. Les phases suivantes peuvent être déterminées adéquatement à l'aide de la quantification Rietveld et des analyses DRX : Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, NaAlF_4 , $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, NaCaAlF_6 , $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$, CaF_2 , NaF , AlF_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$

(β - Al_2O_3), Al_4C_3 , Al and C. Cette quantification plus précise permet d'obtenir la composition détaillée des dépôts. Elle apporte des informations nouvelles sur les différentes phases qui peuvent se solidifier durant l'opération. À partir de la composition des dépôts, les mécanismes occasionnant la formation de dépôts peuvent être approfondis.

1.2.3 Description des réactions présentes dans les dépôts

Les mécanismes de formation des dépôts sont complexes et se déroulent à haute température (autour de $960\text{ }^\circ\text{C}$). Les analyses thermodynamiques sont très utiles pour comprendre les différentes réactions qui se produisent lors de l'opération des cellules d'électrolyse. La simulation des différentes réactions dans les cellules d'électrolyse se fait par la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Le logiciel de simulation thermodynamique, FactSage, et ses différentes banques de données ont été améliorés à travers les années. Il permet présentement de bien représenter la majorité des réactions présentes dans le système $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Chartrand et Pelton, 2002]. Les études thermodynamiques précédentes décrivent principalement le bain électrolytique au-dessus du métal. Toutefois, l'étude du comportement des dépôts dans des cellules d'électrolyse par des analyses thermodynamiques n'a pas fait office de publication jusqu'à présent.

1.2.4 Définition du projet

Le projet de recherche a été élaboré dans l'objectif de réduire la consommation énergétique du procédé de production d'aluminium et, par conséquent, de satisfaire un besoin de l'industrie. À l'interface entre l'aluminium et le bloc cathodique, il y a présence de dépôts susceptibles d'augmenter les pertes de potentiel en plus de causer des problèmes d'opération. La figure 1.4 présente l'endroit où se forment les dépôts qui seront étudiés dans le cadre du projet.

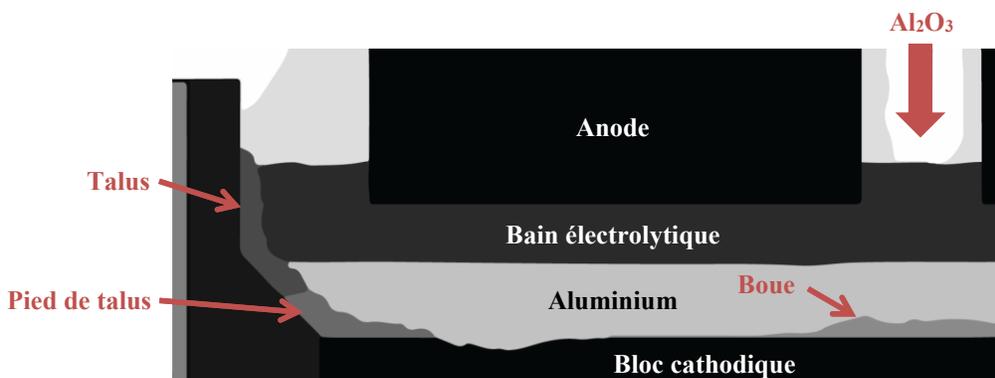


Figure 1.4 Dépôts à l'interface entre l'aluminium et le bloc cathodique

La quantité de dépôts présents à la surface du bloc cathodique dépend de différents paramètres qui sont étudiés dans le cadre du projet. Les dépôts se situant au pourtour de la cellule, particulièrement le pied de talus, seront étudiés en profondeur afin de résoudre cette problématique industrielle. Parallèlement, la composition de certains autres dépôts présents à la surface cathodique sera aussi décrite. Parmi ces dépôts, il y a la boue et la croûte de fond de cellule qui se retrouvent principalement au centre des cellules, les dépôts minces de surface qui se retrouvent entre l'aluminium et le bloc cathodique et la gelée de fond de cellule qui se forme par refroidissement local tel que discuté dans les chapitres 4, 5 et 6.

Précisément, le projet de recherche cible l'étude de l'évolution du pied de talus dans une cellule d'électrolyse. De plus, cette étude passe par la compréhension des mécanismes qui régissent son expansion, elle détaille sa composition et elle décrit son impact général sur la performance de la cellule d'électrolyse. Cette recherche vient à la suite des travaux effectués sur la pénétration de certains composés du bain dans le bloc cathodique et sur les phénomènes de carburation présents à la cathode [Brisson, 2005; Lebeuf *et al.*, 2010].

1.3 Objectifs du projet de recherche

1.3.1 Objectif principal

- Déterminer les principaux mécanismes de formation du pied de talus afin de contrôler son comportement lors de l'opération des cellules d'électrolyse industrielles.

1.3.2 Objectifs secondaires

- Déterminer la composition chimique des dépôts situés à la surface du bloc cathodique de cellules d'électrolyse industrielles.
- Évaluer l'impact de la suralimentation sur la formation des dépôts à l'interface entre l'aluminium et le bloc cathodique à l'aide d'un montage expérimental.
- Évaluer l'impact du ratio de cryolite du bain électrolytique sur la formation des dépôts à l'aide d'un montage expérimental.
- Effectuer l'étude thermodynamique afin de déterminer le comportement des dépôts lors de l'opération des cellules d'électrolyse industrielles.
- Réaliser des analyses calorimétriques sur des échantillons de dépôts pour déterminer les principales réactions se déroulant lors de l'opération.

1.4 Contributions originales

1.4.1 Contribution à l'industrie de l'aluminium

Les mécanismes de dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique ont été étudiés en profondeur durant les dernières décennies. Malgré que les techniques d'alimentation d'alumine se soient améliorées dans l'industrie, il y a toujours présence de dépôts à l'interface entre l'aluminium et le bloc cathodique. Donc, le besoin de l'industrie est de comprendre les paramètres qui influencent la formation de dépôts. Les recherches sont effectuées dans l'objectif de répondre à la problématique industrielle par la découverte de nouvelles connaissances scientifiques expliquant la formation de ces dépôts. Les paragraphes suivants présentent les contributions originales engendrées par ce projet.

1.4.2 Raffinement des méthodes de caractérisation

Tout d'abord, les méthodes de caractérisation ont été améliorées afin de déterminer précisément les espèces chimiques présentes dans les dépôts. Par rapport aux précédentes publications sur la boue, les nouvelles techniques permettent de déterminer davantage de phases cristallines, d'estimer la fraction amorphe des échantillons et de déterminer la concentration d'alumine de façon précise par des analyses élémentaires d'oxygène. Les méthodes utilisées dans cette étude établissent de façon détaillée la composition chimique des dépôts, permettant ainsi de mieux comprendre leur comportement dans les cellules d'électrolyses. Ces méthodes de caractérisation seront détaillées dans le chapitre 3.

1.4.3 Effet du taux d'alimentation d' Al_2O_3 et de la chimie du bain électrolytique

Un montage de laboratoire a été élaboré afin de déterminer les mécanismes de formation des dépôts et de tester les paramètres qui les influencent. Ce montage est composé d'une cellule d'électrolyse placée dans un four pour réguler la température. Les effets de différents taux d'alimentation d' Al_2O_3 ont été testés. De plus, la formation d'un pied de talus a pu être observée sur une section refroidie de la cellule. Les résultats découlant de ces tests ont permis de publier un article révisé par les pairs dans le cadre du TMS 2014 de San Diego. Cette publication apporte une meilleure compréhension de la formation de dépôts dans les cellules d'électrolyse industrielles, détaille la composition chimique de dépôts industriels et de laboratoire et décrit différents autres phénomènes présents dans les cellules d'électrolyse. Cet article est présenté au chapitre 4.

De plus, la formation de dépôts a pu être étudiée en variant le ratio de cryolite du bain électrolytique utilisé dans la cellule d'électrolyse. La composition chimique de différents dépôts industriels et de laboratoire est décrite de façon très détaillée. Les réactions chimiques prenant place dans les dépôts et le bain électrolytique sont expliquées dans l'article soumis au journal *Metallurgical and Materials Transactions B* présenté au chapitre 5.

1.4.4 Étude du comportement des dépôts par des analyses thermochimiques et thermodynamiques

Une étude thermodynamique a été effectuée dans l'objectif de déterminer le comportement des dépôts lors de l'opération des cellules d'électrolyse. Les résultats de cette étude ont été contre vérifiés par des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les analyses DSC ont permis de confirmer les températures de certaines transitions de phases représentant le comportement des dépôts. Cette étude décrit la fraction solide-liquide des différents dépôts en fonction de leur chimie et détermine les réactions se déroulant dans ce système quaternaire selon différentes chimies de bain électrolytique. À l'aide des températures de transitions de phases, il est possible de prédire le comportement des dépôts dans les cellules d'électrolyse, lorsque les températures de formation sont couplées avec le bilan thermique. Cet article, soumis au journal *Thermochimica Acta*, est présenté au chapitre 6.

1.5 Plan du document

Le document est divisé en 8 chapitres. Tout d'abord, il y a l'introduction qui met en contexte le projet. Ensuite, une revue de la littérature a été complétée afin de situer le projet de recherche par rapport aux connaissances scientifiques précédentes (chapitre 2). Par la suite, la méthodologie de recherche est décrite au chapitre 3. Elle décrit les méthodes de caractérisation, le matériel utilisé et le montage expérimental qui ont permis d'étudier la formation des dépôts. Les chapitres 4, 5 et 6 présentent trois articles sur la formation des dépôts. Ils étudient la formation de dépôts par la suralimentation et vérifient l'effet la chimie du bain. Le comportement des dépôts dans les cellules d'électrolyse industrielles est aussi décrit. Le chapitre 7 décrit l'impact des résultats pour le domaine industriel. Le chapitre 8 résume les travaux et propose des projets qui pourraient être réalisés dans le futur.

CHAPITRE 2

ÉTAT DE L'ART

2.1 Procédé Hall-Héroult

Le procédé de production de l'aluminium a évolué depuis son invention en 1886 et l'énergie requise pour réduire l' Al_2O_3 a diminué significativement telle que présentée précédemment (figure 1.2). La recherche et développement sur le procédé a permis d'augmenter la durée de vie des cellules d'électrolyse, d'abaisser les cibles de voltage d'opération, d'augmenter l'efficacité de courant et de réduire l'émission de gaz nocifs pour l'environnement. Par conséquent, les matériaux composant la cellule d'électrolyse ont été améliorés, la composition du bain électrolytique a été modifiée et le design des cellules d'électrolyse a été ajusté. La figure 2.1 présente les différentes composantes de la cellule d'électrolyse.

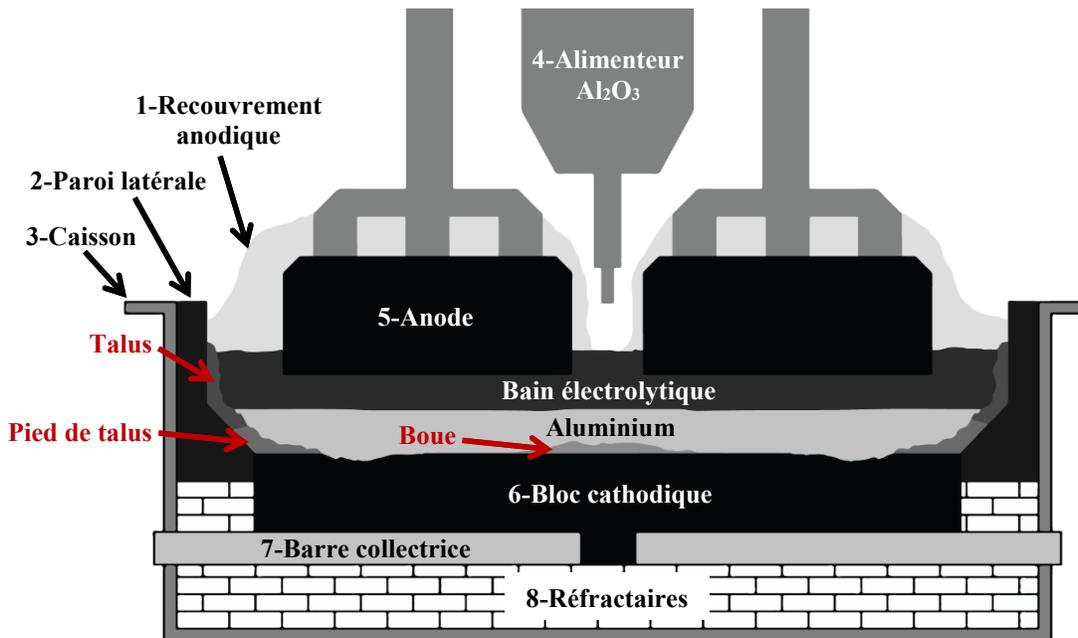


Figure 2.1 Schéma général d'une cellule d'électrolyse

Certaines composantes de la cellule d'électrolyse sont susceptibles d'influencer la formation des dépôts dans les cellules d'électrolyse. Le bilan thermique des cellules d'électrolyse en opération doit être contrôlé rigoureusement afin d'éviter la formation excessive de bain solidifié ou de faire fondre le talus de protection. Pour comprendre les facteurs influençant le bilan thermique, les principales composantes de la cellule seront décrites brièvement.

La cellule d'électrolyse est bâtie dans un caisson d'acier (3). Elle est recouverte d'un matériau de revêtement anodique (1) afin de réduire les pertes thermiques par la partie supérieure. Ce

matériau est composé principalement de bain électrolytique et d'alumine [Zhang *et al.*, 2013]. La paroi latérale (2) est composée de matériaux avec une bonne conductivité thermique. Elle est généralement composée d'un mur de SiC et de blocs de carbone liés avec de la pâte de brasque [Sørliet et Øye, 2010]. Les alimenteurs d' Al_2O_3 (4) sont placés au centre de la cellule. La quantité d'alimenteurs varie selon les technologies et chacun contient une pointe permettant de briser la croûte de bain solidifié qui se forme entre chaque période d'alimentation. Les anodes précuites (5) sont fabriquées de carbone et elles sont changées tous les 30 jours environ, selon les technologies [Sørliet et Øye, 2010]. L'anode se fait consommer durant la réaction d'électrolyse selon l'équation 2.1.



Le choix des matériaux constituant les blocs cathodiques (6) pourrait avoir un impact majeur sur la formation de bain solidifié. Par conséquent, certains types de dépôts (talus et pied de talus) se comporteraient différemment selon le type de bloc cathodique. Le choix de matériaux cathodique est basé selon la conductivité électrique et la résistance des blocs à la corrosion du bain électrolytique. De plus, la conductivité thermique de chaque type de bloc influence les profils de température à l'intérieur des cellules d'électrolyse. Les principaux matériaux utilisés et leurs propriétés sont présentés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Propriétés des blocs cathodiques [Sørliet et Øye, 2010]

Propriétés	Unités	Type de bloc cathodique			
		Amorphe	Semi-graphitique	Semi-graphitisé	Graphitisé
Densité réel	g/cm^3	1,85-1,95	2,05-2,15	2,05-2,18	2,2
Densité apparente	g/cm^3	1,50-1,55	1,60-1,70	1,55-1,65	1,6-1,8
Résistance électrique	$\mu\Omega\text{m}$	30-50	15-30	12-18	8-14
Conductivité thermique	W/Km	8-15	30-45	32	80-120

De façon générale, les valeurs de conductivité électrique et thermique augmentent avec le niveau de graphitisation des matériaux. Les pertes de chaleur augmentent avec l'utilisation de blocs graphitisés comparativement aux blocs amorphes avec un même design de cuve d'électrolyse. De plus, les blocs cathodiques se dégradent durant la vie de la cellule d'électrolyse. Une érosion locale débute immédiatement à l'extrémité du pied de talus tel que démontré à la figure 2.1. Initialement, la surface du bloc cathodique ne contient pas d'érosion.

Elle s'érode continuellement durant la vie de la cellule d'électrolyse. La réduction de l' Al_2O_3 se produit à la cathode électrochimique, c'est-à-dire à la surface de l'aluminium. L'équation 2.2 résume cette réaction [Thonstad *et al.*, 2001].



Dans le cadre de ce projet, le design des cellules industrielles sera analysé brièvement afin de comprendre son impact sur la formation de pied de talus. Principalement, le design des cellules a un impact sur le bilan thermique et, par conséquent, sur les pertes de chaleur présentes autour du pied de talus.

2.2 Définition des différents dépôts

La boue est composée en grande partie (environ 20 à 50 %) d'alumine alpha non dissoute dans un bain saturé en alumine. La température de liquidus correspondante est largement supérieure à la température d'opération. La densité de la boue se situe autour de $2,4 \text{ g/cm}^3$ selon la concentration d'alumine alpha et la composition du bain électrolytique. Elle dépasse largement celle du bain électrolytique et de l'aluminium liquide. La boue n'est pas distribuée de façon homogène au fond de la cellule d'électrolyse. Le mouvement du métal influence la distribution de la boue dans certaines parties de la cellule [Sørli et Øye, 2010]. La composition de la boue a été étudiée par plusieurs, de façon générale, et ses propriétés ne sont pas définies exactement.

Le pied de talus a un mécanisme de formation différent de la boue. Le pied de talus se forme lorsque la température au pourtour de la cellule est inférieure à la température de solidification. Il consiste en un mélange de bain électrolytique et d'alumine solide, situé au pied des parois latérales. Le pied de talus peut se rendre sous l'anode lors de son expansion. Les matériaux de bloc cathodique ont un impact important sur l'expansion du pied de talus. Une cathode composée de graphite, matériau qui conduit davantage la chaleur, est sujette à un risque plus grand d'expansion du pied de talus avec les mêmes paramètres d'opération [Sørli et Øye, 2010]. Plusieurs autres paramètres, peu détaillés dans la littérature, influencent l'évolution du pied de talus et sa composition. La composition du pied de talus n'est pas donnée dans les précédentes publications. Le pied de talus est discuté brièvement dans certaines publications de bilan thermique de cellule d'électrolyse [Jianfei *et al.*, 2012; Dupuis

et Bojorevics, 2005]. Afin de visualiser la boue et le pied de talus dans une cellule d'électrolyse, voici le schéma suivant :

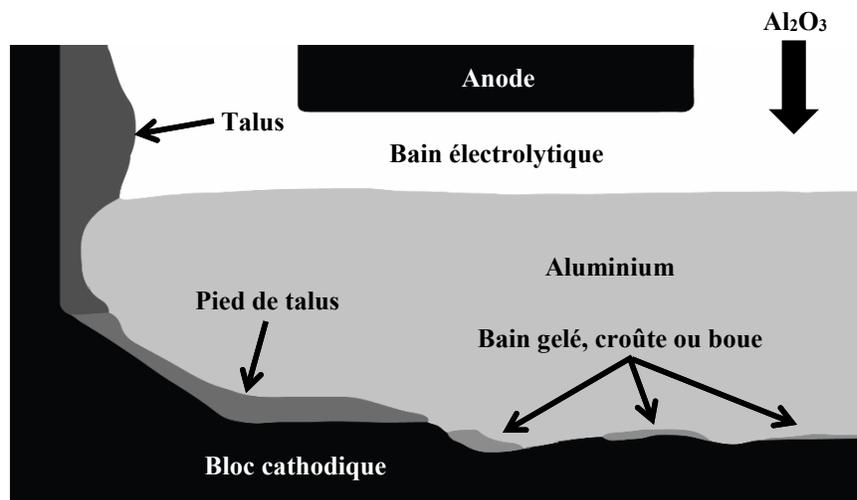


Figure 2.2 Schéma des différents dépôts dans la cellule d'électrolyse

Il est parfois difficile de déterminer la frontière entre un pied de talus qui a pris de l'expansion et la boue qui s'est formée sous l'anode. De plus, les mécanismes de formation ne sont pas les mêmes. Afin de différencier clairement ces deux dépôts, voici les définitions qui sont données par l'auteur:

Pied de talus : Dépôt se formant sous le talus et sur le bloc cathodique. La position (*Ledge toe*) horizontale du pied de talus part de la paroi latérale jusqu'au début de la zone érodé du bloc cathodique. Le pied de talus est formé généralement par un mécanisme de refroidissement.

Boue : Dépôt se formant sur le bloc cathodique. Sa position varie selon les (*Sludge*) cellules d'électrolyse. Mais, elle est généralement située au centre de la cellule d'électrolyse. La boue est composée de bain électrolytique liquide et d'alumine solide en suspension à la température d'opération.

Le pied de talus et la boue sont les principaux dépôts retrouvés à la surface des cellules d'électrolyse. Ils ont des mécanismes de formation différents. Cependant, il y a d'autres types de dépôts qui n'entrent pas dans ces deux définitions.

Talus : (<i>Side ledge</i>)	Dépôt se formant sur la paroi latérale (<i>Side wall</i>). Il est constitué principalement de bain solidifié. Il se forme par refroidissement par le côté de la cellule.
Gelée de fond de cellule : (<i>Bottom freeze</i>)	Dépôt se formant sur le bloc cathodique. À la différence de la boue, il est constitué de bain solidifié et de peu d'alumine. Il se forme lorsque la surchauffe du bain est trop faible ou par refroidissement.
Croûte de fond de cellule : (<i>Bottom crust</i>)	Dépôt se formant sur le bloc cathodique. Ce dépôt est constitué majoritairement d'alumine (autour de 80 %). Il se comporte comme un solide lors de l'opération.
Dépôt mince de surface : (<i>Thin deposit</i>)	Dépôt se formant entre l'aluminium et le bloc cathodique. Il s'agit d'un film de bain sursaturé en alumine qui peut circuler à la surface du bloc cathodique. Ce dépôt a été observé lors des tests de laboratoire effectués dans le cadre de ce projet. Il est décrit dans l'article présenté au Chapitre 4.

Les six dépôts définis précédemment sont les plus susceptibles de se retrouver dans les cellules d'électrolyse industrielles. Les définitions précédentes sont basées sur la littérature disponible jusqu'à présent et ils ont été améliorés en tenant compte des résultats obtenus par ce projet de recherche.

2.3 Compositions et propriétés des dépôts

2.3.1 Compositions des différents types de dépôts

Plusieurs études ont été effectuées par le passé afin de déterminer la composition de la boue et des croûtes de fonds de cuve. Ces études présentent les compositions d'échantillons prélevés dans des cellules d'électrolyse industrielles provenant de diverses technologies. La composition de la boue a été étudiée par Geay *et al.* en 2001. Cet article décrit les résultats de la caractérisation de boue prélevée dans les usines Tomago et St-Jean. Elle inclut aussi les résultats de l'étude de Taylor *et al.* fait en 1990 (compagnie Comalco). Les échantillons ont été recueillis à l'aide d'un outil spécialement fabriqué pour l'échantillonnage. La boue a été grattée dans le fond des cellules industrielles avec cet outil. Le récipient était conçu pour laisser s'écouler le métal. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.2:

Tableau 2.2 : Composition de la boue prélevée durant l'opération [Geay *et al.*, 2001]

Échantillons	Bain électrolytique			Boue		
	Al ₂ O ₃ (%)	Excès AlF ₃ (%)	CaF ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Excès AlF ₃ (%)	CaF ₂ (%)
Comalco [Taylor <i>et al.</i> , 1990]		8,2		42	2,5	
		8,2		43	2,4	
	-	8,6	-	41	2,3	-
		9,8		51	2,6	
		12,8		39	5,2	
		12,8		39	5,2	
Tomago (1999)	-	-	-	46	1,3	2,5
				43	0,3	3,2
St-Jean (1999)	3,6	13,3	4,7	39	1,2	2,8
	6,3	7,6	5,0	41	2,8	2,9
	6,3	7,6	5,0	49	2,0	2,4
	2,9	7,3	5,0	36	3,1	2,9
	2,9	7,3	5,0	41	2,5	2,7
	2,0	12,0	5,2	48	0,2	2,2
	2,6	12,7	4,9	34	2,5	3,4

Dans le cadre de l'étude réalisée par Geay *et al.*, la composition de CaF₂ a été déterminée par fluorescence, la composition d'AlF₃ a été déterminée par une méthode chimique et la quantité d'Al₂O₃ a été déterminée par une méthode utilisant un bilan massique. Il n'y a pas de corrélation entre l'excès d'AlF₃ dans le bain et la quantité d'AlF₃ présente dans la boue selon Geay *et al.* L'excès de fluorure d'aluminium dans la boue demeure plus bas que dans le bain. La boue est donc moins acide que le bain. Ces études ne présentent pas les positions exactes où les échantillons étaient prélevés et elles ne décrivent que sommairement les phases présentes dans les dépôts. Les études menées par Thonstad *et al.* en 1980 et Keller en 1984 et en 2005 sur la formation de la boue assument toutes une concentration d'Al₂O₃ dans la boue d'environ 40 %. Il y a donc très peu d'études détaillant la composition de la boue et les endroits où les échantillons sont prélevés sont très approximatifs.

La croûte présente au fond des cellules d'électrolyse a été étudiée par Thonstad *et al.* en 1982. Ces dépôts de croûte à la surface cathodique sont composés de 65 à 85 % d'Al₂O₃ et de bain électrolytique. L'étude a été effectuée dans le but de former des croûtes à la surface d'une cathode de laboratoire pour ainsi comprendre les mécanismes de formation de la croûte et

vérifier sa composition. La surface de la cathode a été refroidie entre 15 et 20 °C plus bas que la température du bain pour former la croûte. La croûte formée en laboratoire a une composition semblable à celle qui est retrouvée dans des cellules industrielles. Les échantillons de croûte ont la particularité d'être composés de gros cristaux d'alumine alpha pouvant atteindre jusqu'à 4 mm de largeur. Ces cristaux ont une couleur jaunâtre et ils peuvent se dissoudre à une vitesse d'environ 5 mm/h dans le bain électrolytique. La figure 2.3 présente une image SEM des cristaux présents dans la boue:

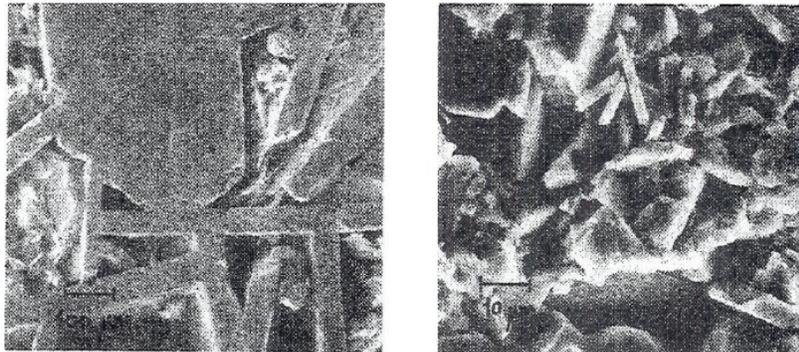


Figure 2.3 Larges cristaux d' Al_2O_3 dans la croûte (à gauche); cristaux d' Al_2O_3 typiquement présents dans la boue (à droite). Les échantillons ont été traités avec AlCl_3 pour retirer les fluorures [Thonstad *et al.*, 1982]

Les résultats ont démontré que les croûtes d'alumine et de bain sont causées par le refroidissement et que la dissolution de l' Al_2O_3 est inhibée par le métal qui sépare les dépôts du bain. Il doit y avoir un excès d'alumine pour qu'il y ait formation de croûte à la surface de la cathode et un refroidissement pour former de larges cristaux.

La boue peut se former lorsque des morceaux de recouvrement anodique tombent dans la cellule d'électrolyse. Les matériaux de recouvrement anodique peuvent se retrouver dans le fond de la cellule lorsqu'il y a un changement d'anode, un recouvrement ou une alimentation d' Al_2O_3 [Geay *et al.*, 2001]. Ce matériau contient une grande quantité d' Al_2O_3 tel que démontré dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Principales phases dans les matériaux de recouvrement anodique (moyenne des données) [Zhang *et al.*, 2013]

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%)	Na_3AlF_6 (%)	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (%)	CR
15	1	48	10	2,4

La chute de matériaux de recouvrement anodique ajoute rapidement une quantité d'alumine importante dans le bain électrolytique. Les morceaux de recouvrement mesurent plusieurs cm de hauteur et ils se dissolvent lentement dans le bain électrolytique.

2.3.2 Propriétés de la boue

Conductivité électrique

La boue peut augmenter la résistance à la surface du bloc cathodique et, par conséquent, engendrer une augmentation du potentiel nécessaire pour produire l'aluminium. De plus, la quantité d'énergie fournie aux cellules d'électrolyse doit être augmentée afin de remédier au problème de boue. Des données expérimentales de la boue « molle », faiblement sursaturée en alumine, révèlent une valeur de 1,0 S/cm de conductivité [Geay *et al.*, 2001]. La résistance électrique de la boue est environ deux fois supérieure à celle du bain électrolytique liquide, selon ce même auteur. La conductivité expérimentale publiée dans cet article a été mesurée dans une cellule d'électrolyse de laboratoire. La hauteur de la boue a été mesurée avec plusieurs tiges qui ont été insérées dans la cellule. Toutefois, cette mesure de conductivité électrique provient d'une boue formée en laboratoire dont la composition chimique n'est pas connue. La quantité d'alumine devrait faire varier énormément cette valeur puisque sa conductivité électrique est très faible. De plus, la boue recouvrirait totalement la surface de la cellule de laboratoire présentée dans cet article. Dans l'industrie, la boue est présente de façon hétérogène à la surface des cellules industrielles.

Densité apparente

La densité de la boue varie principalement en fonction de sa composition en alumine. Elle varie aussi selon la composition du bain électrolytique et de la température. Le tableau 2.4 affiche les densités de la boue en fonction de la fraction d'alumine à température constante.

Tableau 2.4 : Densité de la boue [Thonstad *et al.*, 1980]

Fraction d'alumine (%)	Densité à 970°C (g/cm ³)
0,30	2,30
0,35	2,37
0,40	2,44
0,45	2,51

L'étude de Thonstad *et al.* suppose que le bain électrolytique a une densité de 2,05 g/cm³ et que l'alumine solide a une densité de 3,75 g/cm³. Lorsque la concentration d'alumine atteint 30 % massique, sa densité équivaut à celle de l'aluminium qui est de 2,3 g/cm³ à cette température, selon Thonstad *et al.* Le bain possède une densité d'environ 2,05 g/cm³ avec une saturation de 12 % d'Al₂O₃ [Thonstad *et al.*, 1980].

La densité de la boue a aussi été étudiée par Keller en 1984 et en 2005. La densité de l'alumine dans le bain, publiée par Keller en 1984, est de 3,89 g/cm³ et la densité du bain électrolytique liquide utilisée pour les calculs est de 2,02 g/cm³ (950 °C). Le tableau 2,5 présente la densité apparente de la boue en fonction de la fraction volumique de l'alumine alpha.

Tableau 2.5 : Densité apparente de l'accumulation d'alumine [Keller, 1984]

Fraction volumique des solides (%)	Densité apparente (g/cm ³)
12,5	2,25
25	2,49

L'étude de Keller publié en 2005 prend en considération un paramètre de plus par rapport aux précédentes publications afin de calculer la densité de la boue. Il considère la variation de la composition du bain électrolytique liquide dans le calcul.

Dans le cadre de ce projet de recherche, la densité de la boue est calculée en représentant la boue comme des particules d' α -Al₂O₃ solide dans un bain électrolytique liquide. La densité réelle de l' α -Al₂O₃ se situe à 3,891g/cm³ à 1000 °C [Munro, 1997]. L'équation 2.3 est la plus juste, jusqu'à présent, pour représenter le bain électrolytique liquide [Thonstad *et al.*, 2001].

$$\rho_t = \rho_{1000} - b(t - 1000)$$

$$\begin{aligned} \text{Où} \quad \rho_{1000} = & \frac{x_{\text{NaF}}}{x_{\text{NaF}} + x_{\text{LiF}}} \left[(1946 + 1113x_{\text{AlF}_3})^{-3,6} + \left(\frac{x_{\text{AlF}_3}}{859} \right)^{3,6} \right]^{-\frac{1}{3,6}} + \\ & \frac{x_{\text{LiF}}}{x_{\text{NaF}} + x_{\text{LiF}}} \left[(1730 + 1655x_{\text{AlF}_3})^{-2,6} + \left(\frac{x_{\text{AlF}_3}}{940} \right)^{2,6} \right]^{-\frac{1}{2,6}} + \\ & x_{\text{NaF}}x_{\text{LiF}}(27 - 490x_{\text{AlF}_3}) + \frac{780x_{\text{CaF}_2}}{1 + 0,06x_{\text{CaF}_2}} - \frac{9000x_{\text{Al}_2\text{O}_3}x_{\text{AlF}_3}}{1 + 12x_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \\ & 1200x_{\text{LiF}}x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 5000x_{\text{LiF}}x_{\text{CaF}_2} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$b = 0,64x_{\text{NaF}} + 0,49x_{\text{LiF}} + 0,39x_{\text{CaF}_2} - 1,8x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{1,7x_{\text{AlF}_3} + 1,5x_{\text{AlF}_3}^2}{1 + 140x_{\text{NaF}}x_{\text{AlF}_3}^5 + 290x_{\text{LiF}}x_{\text{AlF}_3}^7}$$

Il s'agit d'une formule basée sur les précédentes études portant sur les propriétés du bain électrolytique (avant 2001). Cette équation considère les phases dans le système NaF-AlF₃-CaF₂-LiF-Al₂O₃. Donc, elle ne considère pas le MgF₂ et le KF qui se retrouvent dans certains bains électrolytiques. Les plus récentes études visent décrire les propriétés du bain électrolytique contenant du KF puisqu'il permet de réduire la température d'opération des cellules d'électrolyse [Shi *et al.*, 2013; Kan *et al.*, 2011; Cassayre *et al.*, 2010].

Viscosité

La boue se décrit comme un mélange d'alumine en suspension dans du bain électrolytique liquide. La viscosité du bain électrolytique n'excède pas 5 mPa·s en condition de saturation d'Al₂O₃ et à une température près du liquidus [Tørklep et Øye, 1980]. La viscosité du bain électrolytique au-dessus du métal se situe autour de 2,5 mPa·s. La littérature ne fournit pas de valeur mesurée quant à la viscosité de la boue. La viscosité du mélange d'alumine solide dans le bain électrolytique liquide (38 à 50 % d'Al₂O₃) a été approximée à 10⁵ Pa·s [Kalgraf et Tørklep, 1998]. Cette valeur qualitative est basée sur la résistance qui a été ressentie en la mélangeant. Les expériences menées dans l'étude de Kalgraf et Tørklep ont démontré que le mouvement de l'aluminium dans une cellule d'électrolyse industrielle était suffisant pour déplacer la boue sur la surface cathodique. De plus, il est plausible que le mouvement de l'aluminium soit suffisant pour réalimenter la boue dans le bain au-dessus de l'aluminium.

2.3.3 Propriétés de l'alumine d'alimentation

L'alumine est produite par la calcination de l'hydroxyde d'aluminium à environ 1100°C. L'alumine est composée d'une série de phases métastables (γ , δ , ζ , θ) et d'une faible fraction d'alumine alpha. La calcination à plus haute température produit de l' α -Al₂O₃. Dans la cellule d'électrolyse, la transition de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ est accélérée par la présence de fluorure gazeux et liquide [Østbø, 2002]. Le bain électrolytique favorise aussi la croissance des cristaux hexagonaux d' α -Al₂O₃ lors de conversion γ vers α .

2.4 Réactions dans le bain électrolytique

2.4.1 Système NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃-LiF-MgF₂-KF

Le système représentant le bain électrolytique standard a été étudié par plusieurs analyses thermiques [Solheim *et al.*, 1996; Peterson et Tabereaux, 1987; Dewing, 1970]. Le bain électrolytique considéré comme « standard » est représenté par le système NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃-LiF-MgF₂-KF. Les composés LiF, MgF₂ et KF sont considérés comme des impuretés. Les études de ce système ont été menées à l'aide de la cryoscopie, d'analyse thermodifférentielle (DTA) et par observation visuelle. Une des études d'analyses thermiques les plus complètes jusqu'à présent a été menée à l'aide d'un dispositif expérimental permettant de mesurer la température de première cristallisation de la cryolite [Solheim *et al.*, 1996]. Cette étude a été menée avec un bas taux de refroidissement entre 0,5 °C/min et 0,7 °C/min. L'équation 2.4 a été dérivée afin de représenter le bain électrolytique.

$$\begin{aligned}
 T \text{ (}^\circ\text{C)} = & 1011 + 0,5[\text{AlF}_3] - 0,13[\text{AlF}_3]^{2,2} - \frac{3,45[\text{CaF}_2]}{1 + 0,0173[\text{CaF}_2]} + \\
 & 0,124[\text{CaF}_2][\text{AlF}_3] - 0,00542 ([\text{CaF}_2][\text{AlF}_3])^{1,5} - \\
 & \frac{7,93[\text{Al}_2\text{O}_3]}{1 + 0,0936[\text{Al}_2\text{O}_3] - 0,0017[\text{Al}_2\text{O}_3]^2 - 0,0023[\text{AlF}_3][\text{Al}_2\text{O}_3]} - \\
 & \frac{8,9 [\text{LiF}]}{1 + 0,0047 [\text{LiF}] + 0,0010[\text{AlF}_3]^2} - 3,95[\text{MgF}_2] - 3,95[\text{KF}]
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

La composition d'AlF₃, CaF₂ et LiF doit être plus faible que 20 %, la composition de MgF₂ et KF doit être plus faible que 5 % et la concentration d'Al₂O₃ doit être plus basse que la saturation. Les valeurs de saturation d'Al₂O₃ en fonction de la température ont été établies par Skybakmoen *et al.* en 1997. Elles ont été déterminées par la perte de masse d'un cylindre d' α -Al₂O₃ dans un bain électrolytique. Les paramètres de cette étude étaient la composition en AlF₃, CaF₂, LiF, MgF₂ du bain électrolytique et la température qui a varié de 850 °C à 1050 °C. Le taux de saturation en Al₂O₃ est donc valable jusqu'à environ 15 %, selon la composition du bain. En résumé, ces études ont décrit le comportement du bain électrolytique à l'aide d'analyses thermiques et de montages expérimentaux. Elles ont permis de déterminer la saturation en alumine et de déterminer les températures de fusion de la phase Na₃AlF₆.

Toutefois, les méthodes de caractérisation se sont améliorées dans les dernières années et le système n'est pas complètement représenté en utilisant uniquement ces données.

2.4.2 Différences entre le liquidus du bain électrolytique synthétique et industriel

Le bain électrolytique industriel est représenté par le système $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-MgF}_2\text{-KF}$ (LiF , MgF_2 et KF sont des impuretés). Toutefois, il existe une différence entre les valeurs calculées de températures de liquidus et les valeurs mesurées dans les cellules d'électrolyse. Certaines cellules fonctionnent à des températures de surchauffe négative si l'on se fie uniquement aux valeurs de liquidus calculés. Cette erreur peut s'expliquer, entre autres, par les cinq raisons suivantes [Haupin, 1992]:

1. Les impuretés ne sont pas incluses dans les analyses chimiques.
2. Les équations pour décrire les températures de liquidus ont été déterminées à l'aide de bains synthétiques et non des bains industriels.
3. Il peut y avoir des erreurs lorsque la température du bain d'électrolyse est déterminée par un thermocouple.
4. Le bain peut demeurer pendant longtemps dans un état sursaturé.
5. Il peut y avoir des solides précipités en suspension dans le bain qui n'interagissent pas avec le bain liquide. Toutefois, ces solides seraient récupérés lorsqu'un échantillon de bain serait prélevé.

Selon Haupin, les points 1, 3 et 5 pourraient jouer des rôles majeurs sur l'erreur entre les valeurs calculées et les valeurs réelles du liquidus de bains d'électrolyse industriels. Une des impuretés qui a été soupçonnée par Haupin afin de faire diminuer la température de liquidus est l' Al_4C_3 dissout dans le bain électrolytique. Une concentration de 1 % d' Al_4C_3 dissout est suffisante pour que la température de liquidus diminue de $4,8\text{ }^\circ\text{C}$ [Moxnes *et al.*, 2006]. Toutefois, selon Moxnes *et al.*, la quantité d' Al_4C_3 dans le bain électrolytique se situe autour de 0,12 %. La quantité d'impuretés dans les bains électrolytiques industrielles n'a pas été quantifiée convenablement jusqu'à présent. Cependant, l'effet de différentes impuretés sur la diminution de la température de liquidus a été étudié récemment [Solheim, 2012]. Il a été démontré que l'impact de contaminants, comme le MgF_2 , peut influencer considérablement les températures de liquidus des bains industriels comparativement au bain synthétique. Le biais peut provenir d'erreurs dues à la quantification des phases présentes dans les échantillons. Il est difficile de déterminer analytiquement les éléments présents en faible quantité.

L'évaporation est un autre paramètre qui engendre un biais entre la température de liquidus du bain industrielle et cette valeur calculée. Moxnes *et al.* ont constaté qu'une faible évaporation de bain peut correspondre à une différence de 0,5 °C sur la valeur de liquidus calculée. De plus, l'évaporation de la phase NaAlF_4 fait augmenter la température de liquidus. Les analyses DSC effectuées dans le cadre du projet de recherche démontrent, en effet, que l'évaporation du bain a un impact important sur la température de liquidus (voir Chapitre 6).

2.4.3 Détermination du liquidus par une sonde

La température de liquidus du bain électrolytique industriel peut être déterminée par une sonde. La sonde STARprobe est utilisée en industrie pour déterminer la température de surchauffe du bain, la concentration d'alumine et le ratio de cryolite (CR) [Wang *et al.*, 2011]. Cette sonde peut être utilisée pour contrôler en temps réel les cellules d'électrolyse. L'utilisation de sonde pour déterminer le liquidus a aussi été étudiée par Rolseth *et al.* en 1998. La sonde contient un thermocouple type S qui est installé dans un capteur. Le dispositif contient une petite quantité de bain électrolytique afin de minimiser l'effet du sursurcoolissement. Le temps nécessaire pour effectuer l'analyse est le principal avantage de l'utilisation de sondes pour mesurer le liquidus des bains électrolytiques. Les paramètres d'opération des cellules d'électrolyse industrielles peuvent être ajustés plus rapidement en utilisant une sonde pour analyser le liquidus. Les méthodes analytiques, DRX et DTA, nécessitent plus de temps avant d'être accomplies. Toutefois, ces techniques demeurent la référence afin d'obtenir des résultats complets et fiables. En résumé, les trois méthodes suivantes sont utilisées pour déterminer les températures de liquidus expérimentalement :

- Analyse de composition chimique et application des équations pour déterminer le liquidus.
- Analyse thermique en laboratoire.
- Utilisation d'une sonde pour prélever le bain électrolytique.

2.4.4 Bain électrolytique basse température

La température d'opération du bain électrolytique peut être diminuée considérablement en augmentant la quantité de certains additifs dans les cellules d'électrolyse industrielles. L'impact de hautes concentrations en AlF_3 , LiF , KF et NaCl a été vérifié par des publications récentes sur la détermination des températures de liquidus [Shi *et al.*, 2013; Apisarov *et al.*,

2011]. La température d'opération peut être abaissée entre 750 °C et 850 °C à des CR entre 1,3 et 1,7 en utilisant le système KF-NaF-AlF₃ [Apisarov *et al.*, 2011]. Le comportement des dépôts dans les cellules d'électrolyse sera nécessairement affecté si des bains électrolytiques à basse température sont utilisés.

2.4.5 Analyses thermodynamiques

Le comportement des dépôts n'a pas été investigué par des études thermodynamiques jusqu'à présent. Toutefois, les analyses thermodynamiques se sont révélées très utiles pour étudier le bain électrolytique au-dessus de l'aluminium [Coursol *et al.*, 2012]. Les analyses thermodynamiques peuvent reproduire le système Al-NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ [Chartrand, 2002]. Ce modèle a été utilisé pour représenter le comportement des dépôts dans l'article présenté au Chapitre 6.

2.5 Mécanisme de formation

2.5.1 Dissolution et agglomération de l'alumine

La boue est un mélange d'alumine, de bain électrolytique et d'impuretés présentes dans la cellule d'électrolyse. La boue peut se former lorsque le poids des agglomérats d'alumine et de bain électrolytique surpasse la tension de surface entre le bain électrolytique et l'aluminium [Keller, 2005]. Ainsi, l'agglomérat formé d'alumine et de bain électrolytique peut sombrer vers le fond de la cellule d'électrolyse. La croûte qui se forme à la surface de la cathode sera plus dure et plus dense si l'agglomération de cristaux d'Al₂O₃ est importante [Østbø, 2002].

Étapes de dissolution

L'alumine est ajoutée par lot (*batch*) dans les cellules d'électrolyse industrielles. Il y a deux étapes principales qui décrivent la dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique. La première est la dissolution rapide des particules d'alumines dispersées dans la cellule. La seconde étape est la dissolution lente des particules agglomérées d'alumine qui ont été pénétrées par le bain [Kobbeltvedt, 1997]. La température du bain est normalement plus élevée de seulement quelques degrés que la température de liquidus. L'alumine d'alimentation est à plus faible température que le bain électrolytique. Donc, il y a une diminution locale de température lorsque l'alumine entre dans le bain électrolytique liquide. Lors de la dissolution, le bain électrolytique se solidifie autour des particules d'Al₂O₃. Par conséquent, il y a une étape intermédiaire de solidification du bain de cryolite [Lillebuen *et al.*, 2009]. Voici les

étapes détaillées du processus de dissolution de l'alumine provenant d'une étude de visualisation [Liu *et al.*, 1994] :

1. Particules qui flottent à la surface du bain lors de l'addition.
2. Formation d'agglomérat entre le bain et l'alumine.
3. Bris des particules en fragments fins.
4. Dispersion graduelle des particules dans le bain.
5. Refonte du bain gelé.
6. Dissolution dans le bain.

À la fin des étapes de dissolution, le bain électrolytique qui s'était solidifié devrait être retourné à l'état liquide. Les études de visualisation de la dissolution de l'alumine utilisent une fenêtre faite de quartz afin d'observer le mécanisme. Cette méthode a permis d'étudier la cinétique de dissolution de l' Al_2O_3 en laboratoire [Kan *et al.*, 2012]. Une alimentation d' Al_2O_3 composée en grande partie par la phase alpha augmente le risque de former de la boue. Le taux de dissolution de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est plus lent que l' $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Wang, 2009]. De plus, l'étude de Liu *et al.* menée en 1994 démontre que l' Al_2O_3 hautement calcinée est la plus lente à se dissoudre.

Impact des paramètres d'opération sur la dissolution de l' Al_2O_3

La thèse effectuée par Kobbeltvedt en 1997 démontre l'impact des paramètres suivant sur la dissolution de l' Al_2O_3 :

- Température du bain électrolytique et de l'alimentation d' Al_2O_3 .
- Quantité de mouvement dans la cellule.
- Quantité d'alumine ajoutée à chaque injection.

La quantité d'alumine ajoutée par injection n'a pas démontré d'impact sur la vitesse de dissolution qui est entre 0,27 et 0,47 g/cm² de surface de bain. L'augmentation de la température du bain augmente la vitesse de dissolution des particules lors de la deuxième étape de dissolution. Toutefois, la température n'a pas eu d'impact sur la première étape de dissolution. Le préchauffage de l'alumine à 600 °C lors de l'ajout a augmenté la vitesse de dissolution de la première étape comparativement à une température de 100-300°C. La dissolution des particules d'alumines agglomérées était plus lente lorsque l'alumine était préchauffée davantage. Plus le mouvement dans la cellule est grand, plus l'alumine va se dissoudre rapidement.

Agglomération des particules d'alumine

Lors de l'alimentation de l'alumine dans le bain électrolytique, l' γ - Al_2O_3 est transformée en α - Al_2O_3 . Cette réaction est favorisée lorsque les particules sont pénétrées par le bain électrolytique. De plus, cette transition de phase engendre un mécanisme de croissance des cristaux d' α - Al_2O_3 [Østbø, 2002]. La densité des particules d' α - Al_2O_3 est plus importante que le bain électrolytique ($3,891 \text{ g/cm}^3$ contre $\sim 2,05 \text{ g/cm}^3$). Si le poids du mélange d' α - Al_2O_3 et de bain électrolytique est supérieur à la tension de surface entre le bain électrolytique et l'aluminium, ces particules vont sombrer à travers l'aluminium et s'accumuler au fond de la cellule d'électrolyse [Keller, 2005]. Selon des calculs faits par Keller, une quantité de 30 g d' Al_2O_3 accumulée sur l'aluminium est suffisante pour dépasser la tension de cette interface [Keller, 1984].

La quantité d'alumine alpha dans la croûte « dure » peut atteindre 93 % et la croûte « molle » en contient jusqu'à 68 %. La croûte « molle » est friable tandis que la croûte « dure » est difficile à briser. Le mécanisme de formation et de bris des agglomérats d'alumine dans un bain de cryolite peut être contrôlé par transfert de chaleur [Hovland *et al.*, 1993]. Le taux de transfert de chaleur contrôle donc la vitesse de dissolution et de formation de cristaux d'alumine agglomérés. La surface de diffusion peut aussi influencer la cinétique de l'agglomération des particules.

2.5.2 Formation de la boue en résumé

La formation de la boue est directement reliée au mécanisme de dissolution et d'agglomération de l'alumine. L'addition en excès d'alumine dans la cellule engendre la formation de boue [Thonstad *et al.*, 1980]. Le mécanisme de formation de la boue a été expliqué en 1984 par Keller. Lors de l'alimentation de l'alumine dans la cellule, l'alumine est mouillée par le bain. La dissolution de l'alumine abaisse la température locale du bain pour former de la gelée. Par la suite, cette gelée redevient liquide (avant d'atteindre le métal). Au cours de la transformation de phase gamma à alpha, il y a une agglomération des particules d'alumine entre elles. Ces agglomérats sont stables même avec les conditions présentes dans la cellule et ils sont plus lents à se dissoudre. Les particules fines se dissolvent plus rapidement que les particules d'alumine agglomérées et que les gros morceaux d'alumine et de bain solidifié. Ces particules ou agglomérats non dissouts vont couler dans le bain pour se retrouver à l'interface bain-aluminium. Si leur poids est supérieur à la tension de surface entre

l'aluminium et le bain électrolytique, ces particules ou agglomérats vont sombrer vers le fond de la cellule.

2.5.3 Impact de la boue sur l'opération des cellules d'électrolyse

La boue et la croûte qui se forme à la surface du bloc cathodique engendrent des problèmes d'opération. Afin de remédier à la situation, la cible de voltage des cellules d'électrolyse doit être surélevée. Ainsi, la température de surchauffe du bain électrolytique sera plus élevée. Lorsque les symptômes de déposition surviennent, la vie de la cellule peut être grandement diminuée. La boue possède une résistance électrique supérieure à celle du bain électrolytique due à sa teneur élevée en alumine. Geay *et al.* ont étudié brièvement l'impact de la boue sur l'augmentation du potentiel nécessaire pour réduire l' Al_2O_3 en aluminium. La boue augmente la distance entre l'aluminium et le bloc cathodique et ce dépôt est très résistif. La distribution hétérogène de la boue engendre des chemins préférentiels de courant électrique. La densité de courant est plus élevée dans les chemins de courant préférentiel que sa valeur moyenne dans la cellule d'électrolyse. Une étude de laboratoire a suggéré que la boue peut faire augmenter la perte de potentiel de 150 et 200 mV, soit 4 à 5 % de perte énergétique totale [Kvande *et al.*, 1997]. La plage de perte de potentiel publiée dans l'étude de Kvande *et al.* n'est qu'un ordre de grandeur donné par les auteurs.

2.5.4 Réalimentation de la boue

Il y a différents mécanismes de réalimentation de la boue dans les cellules d'électrolyse industrielle. Les échanges entre le bain électrolytique et la boue ont été vérifiés par Thonstad *et al.* en 1972. Un traceur de BaO a été ajouté dans la boue au fond d'une cellule d'électrolyse. Après 2 à 4 jours, la moitié du traceur avait remonté au-dessus de l'aluminium. Afin de réalimenter la boue vers le dessus de l'aluminium, il y a deux principaux phénomènes qui ont été suggérés dans la littérature :

- La boue molle est distribuée à la surface cathodique par le mouvement du métal. Les particules d' Al_2O_3 peuvent être surélevées par la turbulence du métal et ainsi rejoindre le bain électrolytique [Tørklep *et al.*, 1997; Kalgraf et Tørklep, 1998].
- Le bain directement au-dessus de l'aluminium est moins acide que la balance du bain électrolytique [Solheim, 2002]. Ce bain peut geler et former des particules plus denses que le bain électrolytique liquide. Les particules plus denses peuvent sombrer vers le

fond de la cellule, si la tension de surface entre l'aluminium et le bain est dépassée. Le bain qui se retrouve à la surface du bloc cathodique va alimenter le film de bain liquide qui circule entre le talus et l'aluminium [Solheim, 2006]. Ce film peut donc transporter l' Al_2O_3 présente au fond de la cellule.

2.5.5 Formation du talus et du pied de talus

Formation par transfert de chaleur

La connaissance des phénomènes de transfert de chaleur permet de mieux comprendre les mécanismes qui interviennent dans la formation du pied de talus. Le talus sert à protéger les parois de la cellule contre la corrosion. Son épaisseur est grandement contrôlée par la convection exercée sur les parois du caisson et par le niveau de surchauffe présent dans le bain électrolytique. Entre autres, le bilan thermique des cellules est influencé par le design des cellules, l'épaisseur de matériaux de recouvrement anodique et les paramètres d'opération comme la distance entre l'anode et la cathode électrochimique. Lorsque la cellule d'électrolyse perd sa protection par le talus, ses parois sont corrodées par le bain électrolytique. Les matériaux des parois latérales seront donc détruits, si la situation n'a pas été remédiée. Si les matériaux des parois latérales se font détruire complètement, la cellule d'électrolyse devra être arrêtée. De plus, une ancienne cuve dont l'intégrité de l'isolation thermique est détruite risque d'être plus susceptible à la formation excessive de gelée

Le chemin du courant électrique est influencé par le pied de talus puisque ce dernier est très isolant. Le courant suivra le pied de talus pour passer à son extrémité [Sørli et Øye, 2010]. Afin de réduire l'expansion du pied de talus, la cible de voltage de la cellule est augmentée et la génération de chaleur sera plus élevée. Toutefois, le talus diminue aussi avec l'augmentation de la chaleur dans la cellule. L'augmentation trop importante de la génération de chaleur engendre donc un plus grand risque d'attaque des parois latérales de la cellule par le bain. La figure 2.4 démontre l'effet de l'augmentation de génération de chaleur.

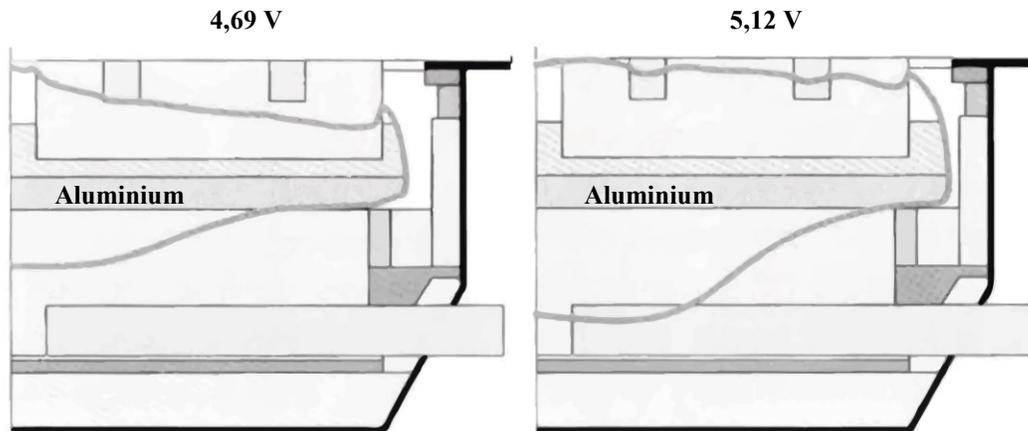


Figure 2.4 Impact de l'augmentation du voltage sur une ancienne cellule [Sørli et Øye, 2010]

La figure 2.4 présente le profil de température où il y aurait formation de gelée. Ce profil est basé sur la modélisation du bilan thermique d'une vieille cellule. La conductivité thermique des matériaux est un paramètre important pour ce modèle. De plus, l'état de l'isolation, la température d'opération et la composition de la gelée sont d'autres paramètres qui doivent être considérés. Il est donc difficile de connaître le profil réel en opération. Présentement, la modélisation de la formation du talus et pied de talus ne tient pas compte de tous les paramètres qui influencent l'expansion du pied de talus. Dans ces études, les températures de formation du talus et du pied de talus ne varient pas en fonction de la composition. Ces dépôts sont aussi considérés comme totalement solides. Certaines études ajoutent une zone solide-liquide entre le talus et le bain électrolytique [Marois *et al.*, 2009]. À la connaissance de l'auteur, aucune étude ne considère le talus comme solide-liquide lors de calculs de bilan thermique. Les modèles se complexifieraient considérablement avec l'ajout d'une partie solide-liquide.

Calcul de l'épaisseur du talus

Pour comprendre la formation du pied de talus, il est important de comprendre la formation du talus aux parois de la cuve. La formation de la gelée aux parois est influencée principalement par la température de surchauffe du bain d'électrolyse, par sa température de liquidus, par la conductivité des matériaux composant les parois latérales et par la température ambiante à l'extérieur du caisson. La figure 2.5 schématise le concept en format simplifié:

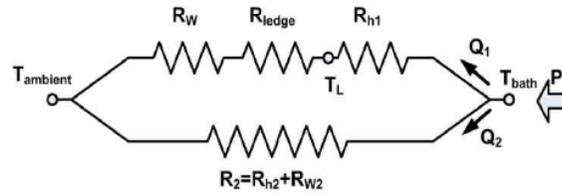


Figure 2.5 Résistance thermique de la paroi (R_W), du talus (R_{ledge}) et de l'interface entre le talus et le bain (R_{h1}). Résistance par les autres parties de la cellule (R_2) [Kiss et Dassylva-Raymond, 2008]

La chaleur du bain est dissipée à l'extérieur de la cuve d'électrolyse et les résistances thermiques sont les isolants, réfractaires ou talus. Lors de l'électrolyse, le transfert de chaleur doit être stable afin de maintenir une épaisseur minimum de talus et ainsi éviter des problèmes d'opération. Afin de calculer l'épaisseur du talus, Kiss et Dassylva-Raymond ont développé l'équation 2.5. Cette équation est basée en partie sur une publication de Haupin en 1971 :

$$R_{ledge} = \frac{X_f}{k_f A_f} = R_h \frac{\Delta T_L}{\Delta T_S} - R_W \quad (2.5)$$

La résistance thermique de la gelée se calcule à l'aide de son coefficient de conductivité thermique (k_f), de la surface de la gelée (A_f) et de son épaisseur moyenne (X_f). La variable ΔT_L représente la différence de température entre la gelée et le bain liquide. La variable ΔT_S représente la surchauffe du bain électrolytique. L'épaisseur de la gelée est aussi influencée par la puissance fournie à la cellule selon l'équation 2.6 [Kiss et Dassylva-Raymond, 2008]:

$$R_{ledge} = \frac{X_f}{k_f A_f} = \frac{\Delta T_L}{P} - R_W \quad (2.6)$$

À partir de ces équations, on peut exprimer l'épaisseur de la gelée ou la résistance de celle-ci en fonction du taux de transfert de chaleur en une dimension (équation 2.7).

$$R_{ledge} = \frac{X_f}{k_f A_f} = \frac{R_2 + R_{h1}}{\frac{PR_2}{\Delta T_L}} - R_W \quad (2.7)$$

Le modèle une dimension précédant est simple, mais il permet de comprendre la base des transferts de chaleur dans la cuve qui vont engendrer la formation de gelée. Des modèles, deux dimensions ou trois dimensions, ont été réalisés dans le but de prédire la formation de gelée aux parois et de connaître le profil de température dans la cuve d'électrolyse [Dupuis et Bojarevics, 2005; Severo et Gusberti, 2009; Safa *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2011]. Ces modèles

plus complexes tiennent aussi compte du mouvement dans la cellule basée sur des modèles magnétohydrodynamiques.

Mouvement dans la cuve industrielle

Les études de dissolution peuvent être faites dans des cellules agitées afin de simuler le mouvement d'aluminium présent dans les cellules industrielles. La vitesse du métal dans une cellule commerciale se situe autour de 10 à 15 cm/s [Haverkamp et Welch, 1998]. La figure 2.6 illustre certains mouvements présents dans la cellule d'électrolyse industrielle:

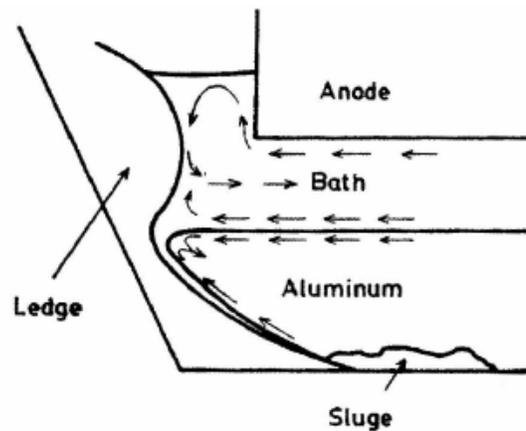


Figure 2.6 Mouvement occasionné par les gradients de tension superficielle et par le débit de gaz dans la cellule [Utigard et Toguri, 1991]

La tension de surface à l'interface entre le métal et le bain électrolytique est suffisamment élevée pour qu'il se forme une séparation entre les phases liquides dans la cellule. Selon Utigard et Toguri, le mouvement de bain sous l'anode peut atteindre environ 9,5 cm/s.

Influence du film de bain liquide

Un mince film de bain liquide est présent entre l'aluminium et le talus. Il peut être responsable en partie de l'acheminement de l' Al_2O_3 provenant de la boue et des croûtes solides. Le film liquide a une tension superficielle moins élevée que le bain. Ce liquide provient en partie de la boue. Il a donc une plus faible teneur en AlF_3 . Les calculs provenant des travaux de Solheim démontrent que le film peut atteindre une vitesse maximale de 0,25 cm/s [Solheim, 2006]. Selon Solheim, le talus faisant face au métal ne suit pas les mêmes mécanismes de transfert de chaleur que le talus faisant face au bain. Ce film de bain liquide a été proposé pour la première fois en 1971 par Haupin. Ce film liquide, situé entre la gelée et le métal, influence les mécanismes de transfert de chaleur du talus et du pied de talus.

2.6 Impact du pied de talus sur la dégradation des blocs cathodiques

L'extension du pied de talus et le rétrécissement de celui-ci occasionnent des perturbations dans le chemin de courant dans la cellule. Le déplacement du pied de talus est, en partie, responsable de l'érosion locale de la cathode. Cette érosion est très néfaste pour la vie de la cellule. Un trou causé par l'érosion peut devenir suffisamment profond pour laisser l'aluminium s'écouler jusqu'à la barre collectrice [Siew *et al.*, 2005]. Ces trous ont un diamètre allant jusqu'à environ 10 cm dans une cellule industrielle. Les cavités peuvent aussi atteindre un plus grand diamètre. Le mouvement du métal à la frontière entre le pied de talus et la cathode peut occasionner une érosion du plancher de la cathode. La figure 2.7 démontre la turbulence du métal dans cette région.

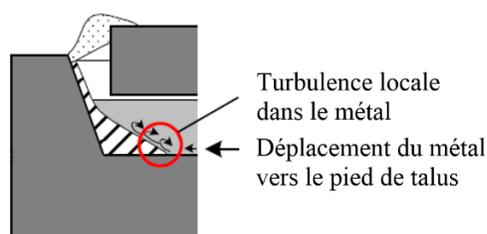


Figure 2.7 Tourbillon de métal situé au-dessus du pied de talus [Siew *et al.*, 2005]

Ces trous peuvent être causés par de l'érosion physique, de l'érosion chimique ou de l'érosion électrochimique. L'impact des différents mécanismes d'érosion n'est toujours pas connu exactement. La partie du bloc cathodique située sous le pied de talus est protégée par ce dépôt. Toutefois, la densité de courant la plus élevée se situe à l'extrémité du pied de talus. Les études industrielles ont démontré que les zones d'érosion sont plus fréquentes à l'endroit où se situe l'extrémité du pied de talus [Siew *et al.*, 2005].

2.7 Conclusion de l'état de l'art

La présence de talus est vitale pour une cuve d'électrolyse afin de protéger ses parois latérales contre la corrosion exercée par le bain électrolytique. L'épaisseur du talus se détermine par l'interaction de différents paramètres d'opération de la cuve. Le bilan d'énergie, la résistance de la cellule et le mouvement du bain sont quelques exemples de paramètres [Kiss et Dassylva-Raymond, 2008]. La présence d'un talus trop épais ou trop mince a un effet négatif sur la stabilité de la cellule d'électrolyse. Ce problème affecte les tentatives de diminution de voltage [Jianfei *et al.*, 2012]. Le voltage peut être réduit au point où la formation excessive de talus n'est pas un problème afin de maximiser l'efficacité énergétique. Toutefois, il est difficile de gérer le bilan des cellules industrielles avec des paramètres d'opération restreints. Il y a donc un risque de formation excessive de talus, de pied de talus et de boue s'il y a un écart avec les cibles d'opération [Sørli et Øye, 2010]. Il sera alors nécessaire d'augmenter la génération de chaleur par l'effet d'ohm pour tenter de remédier à cette situation. De plus, le chemin de courant peut être obstrué par une expansion excessive du pied de talus ainsi que par l'accumulation de l'alumine sous le métal.

L'étude de l'expansion du pied de talus à l'interface de la cathode est très peu détaillée dans la littérature. Les études qui ont été effectuées précédemment utilisent une approche par bilan thermique. Elle ne considère pas les variations de la composition chimique du pied de talus. De plus, les études sur le talus, le pied de talus et la boue considèrent que ces matériaux se solidifient tous à la température de solidification de la cryolite. Toutefois, il existe d'autres phases dans le bain électrolytique qui n'ont pas été considérées. La composition du pied de talus dans les cellules d'électrolyse industrielles n'est pas donnée dans la littérature actuelle.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE

3.1 Conception du montage de production d'aluminium en laboratoire

Le laboratoire de recherche sur les technologies de l'aluminium de l'Université de Sherbrooke contient, entre autres, quatre bancs d'essai permettant l'étude des matériaux sous conditions d'électrolyse. Les expériences en laboratoire ont pour objectif de reproduire certaines conditions d'électrolyse industrielles à plus petite échelle. Le but consiste d'étudier les paramètres susceptibles d'influencer la formation de dépôt afin d'améliorer la compréhension de ces phénomènes. Le montage de laboratoire, présenté à la figure 3.1, permet d'imiter certaines conditions d'opérations de l'industrie.

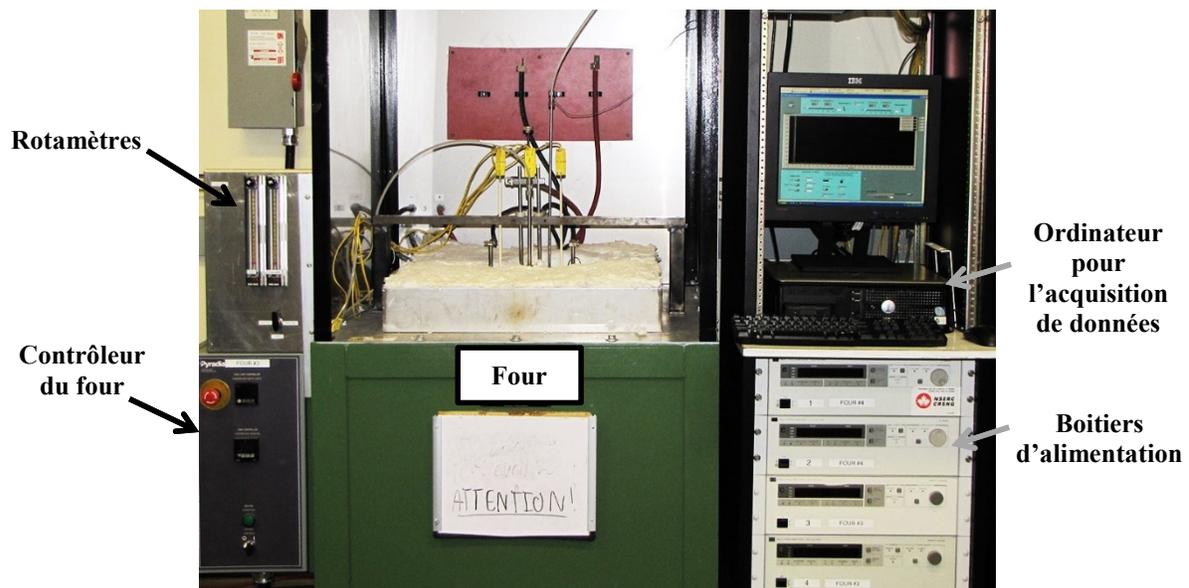


Figure 3.1 Montage d'électrolyse de laboratoire

Un banc d'essai a été adapté pour pouvoir alimenter en continu de l'alumine dans une cellule d'électrolyse de laboratoire. L'alumine est acheminée par un système d'alimentation de marque K-Tron[®]. L'enregistrement des données expérimentales se fait à l'aide d'un système d'acquisition de données et de contrôle LabVIEW[®] relié à un ordinateur. L'alumine est de grade industriel. Elle a été fournie par Rio Tinto Alcan. Le système d'alimentation de l'alumine permet le dosage par jet de quelques secondes. Afin de reproduire les paramètres d'opération industriels, l'alumine est alimentée de façon intermittente. Une ligne d'azote est connectée à la ligne d'alimentation de l'alumine afin de garder l'atmosphère sous azote dans le

creuset et afin d'éviter que la vapeur du bain électrolytique ne puisse monter par cette conduite.

L'alumine a tendance à former une croûte entre le rebord de la cathode et de l'anode dans la cellule expérimentale. Une ouverture permettant le passage d'un briseur de croûte a été installée dans le couvercle du creuset pour remédier à ce problème. Le creuset contenant la cellule d'électrolyse est fabriqué en Inconel[®]. La figure 3.2 présente le couvercle du creuset :

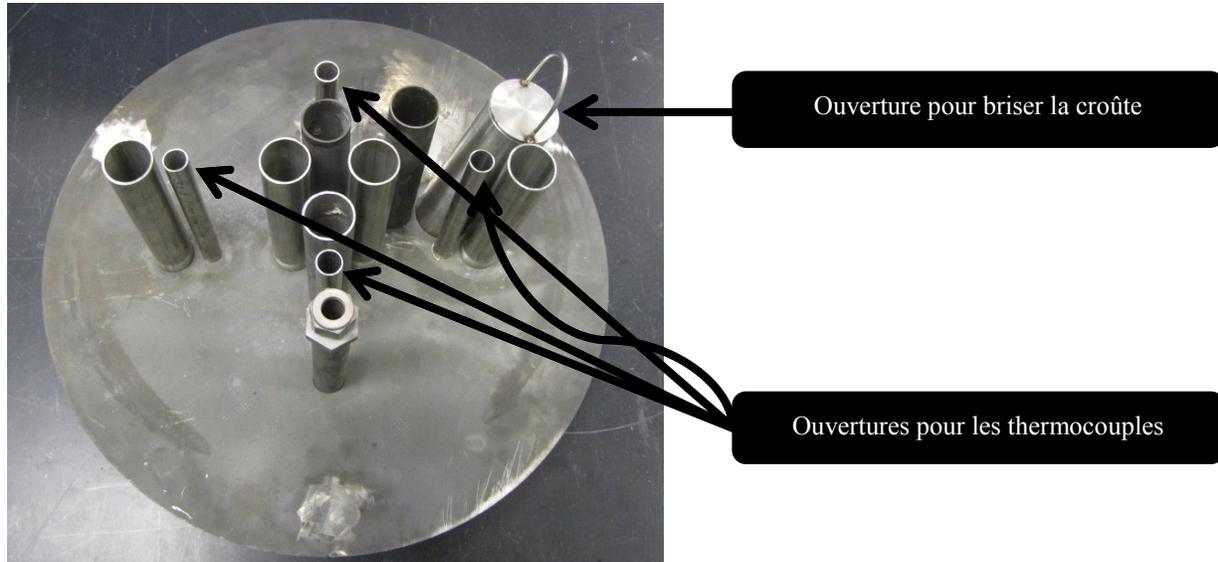


Figure 3.2 Couvercle du creuset en Inconel[®]

Plusieurs ajustements ont été faits après les premiers tests d'électrolyses en laboratoire. Des thermocouples ont été ajoutés afin d'avoir une meilleure idée des températures dans la cellule d'électrolyse. Ces thermocouples sont installés au centre des quatre parois du bloc cathodique. Un tube d'alimentation d'azote a été ajouté afin de refroidir une paroi du bloc cathodique. Ce tube descend dans l'enceinte du creuset et il se sépare en trois tuyaux parallèles à la surface latérale de la cathode. Des trous sont percés dans chacune des trois branches du tube afin que plusieurs jets d'azote frappent le côté du bloc. Le débit d'azote est ajustable afin de contrôler la température de la paroi refroidie. La figure 3.3 présente la cellule d'électrolyse et le tube de refroidissement.

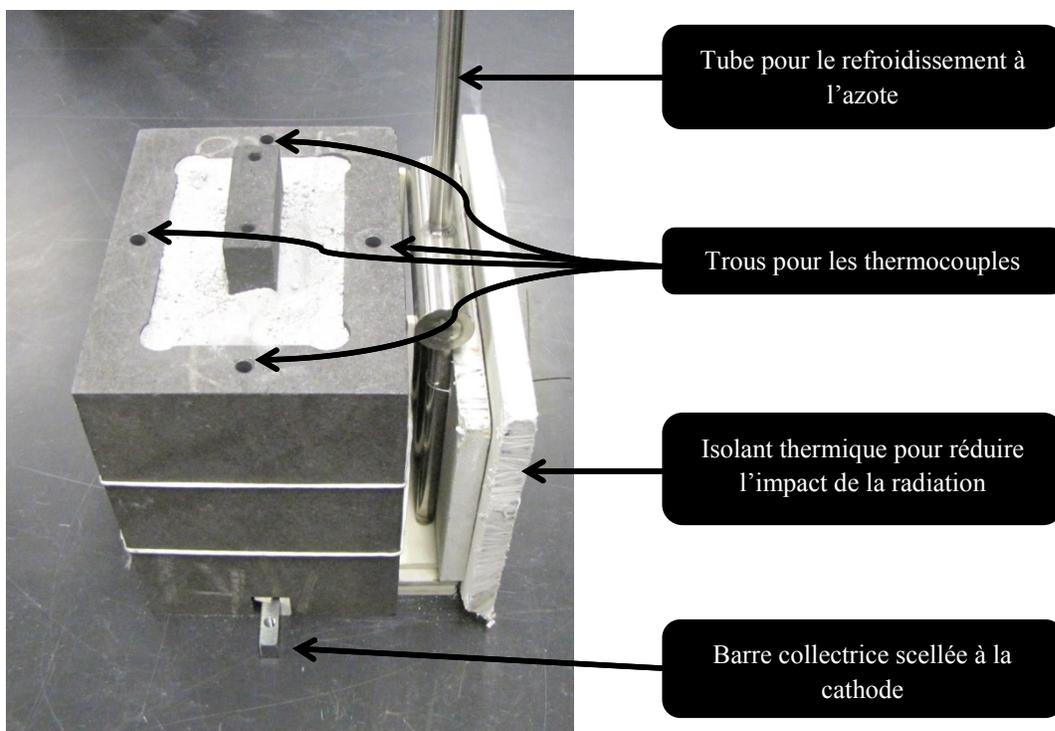


Figure 3.3 Cellule d'électrolyse expérimentale et tube de refroidissement

Des panneaux d'isolant sont ajoutés près du tube de refroidissement afin de réduire l'impact de la radiation occasionnée par le creuset d'Inconel[®]. Le four entourant le creuset est isolé par des réfractaires. La quantité de chaleur, nécessaire pour permettre de démarrer l'expérience et de maintenir la température d'opération suffisamment élevée, provient principalement des éléments du four. La température de l'enceinte du four est réglée par un contrôleur.

L'ajout d'un tube de refroidissement permet l'étude de la formation du pied de talus et du talus (à la paroi et au bas de la cellule). Les jets de gaz sont concentrés principalement à la hauteur de la surface du bloc cathodique et ils sont présents jusqu'à la mi-hauteur de la cellule. La gelée formée à cet endroit a été étudiée afin de vérifier qu'elle correspond aux caractéristiques d'un talus et d'un pied de talus industriel. L'analyse de cette zone permet donc l'étude de l'impact des paramètres d'opération sur la composition de ces dépôts.

Le montage a été adapté pour permettre une alimentation intermittente d'alumine à une fréquence d'environ 3 à 5 minutes. Une quantité d'alumine d'environ 2 g est alimentée dans chaque dose. Cette quantité ne peut pas être diminuée avec le montage disponible pour des raisons de contrôle, en utilisant les équipements disponibles. La quantité de chaque dose d'alumine est mesurée à partir des données fournies par une balance sous le réservoir de

l'alimenteur. Ces données ont été calibrées, mais le délai d'acquisition légèrement trop long induit un problème de contrôle. Ce problème a été corrigé en appliquant la correction sur le contrôle qui est présentée à la figure 3.4:



Figure 3.4 Correction du dosage d'alumine

Par conséquent, la moyenne de chacun des dosages sera de 2 g et la quantité totale d'alumine injectée durant un test d'électrolyse est très près de la quantité totale demandée. La seule source d'erreur importante est la perte sur les parois du bloc cathodique. Un test de calibration de quatre heures a été effectué pour démontrer que l'incertitude sur la balance engendre une faible erreur sur la quantité d'alumine injectée (voir annexe A.1). La figure 3.5 illustre le problème de formation de croûte engendré par l'alimentation d' Al_2O_3 . Ce problème a été corrigé en ajoutant la possibilité de briser la croûte à l'aide d'une tige.

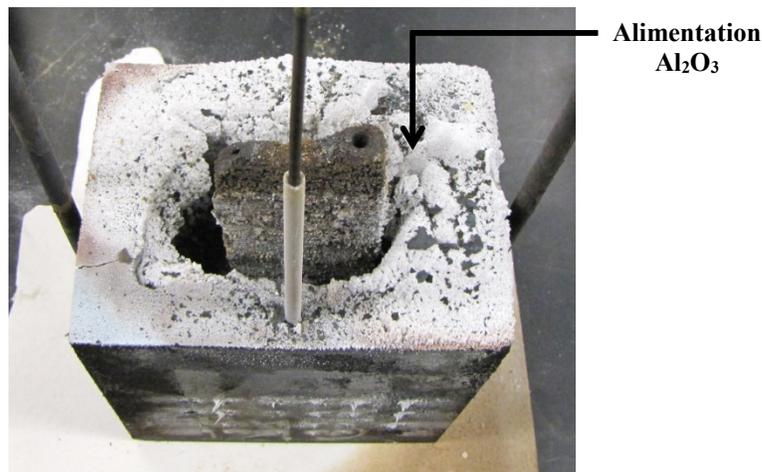


Figure 3.5 Formation de croûte entre l'anode et la cathode

3.2 Conditions expérimentales et paramètres étudiés

3.2.1 Conditions expérimentales

Les expériences en laboratoire ont pour objectif d'évaluer l'impact de changement dans l'opération d'une cellule d'électrolyse sur la formation de dépôts à l'interface cathodique. Ces dépôts sont étudiés puisqu'ils sont susceptibles d'augmenter la résistance électrique à la surface cathodique [Kvande et Haupin, 2000; Kvande *et al.*, 1997]. Le tableau 3.1 présente les conditions d'opérations du montage de laboratoire :

Tableau 3.1 : Conditions expérimentales de la cellule de laboratoire

Conditions d'opération	Cible
Température d'opération	Légère surchauffe comparativement à la température de liquidus du bain électrolytique (surchauffe d'environ 10 °C)
Température de la paroi froide	925-935 °C selon chimie du bain
Temps d'électrolyse	5 h
Densité de courant	0,7 A/cm ²
Gaz	N ₂
Débit de purge par l'alimentation	2,5 L/min
Débit de gaz de refroidissement	Ajusté selon la température de la paroi refroidie

La température d'opération est établie à partir de la température de liquidus du bain d'électrolyse. Par conséquent, elle varie selon le ratio de cryolite de chacun des tests. Une légère surchauffe d'environ 10 °C est imposée par rapport à la température de liquidus théorique. La concentration d'Al₂O₃ dans la cellule se situe autour de 6 % avant que l'alimentation d'Al₂O₃ soit démarrée. Donc, le liquidus est calculé en se basant sur le ratio de cryolite et sur une concentration d'Al₂O₃ de 6 %. Le liquidus est trouvé par le diagramme de phase calculé par FactSage[®] V. 6.4.

La température d'opération ne doit pas être trop élevée pour permettre la formation de dépôts sur la surface refroidie. La température de la paroi refroidie se situe sous la température de solidification de la phase Na₃AlF₆. Cette température varie selon le ratio de cryolite. Le débit de purge est ajusté afin de garder l'atmosphère inerte dans l'enceinte du four. Le débit de gaz d'alimentation est ajusté à la valeur maximale que permet la configuration du montage (2,5 L/min). Le but est d'éviter que les vapeurs de bain électrolytique n'entrent dans le tube d'alimentation. En effet, les deux premiers tests se sont bloqués rapidement durant l'opération.

Un dépôt était responsable du blocage. L'analyse de ce dépôt a montré une présence importante de différentes phases du bain électrolytique.

3.2.2 Plan expérimental

Le plan expérimental a été établi afin de vérifier plusieurs paramètres susceptibles d'influencer la formation des dépôts. La chimie du bain influence les mécanismes de précipitation de phases en modifiant notamment les températures de liquidus et de solidification durant l'opération. Il y a eu deux tests préliminaires qui ont permis de se familiariser avec le montage et d'effectuer les ajustements nécessaires pour opérer de façon stable le banc d'essai expérimental. Le plan expérimental se divise en deux étapes. La première étape est l'impact du taux d'alimentation d' Al_2O_3 et la deuxième étape est l'impact de la chimie du bain électrolytique. Le plan expérimental est présenté dans les tableaux 3.2 et 3.3:

Tableau 3.2 : Impact de l'alimentation d' Al_2O_3

Test	Taux d'alimentation		Temps d'électrolyse	CR
1	150 % durant 1 h	0 % durant 3 h	4 h	2,2
2	0 % durant 2 h	100 % durant 4 h	6 h	2,2
3	0 % durant 2 h	150 % durant 4 h	6 h	2,2

*Efficacité d'électrolyse de 60 % basée sur la loi de Faraday et les résultats des tests préliminaires.

Tableau 3.3 : Impact du ratio de cryolite (CR)

Test	CR	Taux d'alimentation		Temps d'électrolyse
3	2,2	0 % pour 2 h	150 % pour 4 h	6 h
4	3,0			
5	4,0			

Le test 3 a été utilisé dans l'évaluation de l'effet du taux d'alimentation et de la chimie du bain électrolytique. Les résultats de ces tests de laboratoire sont présentés dans les chapitres 4 et 5. Les différents échantillons de dépôts formés en laboratoire sont comparés avec des dépôts prélevés dans des cellules d'électrolyse industrielles.

3.3 Méthode de caractérisation des échantillons

3.3.1 Préparation des échantillons

Les dépôts prélevés en industrie et dans les cellules de laboratoire sont entreposés dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon afin de réduire la dégradation. Les échantillons industriels ont été prélevés dans le talus, dans le pied de talus et à la surface du bloc cathodique. La figure 3.6 représente une cellule industrielle avant son autopsie.



Figure 3.6 Surface d'une cellule d'électrolyse industrielle avant l'autopsie

Dépôts de surface (mince)

Les techniques d'échantillonnage varient selon la forme du dépôt. Les dépôts de surface sont prélevés, entre autres, par carottage. Lorsque ces dépôts sont présents sur une grande superficie, il est aussi possible de prélever un morceau de bloc de carbone avec son interface pour faire une étude de surface. Cette méthode d'échantillonnage permet de conserver l'intégralité de l'interface carbone-dépôts et elle facilite l'analyse des échantillons par microscope. L'interface bloc-dépôt est caractérisée par microscopie optique et par microscopie à balayage électronique (MEB). Par la suite, le bain au-dessus du bloc est séparé et il est broyé. La poudre est caractérisée par DRX et analyse élémentaire pour en connaître la composition.

Dépôts de pied de talus

Les dépôts de pied de talus sont carottés ou cassés en morceaux. L'orientation et la position des dépôts dans la cellule d'électrolyse sont systématiquement notées. Toutefois, le pied de talus ne se prête pas bien à l'échantillonnage par carotteuse puisque ses propriétés le rendent très difficile à extraire avec cet équipement. La présence d'aluminium dans ces dépôts semble faire glisser les dents de la scie-cloche et celle-ci a tendance à se briser rapidement, rendant

par conséquent l'échantillonnage par cette méthode très couteux. Les échantillons de boue et de talus sont prélevés de façon similaire au pied de talus. Les dépôts épais sont coupés en plusieurs tranches à l'aide d'une scie à diamant. L'épaisseur de chaque tranche est notée et les tranches sont ensuite broyées avant d'être caractérisées. Cette poudre est caractérisée par DRX et analyse élémentaire pour en connaître la composition.

3.3.2 Microscopie optique

Les images des différents échantillons ont été prises à partir d'un stéréomicroscope de marque Leica[®] et de modèle MZ FLIII. Le microscope permet un zoom de 8x à 100x avec un objectif 1,0x et des oculaires 10x. Le modèle de la caméra numérique de marque Leica[®] est DC300. La résolution maximum est de 3,15 millions de pixels et le ratio largeur-hauteur est 4:3.

Cet appareil est utilisé pour observer et mesurer les interfaces des échantillons de talus, de pied de talus et de dépôts à la surface cathodique. Certains échantillons particuliers sont aussi observés afin de visualiser leurs morphologies. Il s'agit d'une étape préliminaire aux analyses de microscope à balayage électronique et de spectroscopie par dispersion d'énergie. Les surfaces des échantillons analysés par cet appareil ont été tranchées par une scie à diamant de laboratoire.

3.3.3 Microscopie à balayage électronique et spectroscopie par dispersion d'énergie

Le microscope à balayage électronique (MEB) utilisé pour analyser la surface des échantillons est fabriqué par Hitachi[®] et le modèle est le S-4700. L'environnement de travail est sous vide partiel, la tension d'accélération est de 20 kV et l'intensité du rayon est de 10 μ A. La distance de travail est de 12 mm. Le module d'analyse dispersive en énergie (EDS) est de la compagnie Oxford Instruments et le modèle est X-Max 50 mm². Certaines images ont été prises par un MEB provenant aussi d'Hitachi[®], mais de modèle S-3000N. Ce dernier est utilisé uniquement pour effectuer des comptes statistiques des diamètres de particules.

3.3.4 Diffraction des rayons X et détection du calcium par fluorescence X

Les échantillons de dépôts broyés ont été placés dans un porte-échantillon rotatif à 1 s⁻¹. Ils ont été analysés par un diffractomètre X'Pert PRO MPD en utilisant la raie du Cu K α (longueur d'onde = 1,5406 Å) et par un détecteur XRF POTFLUX CHANNEL pour la mesure du calcium total. Les données de diffraction ont été collectées à l'aide d'un détecteur PIXcel^{1D} muni d'un filtre de nickel (0,0200 mm) à un 2 θ entre 10 et 74° à chaque 0,0263° durant 0,12 s.

Un masque de 20 mm, une fente divergente de $\frac{1}{4}^\circ$, une fente convergente de $\frac{1}{2}^\circ$ et fente d'antidispersion de 7,5 mm ont été utilisés pour diriger le faisceau vers l'échantillon et ensuite vers le détecteur. Le voltage et l'intensité du générateur ont été fixés à 40 kV et 40 mA respectivement.

3.3.5 Analyse élémentaire de l'oxygène

Le bilan sur l'oxygène a été obtenu par l'appareil LECO TCH 600 calibré selon les normes de l'appareil. Les résultats DRX sont insuffisants pour déterminer la quantité d'alumine présente dans l'échantillon vu la fraction amorphe des échantillons. La mesure de l'oxygène permet d'estimer la quantité d'alumine totale en considérant que tout l'oxygène est provient de l'alumine. L'absence de phase cristalline contenant de l'oxygène, autre que l'alumine, tend à confirmer cette hypothèse.

3.3.6 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Certains échantillons ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage dans l'objectif de vérifier les transitions de phases dans les échantillons. La majeure partie des tests a été menée avec un Netzsch DSC 404 F3 Pegasus. Les taux de chauffe et de refroidissement utilisés étaient de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les creusets utilisés pour les tests, menés avec l'appareil de Netzsch, étaient faits de graphite et un couvercle était déposé sur chaque creuset. Le couvercle contenait un petit évent pour empêcher que la pression augmente à l'intérieur du creuset. L'utilisation du couvercle a permis de réduire l'évaporation et de stabiliser les valeurs inscrites dans le thermogramme.

3.3.7 Analyse thermodifférentielle (DTA)

Certains tests ont été menés avec un appareil de Setaram modèle Setsys 24. Il a été utilisé pour faire de la thermogravimétrie (TG) en plus de l'analyse thermodifférentielle (DTA). Les creusets utilisés étaient ouverts et ils étaient fabriqués en platine/rhodium 10 %. La vitesse de chauffe était ajustée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.4 Traitement des données

3.4.1 Quantification Rietveld

Les résultats obtenus par DRX ont été quantifiés à l'aide de la méthode Rietveld. Cette méthode quantifie uniquement les phases cristallines dans les échantillons. Les phases suivantes sont quantifiées par Rietveld: Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, NaAlF_4 , $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$,

NaCaAlF₆, Na₄Ca₄Al₇F₃₃, CaF₂, NaF, AlF₃, α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, δ-Al₂O₃, θ-Al₂O₃, NaAl₁₁O₁₇ (β-Al₂O₃), Al₄C₃, Al and C. La méthode utilisée dans ce projet de recherche est similaire à la méthode décrite par Feret en 2008. À l'aide des résultats obtenus par DRX et Rietveld, le ratio de cryolite peut être calculé à l'aide de l'équation 3.1. La concentration équivalente de CaF₂ peut être calculée par l'équation 3.2. La concentration équivalente de CaF₂ correspond au calcium total sans considérer la concentration d'Al₂O₃.

$$CR = \frac{NaF}{AlF_3} = \quad (3.1)$$

$$\frac{1,43w_{Na_3AlF_6} + 1,08w_{Na_5Al_3F_{14}} + 0,794w_{NaAlF_4} + 0,411w_{Na_2Ca_3Al_2F_{14}} + 0,490w_{NaCaAlF_6} + 2,38w_{NaF}}{0,476w_{Na_3AlF_6} + 0,650w_{Na_5Al_3F_{14}} + 0,794w_{NaAlF_4} + 0,411w_{Na_2Ca_3Al_2F_{14}} + 0,490w_{NaCaAlF_6} + 1,19w_{AlF_3}}$$

$$CaF_{2Eq} = \frac{w_{CaF_2} + 0,4817w_{Na_2Ca_3Al_2F_{14}} + 0,3826w_{NaCaAlF_6}}{1 - w_{Al_2O_3}} \quad (3.2)$$

3.4.2 Quantification de l'amorphe

Le taux d'amorphe dans les échantillons peut avoir une grande influence dans l'étude du comportement des dépôts. En effet, le taux d'amorphe crée une incertitude sur la composition chimique des échantillons lors de leur mesure par DRX. Ainsi, une méthode d'évaluation du taux d'amorphe est appliquée systématiquement pour chaque échantillon analysé par DRX (équation 3.3).

$$w_{amorphe} = \frac{1}{1 - w_1} - \frac{w_1}{w_2(1 - w_1)} \quad (3.3)$$

Où $w_{amorphe}$ est la fraction massique d'amorphe, w_1 est la fraction massique de quartz ajouté et w_2 est la fraction massique d'amorphe détecté par l'analyse DRX. Les analyses de quantification de l'amorphe présentées dans ce projet de recherche ont été effectuées en ajoutant 20 % d'amorphe. La méthode utilisée est semblable à celle décrite par Westphal *et al.*

3.5 Bain électrolytique et Al₂O₃ utilisés dans les tests de laboratoire

Le bain électrolytique utilisé dans les tests d'électrolyse de laboratoire provient de l'industrie. La composition chimique du bain a été déterminée par DRX et analyse élémentaire en oxygène. Le tableau 3.4 présente la composition du bain acide utilisé pour les tests de laboratoire. Afin de faire varier la chimie, le ratio de cryolite a été modifié en ajoutant du NaF dans le bain électrolytique.

Tableau 3.4 : Composition du bain électrolytique acide

Na_3AlF_6	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	NaAlF_4	AlF_3	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	CaF_2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Autre	CR	$\text{CaF}_{2\text{éq}}$
47,0	31,4	0,4	0,5	9,3	0,6	9,1	0,9	0,9	2,2	5,6

La composition de l' Al_2O_3 d'alimentation a été évaluée de façon qualitative avec des analyses DRX. L'échantillon d' Al_2O_3 contenait 52 % d'amorphe selon la méthode de quantification de l'amorphe. Le patron de diffraction démontre la présence des phases α , θ , δ , β , et γ .

3.6 Conclusion de la méthodologie

Les cellules d'électrolyses permettent d'étudier différents paramètres qui peuvent influencer le comportement des dépôts. Dans l'objectif de quantifier l'impact des paramètres, chaque cellule d'électrolyse est étudiée en détail. La cellule d'électrolyse est tranchée en différentes sections afin d'effectuer une cartographie de la composition chimique du bain et des dépôts. Cette étape permet d'évaluer les gradients de concentration dans la cellule. Les cellules d'électrolyse expérimentales permettent d'évaluer à moindre coût des paramètres qui peuvent améliorer l'efficacité énergétique des cellules d'électrolyse industrielles. Les échantillons prélevés dans les cellules d'électrolyse expérimentales et industrielles sont caractérisés par DRX, analyse élémentaire, MEB-EDS, microscopie optique, DSC et thermogravimétrie. Les résultats de ces analyses sont décrits et discutés dans les chapitres 4, 5 et 6.

CHAPITRE 4 EFFET DU TAUX D'ALIMENTATION D' Al_2O_3

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

François Allard : Département de génie chimique et génie biotechnologique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Marc-André Coulombe : Département de génie chimique et génie biotechnologique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Gervais Soucy : Département de génie chimique et génie biotechnologique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Loig Rivoaland : Rio Tinto Alcan, Centre de recherche et développement Arvida, Jonquière, Québec, Canada.

État de l'acceptation : Version finale publiée.

Journal : The Minerals, Metals and Materials Society, Light Metals division.

Référence de l'article accepté :

Allard, F., Coulombe, M.A., Soucy, G. et Rivoaland, L. (2014). Cartography and chemical composition of the different deposits in the Hall-Heroult process. *Light Metals*, p. 1233-1238.

Contribution du document au mémoire :

Le document présente les résultats de trois tests d'électrolyse en laboratoire et de plusieurs échantillons provenant d'une cellule industrielle. Il décrit la méthodologie expérimentale et les résultats d'analyse. De plus, les différents phénomènes influençant la composition des dépôts sont discutés. Le paramètre qui est varié dans les tests de laboratoire est le taux d'alimentation. Les échantillons industriels ont été prélevés dans le talus, dans le pied de talus et au centre de la surface du bloc cathodique. Les phénomènes de migration des ions sodium, de l'échange de particules d' Al_2O_3 entre le pied de talus et la boue et de sédimentation de l' Al_2O_3 sont décrits dans cet article.

4.2 Titre et résumé français

Titre :

Cartographie et composition chimique des différents dépôts dans le procédé Hall-Héroult

Résumé :

La formation des dépôts solides à la surface cathodique est problématique pour la performance de la cellule d'électrolyse (perte de voltage cathodique, stabilité de la cellule et durée de vie de la cellule). De plus, ce mécanisme n'est toujours pas bien connu. Malgré que l'alimentation de l'alumine soit contrôlée de façon rigoureuse, la formation de dépôts solides est toujours observée à l'interface entre le bloc cathodique et l'aluminium. Dans l'objectif de comprendre les mécanismes de formation et de réduire les risques de formation de dépôts solides, des échantillons prélevés à plusieurs endroits de cellules industrielles et de laboratoire ont été analysés. L'effet du taux d'alimentation d' Al_2O_3 et l'impact d'un gradient thermique ont été évalués. Les analyses d'échantillons industriels et de laboratoire ont démontré un gradient de concentration d' Al_2O_3 et d' AlF_3 dans les dépôts impliquant une variation de la température de liquidus. Cette étude permet d'éclaircir certains mécanismes responsables de la formation de dépôts à la surface de la cathode.

4.3 Étude de la formation de dépôts et effet du taux d'alimentation

4.3.1 Title

Cartography and chemical composition of the different deposits in the Hall-Heroult process

Keywords: Aluminum electrolysis, Ledge toe, Sludge, Bottom freeze, Alumina, Cathode wear

4.3.2 Abstract

The formation of solid deposits on the cathode surface is problematic for the performance of the electrolysis cell (cathode voltage drop, cell stability, cell life). Furthermore, its mechanism is still not well understood. Although alumina feeding is tightly controlled in industrial cells, the formation of solid deposits is still observed at the interface between the cathode block and aluminum. In order to understand the formation mechanisms and reduce the occurrence of solid deposits, many samples taken from different positions of the interface were analyzed for both the industrial and laboratory electrolysis cells. The effect of the alumina feeding rate and the impact of a thermal gradient on the composition of the deposits were also evaluated. The analysis of industrial and experimental samples demonstrated a concentration gradient of Al_2O_3 and AlF_3 within the deposits implying a variation in the liquidus temperature of the deposit. This study provides insight into the mechanisms responsible for the formation of solid deposits at the cathode surface.

4.3.3 Introduction

In order to maximize the energy efficiency, the electrolysis cells must be operated continuously at lower voltage. By decreasing the energy input, the cell operation is also changed which inversely affects the life of the cell. For instance, the bath superheat temperature becomes lower, the side ledges become thicker and there is more risk of bottom freeze formation on the cathode surface [Kvande and Haupin, 2000]. The deposits at the bottom of the cell can be thicker with higher electrical resistance. Furthermore, the solid deposits located at the bottom significantly reduce the contact surface between the carbon and the aluminum. The formation of solid or solid-liquid deposits in the industrial cell is caused by the two following main phenomena:

- Alumina dissolution and precipitation
- Heat loss at the cathode surface

The dissolution mechanisms of the alumina in the electrolytic bath were studied by several teams in recent decades [Wang, 2009; Welch and Kuschel, 2007; Haverkamp and Welch, 1998; Tørklep *et al.*, 1997; Rolseth *et al.*, 1994; Lillebuen *et al.*, 1992]. The γ alumina phase can dissolve faster than the stable α phase. The dissolution process takes place in two steps, the rapid dissolution of the γ - Al_2O_3 and the slow dissolution process of the α - Al_2O_3 . Thus, a feed with higher concentration of α - Al_2O_3 has a higher chance to sink into the bath and to reach the bottom of the cell than a feed containing low concentration of α - Al_2O_3 . Moreover, the bath freezes around the alumina particles during the dissolution process due to the endothermic reactions involved in the process as well as the colder alumina feed compared to the liquidus temperature of the bath [Rolseth *et al.*, 1994]. If the local density of the agglomerates containing the mixture of bath and alumina exceed the surface tension of the aluminum, these agglomerates can accumulate at the bottom of the electrolysis cell by passing through the aluminum [Keller, 2005]. Moreover, during the anode change, the anode cover material can also fall into the bath. This material with highly concentrated alumina can form deposits on the cathode surface. There are various types of deposits in industrial cells. Figure 4.1 depicts the main types of deposits.

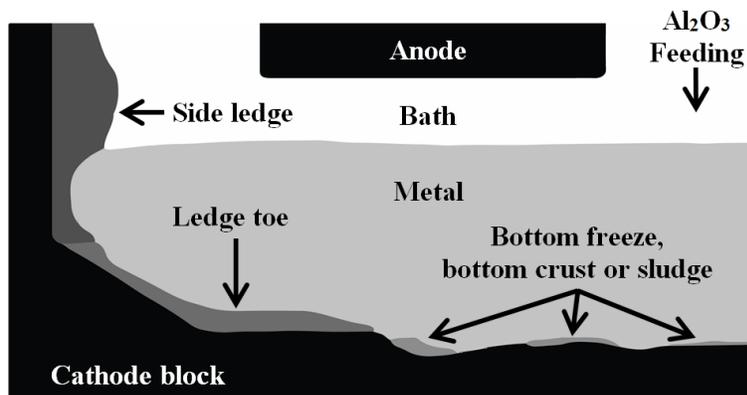


Figure 4.1 Diagram of the deposits in the electrolysis cell

The deposits can be either in solid or solid-liquid state at the operating condition. Some solid-liquid deposits such as the side ledge, the ledge toe, the bottom freeze and the bottom crust behave like solids due to their high solid fraction. The previous studies of the sludge showed a mass fraction of 20 % to 50 % alumina, an AlF_3 concentration lower than the bath and a CaF_2 content of about 3 % [Keller, 2005; Geay *et al.*, 2001]. During the operation of the electrolysis cell, the sludge consists of the mixture of solid alumina and liquid electrolytic bath saturated in

alumina. The deposits highly saturated in alumina like bottom crusts can even reach a mass concentration of alumina in the order of 65 % to 85 % [Thonstad *et al.*, 2001]. The bottom crust samples contained a lot of large crystal of α - Al_2O_3 and the crystal can possess a diameter up to the several millimeters.

4.3.4 Methodology

To investigate the formation of deposits in the electrolysis cells, many samples were taken from an industrial cell and from three laboratory cells.

Electrolysis Conditions and Parameters

A laboratory setup has been used to study the deposits formation at the cathode surface. The electrolysis experiments took place under nitrogen atmosphere and the current density was set to 0.7 A/cm^2 (calculated using the cathode block surface). The distance between the anode and the cathode was set to 2 cm. Approximately 400 g of aluminum and 2200 g of the industrial bath with a mass composition of 74 % Na_3AlF_6 , 5 % CaF_2 , 11 % AlF_3 , 9 % α - Al_2O_3 and 1 % γ - Al_2O_3 (cryolite ratio of 2.2) was put in a rectangular carbon cathode block. The cathode block was made of graphitized material. A stream of cold nitrogen gas was used to drop the temperature of one side of the carbon cathode. The electrolysis cell was placed inside a crucible made of Inconel and installed in an oven to control the electrolysis temperature. Figure 4.2 shows a top view of the experimental electrolysis cell:

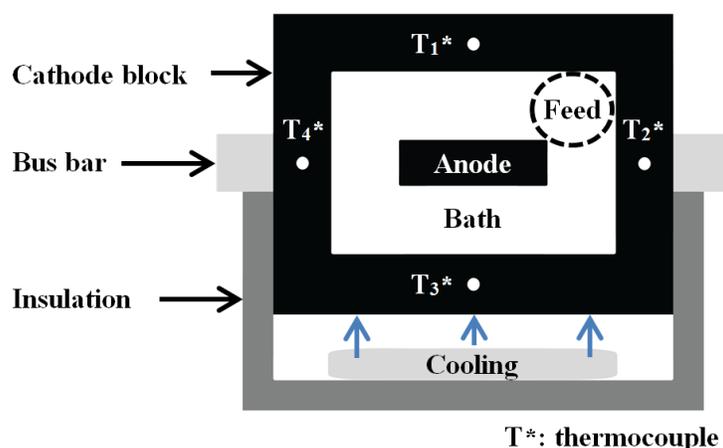


Figure 4.2 Top view of the experimental electrolysis cell

The external walls of the experimental cell and the insulation were exposed to the heat flux from the oven. The electrolysis temperature was monitored using the thermocouple T_1 . The feeding of alumina was done by a K-Tron powder feeder with a feeding pulse of about 10 to

20 seconds for every two to three minutes. Smelting grade alumina was used in these experiments. Table 4.1 summarises the parameters of each electrolysis test:

Table 4.1 : Parameters of the Laboratory Electrolysis Tests

Test	Al_2O_3 feeding rate*		Electrolysis time
1	150 % for 1 h	0 % for 3 h	4 h
2	0 % for 2 h	100 % for 4 h	6 h
3	0 % for 2 h	150 % for 4 h	6 h

*Assuming a 60 % electrolysis efficiency

Characterization of Samples

The samples from the industrial cell were taken at various locations on the cathode block surface. The laboratory electrolysis cells have been cut in the horizontal and vertical directions in order to analyze the concentration gradients. To proceed to the analysis, each sample was ground to fine powder using a ball mill.

X-Ray Diffraction (XRD). The powdered samples were placed in a rotating sample holder at a rotation speed of 1 s^{-1} and analysed using a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer with the $\text{Cu K}\alpha$ ray (wavelength: 0.15406 nm). The total calcium was determined with a XRF Potflux Channel. The data from the XRD was gathered using a PIXcel^{1D} detector equipped with a nickel filter (0.0200 mm). The diffraction pattern was collected at a 2θ from 10° to 74° with a resolution of 0.0263° and a time of 0.12 s per step.

Oxygen Measurement. The powdered samples were placed in a nickel capsule in order to be analyzed. The total oxygen content was determined using a TCH-600 made by LECO.

Scanning Electron Microscopy (SEM). The scanning electron microscope Hitachi S-4700 was used for the purpose of the surface analysis. An acceleration voltage of 20 kV, an intensity of the beam of 10 μA and a working distance of 12 mm were selected. An Oxford X-Max 50 mm^2 Energy-dispersive X-ray spectroscopy module (EDS) was used for elemental analysis.

Optical Microscopy. The optical images were taken by a stereomicroscope Leica of the model MZ FLIII and a numeric camera Leica DC300. The maximum resolution is 3.15 megapixels and the aspect ratio is 4:3.

Quantification of Chemical Species

The results of the XRD analysis were treated by the Rietveld method to quantify the crystalline phases. The composition of the various samples discussed in this article comes

from the crystalline phases quantified by Rietveld. The amorphous content of each sample was obtained by adding 20 % of quartz (99.5 % SiO₂) to the sample. The quartz doped samples were re-analyzed by XRD and quantified by the Rietveld method. The following equation is used to calculate the mass fraction of the amorphous content in a sample:

$$w_{\text{amorphous}} = \frac{1}{1 - w_1} - \frac{w_1}{w_2(1 - w_1)} \quad (4.1)$$

Where $w_{\text{amorphous}}$ is the mass fraction of the amorphous content in the sample, w_1 is the mass fraction of the quartz added and w_2 is the mass fraction of quartz determined by the Rietveld method. The amorphous quantification gives a very high relative error for the samples with low amorphous content. The error also decreases with increasing concentration of amorphous content [Westphal *et al.*, 2009]. In the result section, the amorphous content is hence given only as an indication. The amorphous content calculated is not distributed on each crystalline phase because the amorphous fraction of each phase is unknown.

The alumina content in the sample was determined by measuring the oxygen balance. A part of the amorphous content is assigned to alumina assuming that all the oxygen detected comes from alumina. The others chemicals compounds that may contain oxygen are neglected. The Rietveld analysis results are only expressed in the form of Na₃AlF₆, CaF₂, AlF₃ and Al₂O₃ species in order to simplify the presentation. Thus the molecules of Na₅Al₃F₁₄, NaAlF₄, NaCaAlF₆, Na₄Ca₄Al₇F₃₃ and Na₂Ca₃Al₂F₁₄ species have been simplified by elemental balance.

Thermodynamic Equilibrium Calculations

The phase diagrams in the equilibrium condition were calculated using the FactSage software (version 6.4). The software calculates the chemical species concentration by minimising the Gibbs free energy. The thermodynamic equilibrium calculation was carried out using the XRD data about the chemical composition of the samples as well as the alumina content obtained by the oxygen determination.

4.3.5 Results

To understand the mechanisms of deposits formation, many samples have been collected at different locations of an industrial electrolysis cell. These samples were then compared with the samples collected from the laboratory cells.

Industrial Samples

The industrial samples come from a stopped cell after 1200 days of operation where the cathode block was heavily covered by thick deposits. These thick deposits were mainly located at the position of the ledge toe (positions B, C and D in Figure 4.3) next to the area with excessive erosion of the cathode block. Few thick deposits were observed between the ends of the ledge toe and the center of the industrial cell. The deposits become thinner toward the center of the cell (their thickness was in the order of a few millimeters). These thin deposits were distributed like spots on the cathode surface. Only thin deposits were observed under the feeder position (position A in Figure 4.3). The average chemical composition of the four samples taken from the position A is presented in the first line of Table 4.2. The crystalline part of these thin deposits contained only $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. None of the transition form of alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) was observed. The samples of the side ledge and the ledge toe have been collected based on their position and their height from the cathode in order to determine the concentration gradient. The next diagram shows the location where the deposits were taken:

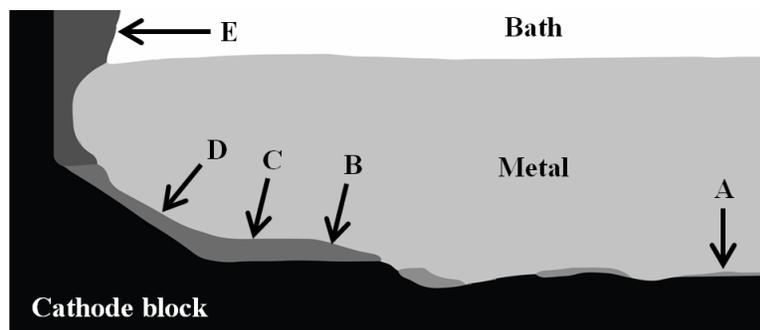


Figure 4.3 Positions of the deposits taken in the electrolysis cell

The Table 4.2 shows the chemical composition of the sample A to E. T_{liq} , T_{trans} and the amount of solid alumina at 960 °C have been predicted using FactSage software based on the composition of the samples measured by XRD. The transition temperature, T_{trans} , corresponds either to the transition of the cryolite solution when the sample is supersaturated in alumina or to the transition of the alumina when the sample is under saturated. The height column indicates the distance measured from the cathode surface to the top of the sample.

Table 4.2 : Mass Concentration of the Thin Deposits, the Side Ledge and the Ledge Toe

Sample	Height (mm)	Na ₃ AlF ₆ (%) [*]	CaF ₂ (%) [*]	AlF ₃ (%) [*]	Al ₂ O ₃ (%) [*]	Amorphous (%) ^{**}	Cryolite Ratio	CaF ₂ _{eq} (%)	T _{liq} (°C)	T _{trans} (°C)	Al ₂ O _{3(s)} at 960 °C (%)
A	-	64 ± 9	5 ± 0.4	5 ± 0.6	26 ± 9	13 ± 9	2.5	7	1395	942	20
B	24-32	44	3	4	49	12 ± 4	2.5	6	1753	944	45
	16-24	36	2	4	58	12 ± 4	2.4	5	1825	942	55
	8-16	34	2	3	61	6 ± 5	2.5	5	1844	943	57
	0-8	28	2	2	68	15 ± 2	2.5	5	1895	948	65
C	20-30	77	6	13	4	28 ± 4	2.1	6	941	906	-
	10-20	78	6	14	2	39 ± 3	2.0	6	948	880	-
	0-10	80	6	12	2	39 ± 3	2.2	6	959	886	-
D	14-24	81	5	12	2	26 ± 4	2.2	5	960	888	-
	0-14	81	5	12	2	24 ± 4	2.2	5	962	859	-
E	-	80 ± 1.0	6 ± 0.5	12 ± 0.4	2 ± 0.5	28 ± 4	2.2	6	957	890	-

*In this column the symbol ± is the standard deviation; **in this column the symbol ± is the measurement error.

A mass concentration gradient of Al₂O₃, AlF₃ and CaF₂ were observed inside the sample at the extremity of the ledge toe (sample B). However, the fraction of electrolytic bath in the sample is highly diminished as a result of higher amount of solid alumina. To neglect the impact of the alumina concentration in the analysis of the deposit chemistry, the cryolite ratio and the equivalent concentration of CaF₂ has been used. This hypothesis is made in order to better understand the behavior of the electrolytic bath in the sample with the solid alumina. Furthermore, the electrolytic bath fraction of the sample is saturated in alumina at operating condition. The equivalent mass concentration of CaF₂ is calculated as follow:

$$w_{\text{CaF2eq}} = \frac{w_{\text{CaF2}}}{1 - w_{\text{Al2O3}}} \quad (4.2)$$

Where w_{CaF2} is the mass fraction obtained by Rietveld quantification and w_{Al2O3} is the mass fraction obtained by alumina balance of the oxygen determination.

It is not possible to make a conclusion for each of industrial samples at a specific position according to their variation in the cryolite ratio or CaF₂ concentration, as shown in the Table 4.2. However, there are important differences in the cryolite ratio between the samples depending on the position in the electrolysis cell. This observation is discussed further. The amorphous content of the sample is given as an indication and it is the part of the electrolytic bath which could not be quantified. The total content in alumina was quantified by elemental oxygen analysis. The difference between the crystalline alumina measured by XRD and the

result of the elemental oxygen analysis has been considered as the amorphous content. The alumina quantification is useful to distinguish the under saturated samples from the supersaturated samples. For instance, the sludge is a supersaturated deposit and it contains solid alumina suspended into the liquid bath. These calculated transition temperatures are reported in the Table 4.2.

Industrial Samples with Supersaturated Al_2O_3 . The sample at the extremity of the ledge toe (sample B in Table 4.2) is highly concentrated by $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. There is a concentration gradient of alumina in this sample. The bottom part of the sample, nearer to the cathode surface, is more concentrated in alumina than the top resulting in more solid alumina than liquid bath at operating temperature. In fact, 65 % of the sample was determined to be in solid state at 960 °C according to the thermodynamic analysis.

The liquidus temperature of the sample B is very high which can be attributed to the significant content of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is. Thus the dissolution process of this sample in the bath is slow. Many alumina crystals with some millimeters of width have been observed by optical microscope and by SEM-EDS. The Figure 4.4 shows some alumina crystals in the sample B which is located at the ledge toe extremity:

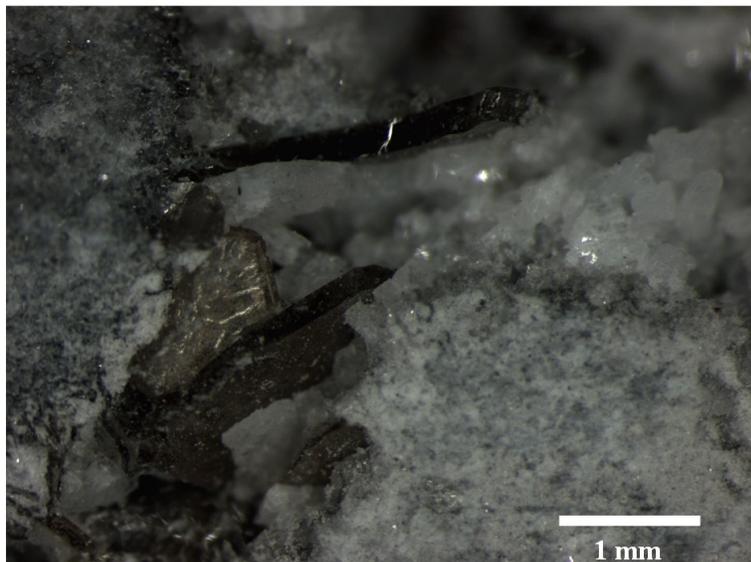


Figure 4.4 Alumina crystals observed by optical microscope

The same area has been observed by SEM (Figure 4.5) and the oxygen has been detected by EDS. The black spots represent the area concentrated in oxygen:

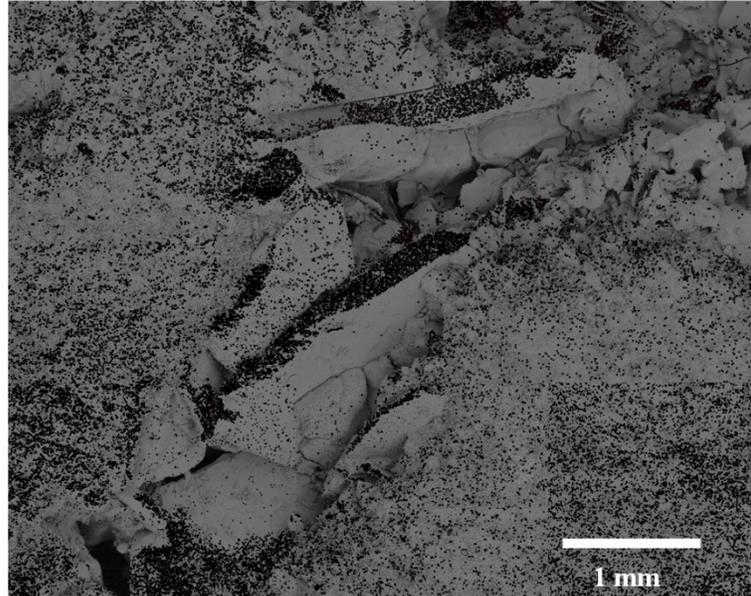


Figure 4.5 Alumina crystals observed by SEM-EDS

These crystals can also be seen with the naked eye and they have slightly bright reflections. The color of the crystals is either brown or golden. The crystals have been seen mainly in highly alumina concentrated areas. They can grow during the solidification of the bath which is supersaturated in alumina. According to their shape and dimension, the dissolution rate will be slower compared to the feeding alumina. The sample C, D and E are under saturated in alumina and they can only be solid if the local temperature is low enough (under the transition temperature of the cryolite solution).

Cryolite Ratio of Industrial Samples. The cryolite ratio as a function of the position remained relatively uniform for the industrial samples. Nevertheless, the surface deposits (sample A) and the deposits at the extremity of the ledge toe were more neutral than the side ledge and the base of the ledge toe. The deposits with supersaturated alumina were more neutral than the under saturated alumina which are more acidic.

Laboratory Samples

The laboratory samples come from the experimental tests with the setup shown in the Figure 4.2. The deposits were collected by cutting the experimental cell into slices and by retrieving the samples around the aluminum. The results of the test 2, with an alumina feeding rate close to the stoichiometric value, are shown in the Figure 4.6 and Figure 4.7. The left wall is far from the feeder in contrast of the right wall. Figure 4.6 shows the cryolite ratio at both sides:

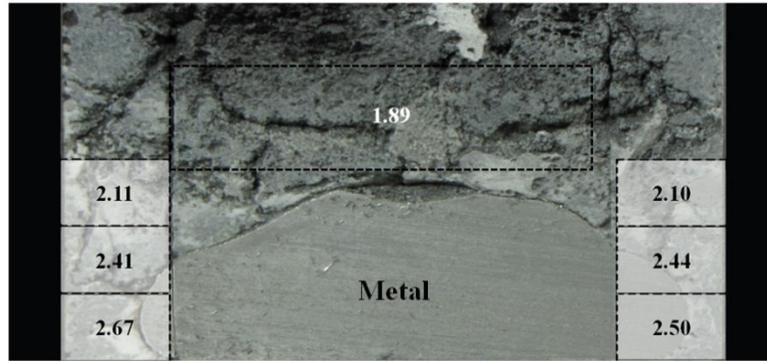


Figure 4.6 Cryolite ratio of the samples from test 2

There was a vertical gradient related to the cryolite ratio. The samples were more neutral closer to the cathode surface. The cryolite ratio gradient can be explained by the migration of the sodium ions to the cathode [Brisson *et al.*, 2005]. There was also an acidification of the bath above the metal during the experiment (the cryolite ratio at the beginning was 2.2). As in industrial cells, the observations revealed the presence of a very thin deposit under the aluminum. Figure 4.7 shows the alumina gradient in the same test:

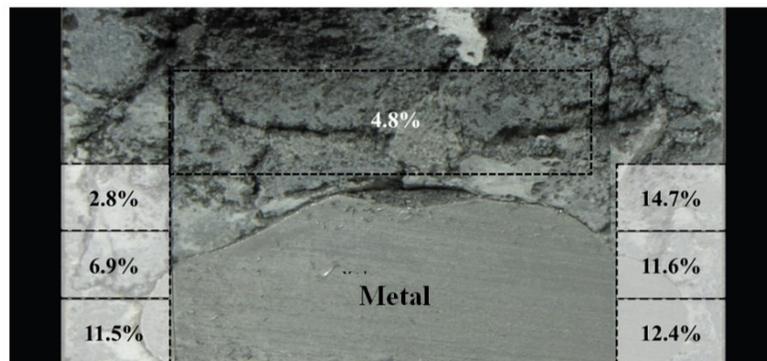


Figure 4.7 Al_2O_3 mass fraction of the samples from test 2

Far from the feeding area, there was an important alumina vertical gradient. In the same location, the top and middle samples were under saturated in alumina while the sample at the bottom was slightly supersaturated in alumina. The saturation of the sample was calculated by thermodynamic equilibrium at the operation temperature. The samples close to the feeding position were even more supersaturated due to the sinking of the alumina particles to the bottom of the cell. However, the density is not high enough to create an accumulation under the metal. The magnetohydrodynamic movement in the metal is also very slow compared to the movement in an industrial cell. In the industrial cells, the alumina is added above the

middle of the metal. The Figure 4.8 and Figure 4.9 show the results of the alumina overfeeding experiment (test 3):

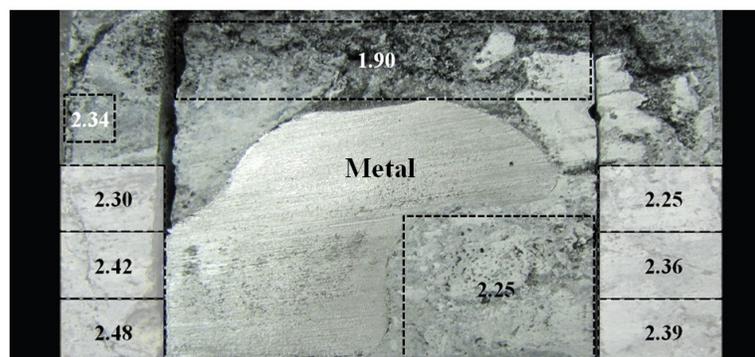


Figure 4.8 Cryolite ratio of the samples from test 3

The electrolytic bath above the metal was acidified during the electrolysis test. There was again a vertical gradient of acidity in the samples taken around the metal. A white sample located at the left side of the Figure 4.9 has been collected on the carbon wall far from the feeding. This sample containing lower alumina (1.1 %) was more neutral than the bath. During the operation, this sample was colder than its liquidus temperature (967 °C). The aluminum has been raised by the bath supersaturated in alumina. The acidity of this sludge was similar to the starting bath (cryolite ratio of 2.2). Figure 4.9 shows the mass concentration of alumina:

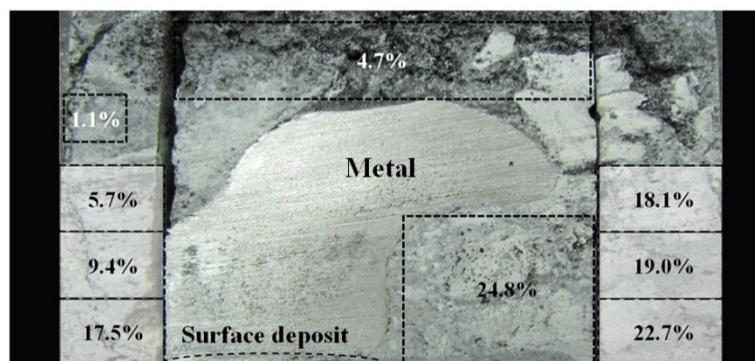


Figure 4.9 Al_2O_3 mass concentration of the samples from test 3

The sludge has lifted the aluminum up because the density of this mixture is higher than the density of the aluminum. The sludge contains 6.1 % of Al_2O_3 dissolved in the bath fraction and 18.7 % of $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ at 960 °C according to thermodynamic analysis. The calculation of the density is discussed further. A surface deposit has been observed between the metal and the carbon block. It contained 21 % Al_2O_3 and the cryolite ratio was 2.34.

Close to the cooled wall of the test 3, a ledge toe deposit has been observed and the aluminum followed the shape of the deposit (Figure 4.10).

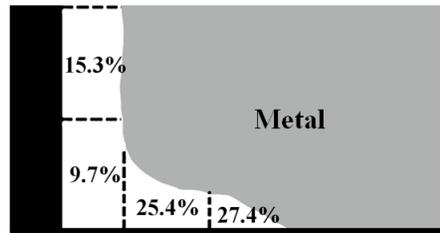


Figure 4.10 Al_2O_3 mass fraction of the samples near of the cooled wall

The cold wall was cooled to a temperature of 925°C . The cryolite ratio of the sample close and away from the cold wall was 2.45 and 2.28, respectively. The calculated density of the ledge toe was higher than the aluminum.

The test 1 was used to verify the impact of the both overfeeding and anode effect on the alumina concentration in the bath. The alumina concentration in the bath decreased to approximately 3%. Despite the fact that anode effect was reached after 4 hours of electrolysis, the mass concentration of the alumina at the bottom of the cell remained at an average of 12%. Thus, there was a poor vertical distribution of the alumina in the experimental cell. The metal acted as a barrier for the diffusion of the alumina in the bath underneath of the metal.

Thermodynamic Results

A thermodynamic study has been done in order to better understand the behavior of the deposits depending on the concentration of alumina and the cryolite ratio. The next figure shows a phase diagram which represents the composition of the deposit:

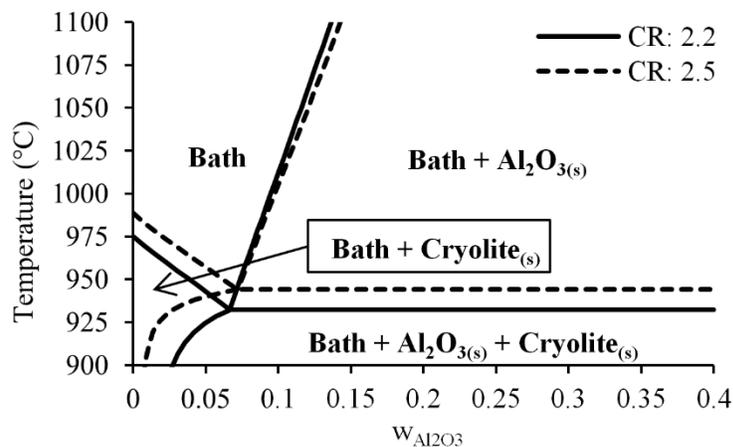


Figure 4.11 Phase diagram of the bath as a function of alumina mass fraction

The calculation has been done using cryolite ratios of 2.2 and 2.5 with a constant mass concentration of $\text{CaF}_{2\text{eq}}$ of 5 %. The transition temperature of the cryolite solution decreases when the acidity increases. The deposits that are more neutral present more risk to reach the temperature of transition of the cryolite solution. The liquidus temperature is strongly influenced by the concentration of Al_2O_3 in the sample. The solidus temperatures are 696 °C with a CR of 2.2, 705 °C with a CR of 2.5 and 917 °C with a CR of 2.8. The solidification interval takes place in a wide range of temperature. This wide temperature interval can be partially explained by the augmentation of the AlF_3 concentration in the liquid bath as the solid part is formed. Thus, the local composition of the liquid can change during the precipitation of the other solid phases.

4.3.6 Discussion

Alumina Overfeeding. The formation of solid deposit or solid-liquid deposit can be explained in many ways. The denser alumina particles will sink toward the cathode surface when their weights exceed the surface tension of the aluminum. The alumina can also sink between the metal and the side wall as shown in the experimental tests. The density of the saturated bath, or the mixture of bath and solid alumina, is very important for understanding if a part of the bath will sink toward the bottom of the electrolytic cell. During the feeding by batch of the alumina, a formation of solid bath around the alumina particles occurs. Therefore, this aggregate can sink into the bath. The under saturated bath will not sink toward the bottom of the cell because its density decreases with increasing alumina content in solution [Thonstad *et al.*, 2001]. Once saturation is reached, the density will begin to increase. The sludge sample in test 3 lifted the aluminum pad. This sample contained 24.8 % of Al_2O_3 and had a CR of 2.25. The aluminum density at 960 °C is 2.30 g/cm³, the density of the saturated bath is 2.06 g/cm³ and the density of alumina particles in bath is 3.89 g/cm³ [Thonstad *et al.*, 2001; Keller, 2005]. Once the sludge reaches a mass concentration higher than 20 % of alumina, its density exceeds the metal's density at a temperature of 960 °C.

Effect of Temperature. The local temperature is used to calculate the solid-liquid fraction of the deposits supersaturated in alumina. The supersaturated deposits behave like sludge when their temperature is below their liquidus temperature and above the transition temperature of the cryolite solution. If the deposit is greatly supersaturated (bottom crust), it can behave as a

solid crust. When the local temperature of a supersaturated deposit is below the transition temperature of the cryolite solution, the deposit will be harder to dissolve.

Impact of Aluminum and MHD. The aluminum acts as a physical separation between the deposits and the electrolytic bath. In the industrial cells, the magnetohydrodynamic movements in the metal make possible the backfeeding of the alumina from the soft sludge [Kalgraf and Tørklep, 1998]. The centrifugal effect of the metal movement distributes the alumina particles around the cell and the ledge toe will be in contact with alumina. The bath film between the side ledge and the metal can dissolve the supersaturated deposits at the bottom of the cell. The aluminum pad has a high density and it applies a force on the bath and on the slightly supersaturated deposits making them to move toward the periphery of the electrolytic cell.

Equilibrium Between Sludge and Ledge Toe Deposits. The supersaturated deposits at the bottom of the cell exchange alumina. However, the ledge toe has a greater solid fraction than the sludge as a result of the heat loss caused by the sidewall. The slightly supersaturated sludge is more mobile and it can be displaced by the metal weight. The sedimentation of alumina in the bath increased the alumina concentration in the deposits.

4.3.7 Conclusion

The study of the various industrial and laboratory deposits provides clarification about their compositions and mechanisms of formation. The laboratory cells can reproduce the operating conditions of industrial cells in order to understand the behavior of the deposits. With this knowledge, the operating conditions of electrolysis cells can be adjusted in order to reduce the operating costs. The density and the local temperature are the important parameters to be monitored. Depending on the density, a supersaturated deposit can lift the metal.

4.3.8 Future Work

The future work should aim the impact of cryolite ratio on the deposits formation. The thermodynamic study will be developed for the purpose of understanding the phase transitions in the various deposits. The solid-liquid fraction of the deposits will be studied to evaluate their behavior during the operation.

4.3.9 Acknowledgements

The authors are grateful to the employees of the “Centre de Caractérisation des Matériaux” for their help with the various characterization devices, especially Carl St-Louis, Irène Kelsey-Lévesque and Sonia Blais. Thanks for the mechanical engineering technician, André Bilodeau, who help on the experiment. The work has been made possible with the financial support of Rio Tinto Alcan, “Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada” (CRSNG) and “Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies” (FQRNT).

CHAPITRE 5 EFFET DU RATIO DE CRYOLITE

5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

François Allard : Département de génie chimique et génie biotechnologique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Gervais Soucy : Département de génie chimique et génie biotechnologique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Loig Rivoaland : Rio Tinto Alcan, Centre de recherche et développement Arvida, Jonquière, Québec, Canada.

État de l'acceptation : Version originale soumise le 11 mars 2014.

 Version révisée soumise le 14 mai 2014.

Journal : Metallurgical and Materials Transactions B.

Contribution du document au mémoire :

Le document présente les résultats de quatre tests d'électrolyse en laboratoire et de deux cellules industrielles. Les compositions chimiques du talus, pied de talus et des dépôts de surface sont décrites. Les phases cristallines présentes dans les échantillons sont décrites en détail afin de comprendre les différentes réactions présentes dans les dépôts. Ce document décrit l'impact de la chimie sur le comportement des dépôts dans les cellules d'électrolyse. Il définit les concentrations détaillées des dépôts. Il sert de base pour l'étude thermodynamique présentée dans le Chapitre 6. La présence de particules hexagonales d' Al_2O_3 dans les échantillons fortement sursaturés en Al_2O_3 est démontrée dans cet article. L'effet de la densité de la boue sur le déplacement de l'aluminium liquide est présenté. Le mécanisme de migration des ions Na est décrit selon le ratio de cryolite du bain électrolytique.

5.2 Titre et résumé français

Titre :

Formation de dépôts à la surface cathodique des cellules d'électrolyse d'aluminium

Résumé :

L'efficacité de la cellule d'électrolyse industrielle pour la production d'aluminium est réduite quand il y a formation de dépôts à la surface du bloc cathodique. La suralimentation d' Al_2O_3 ou les pertes de chaleur peuvent influencer la formation de dépôts hautement résistifs. Dans cette étude, les compositions chimiques de la boue, du pied de talus et des dépôts minces à surface cathodique de cellules industrielles et de laboratoire ont été examinées. La formation de dépôts dans les expériences de laboratoire a été menée dans des milieux acides, neutres et basiques. Des gradients de chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) et d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été observés à l'intérieur des dépôts. Le bain au fond des cellules expérimentales a un ratio de cryolite plus élevé et donc une température de liquidus plus haute. La boue au fond de la cellule peut surélever l'aluminium liquide engendrant une diminution de la surface de contact entre l'aluminium et le bloc cathodique. De plus, les dépôts modifient le chemin de courant et génèrent des vecteurs de courant horizontaux dans le métal occasionnant une augmentation du mouvement et une diminution de l'efficacité de courant. Un mince film de bain sursaturé en alumine a été observé sous l'aluminium. Ces travaux apportent une clarification sur les mécanismes de formation des dépôts responsable de la détérioration de la surface du bloc cathodique.

5.3 Étude de la formation de dépôts et l'effet du ratio de cryolite

5.3.1 Title

Formation of deposits on the cathode surface of aluminum electrolysis cells

Keywords: Aluminum electrolysis, alumina reduction, ledge toe, sludge, bottom freeze, alumina crust

5.3.2 Abstract

The efficiency of electrolysis cells for aluminum production is reduced when deposits are formed on the cathode block surface. Overfeeding of alumina or excessive heat loss in industrial cells can affect the formation of highly resistive deposits. In this study, the chemical composition of sludge, ledge toe and thin deposits was investigated at the bottom of both industrial and experimental electrolysis cells. The formation of deposits in laboratory experiments was achieved in acidic, neutral and basic electrolytic bath. A gradient of chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was observed in the samples of deposits. The bath at the bottom of the experimental electrolysis cell had a higher cryolite ratio implying a higher liquidus temperature. The sludge formed at the bottom of the cell can lift the aluminum metal resulting in an important reduction of the contact surface between the aluminum and the cathode block. Moreover, the deposits disturb the current path and generate horizontal current components in the metal which increase the movement and lower the current efficiency. A thin film of bath supersaturated in alumina was observed under the metal. This work provides clarification on the formation mechanisms of the various deposits responsible for the deterioration of the cathode surface.

5.3.3 Introduction

The Hall-Héroult process is continuously improving in order to achieve better performance. The reduction of alumina to aluminum needs a lot of energy while an important loss of energy can be attributed to the deposits on the cathode surface. The interface between the aluminum and the carbon block is deteriorated by the formation of deposits. These deposits increase the resistivity at the metal-cathode interface, disrupt the operation of the electrolysis cell and cause uneven wear on the cathode [Kvande *et al.*, 1997]. Increased degradation of the cathode is observed where there is no sludge. An important accumulation of sludge or solid deposits at the cathode can cause a premature stoppage of the cell [Sørli and Øye, 2010]. A deposit can

be generally described as a mixture of solid alumina into liquid electrolytic bath (bottom sludge) or it can be composed of solid electrolytic bath (bottom freeze). The purpose of this study is to characterize the deposits formed on the cathode block and to describe their formation mechanism.

The previous study of the deposits at the bottom of the cell showed an average mass concentration of 40 % alumina in sludge and a typical mass concentration of 65 to 85 % alumina in bottom crust [Thonstad *et al.*, 1980; Thonstad *et al.*, 1982]. These deposits are located under the metal and they can be very thick. Thus, they induce an important restriction for the current. The observation of highly concentrated sample by scanning electron microscope (SEM) revealed the presence of alumina crust in the sample. Thonstad *et al.* showed the formation of α -Al₂O₃ hexagonal particle in bottom crust. Formation of alumina deposits at the bottom of the electrolysis cell can occur due to alumina overfeeding into the electrolytic bath. During a feeding step, the local concentration of Al₂O₃ can exceed the solubility limit despite undersaturation of the bulk electrolytic bath. The dissolution of Al₂O₃ depends on local parameters (chemical composition and superheat). Furthermore, the dissolution of the alumina into the bath decreases the temperature of the bath surrounding the particles due to the heat capacity of the alumina particles [Less, 1977]. This phenomenon leads to the freezing of the bath because of the lower temperature of the alumina compared to the bath. An agglomeration of alumina particles and bath will occur and sink toward the bottom of electrolysis cell. If the weight of these agglomerates exceeds the interfacial tension between the aluminum and the bath, they will form a sediment at the bottom of the cell [Keller, 1984]. The γ -Al₂O₃ recrystallizes into α -Al₂O₃ during the dissolution process involving an agglomeration of α -Al₂O₃ particles [Less, 1977; Rolseth *et al.*, 1994]. Thus, the α -Al₂O₃ particles can link with each other and generate denser agglomerates. The alpha phase is more likely to sink into the bath because of its slower dissolution rate than the gamma phase [Xiaoling *et al.*, 1994]. The electrolytic bath accelerates the conversion of γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃ and the crystal growth [Østbø, 2002]. Østbø described the mechanism of alumina dissolution and the various reactions in cryolitic melts. Another source of alumina overfeeding occurs during anode change and the adjustment of the anode-cathode distance [Geay *et al.*, 2001]. Large alumina crusts may fall in the bath when the anode is removed. Recent studies aim to optimize the distribution of alumina particles in order to maximize the dissolution of the

alumina [Wang, 2009; Welch and Kuschel, 2007; Haverkamp and Welch, 1998; Tørklep *et al.*, 1997]. It is important to analyze the density of the aggregate formed from different mixture of alumina and electrolytic bath in order to understand the accumulation mechanism of alumina at the bottom of the cell [Keller, 2005]. Nevertheless, the formation of various types of deposits is still observed on the cathode surface of electrolysis cells [Keller, 2005; Allard *et al.*, 2014].

The analytical techniques for quantification of the crystalline phases in electrolytic bath were recently improved [Feret, 2008]. This development allows a better characterization of electrolytic bath and deposits supersaturated in alumina. The characterization carried out in previous studies only showed the presence of Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2 and Al_2O_3 in the chemical composition of bath and deposits samples. The newest characterization techniques (Rietveld quantification with XRD and calcium determination by XRF) allow a proper characterization of the various phases in electrolytic bath. Furthermore, a better characterization provides important information about the reactions that occur in the electrolytic bath. Figure 5.1 depicts the location of different types of deposits in the electrolysis cells.

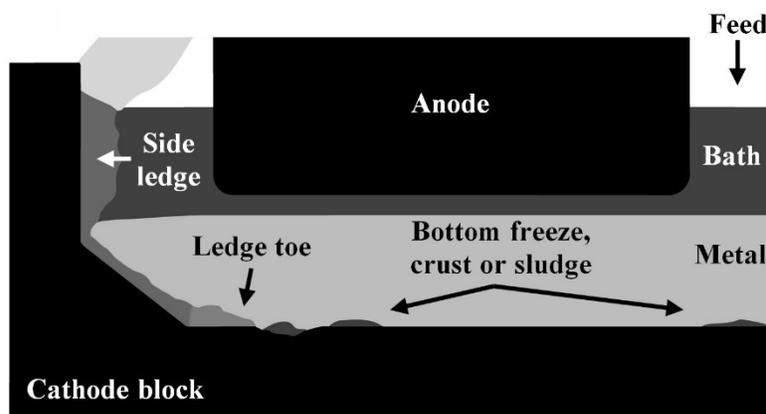


Figure 5.1 Diagram of the deposits in industrial electrolysis cell

The sludge is composed of solid alumina particles into liquid bath while the bottom crust is highly supersaturated in alumina. The sludge is often located under the alumina feeders. At operating condition (960 °C), the bottom crusts behave like a coherent layer of solid alumina. The ledge toe solidifies in the extension of the side ledge and it can grow under the "anode shadow" on the cathode surface. Bottom freeze formation can occur if a significant loss of heat is reached at the cathode or if the superheat of the electrolytic bath is very low. Previous works show the formation of thin alumina deposits under the metal [Allard *et al.*, 2014]. These

thin deposits are distributed heterogeneously in industrial cell and homogeneously at laboratory scale.

5.3.4 Experimental procedure

Formation of deposits in electrolysis cell

An experimental electrolysis cell was built in order to investigate the formation of deposits at the bottom of the cell with similar electrolysis conditions to an industrial cell but on a smaller scale. The composition of laboratory samples was compared with industrial samples collected after the stoppage of an electrolysis cell, using an autopsy process. Approximately 400 g of Al and 2200 g of electrolytic bath were added before each experiment. The chemical composition of the electrolytic bath is described in the Materials and method section. The cathode surface area was 100 cm², the current was set to 70 A, the anode-cathode distance was adjusted to 2 cm and the experiments were performed under nitrogen gas. A small anode relative to the cathode surface was used in order to maximize the amount of bath in the electrolysis cell. The level of bath had to be sufficient to reach 6 h of electrolysis without significant disturbance from the bath evaporation. Figure 5.2 shows the front view of the laboratory electrolysis cell.

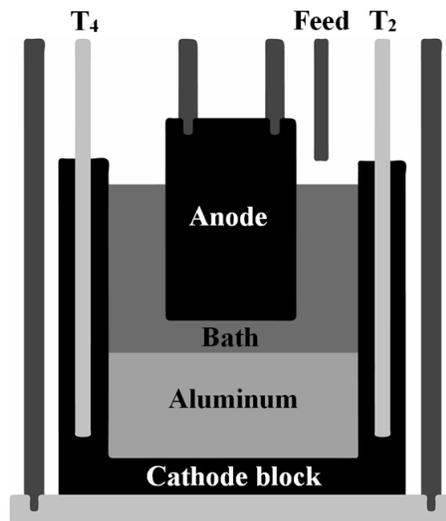


Figure 5.2 Schematic diagram of the electrolysis cell in the furnace (front view)

The electrolysis cell was placed in an Inconel crucible surrounded by the furnace elements. The heating rate of the furnace was controlled from the thermocouple T₁ located in a wall of the graphitized cathode block (Figure 5.3). A cold stream of nitrogen was used to decrease the temperature of one side of the experimental cell and the temperature of this wall was adjusted based on the thermocouple T₃. The temperature of the cold wall was adjusted in order to form

side ledge on the side wall and to form ledge toe on the cathode surface. Thus this temperature was adjusted below the solidification temperature of Na_3AlF_6 . The cold wall was also insulated with the purpose of reducing heat flux from the furnace. Thus, the electrolysis was performed with a gradient of temperature inside the electrolysis cell. The thermocouple T_2 and T_4 helped to monitor the temperature during the electrolysis experiments. Figure 5.3 shows a top view of the experimental cell:

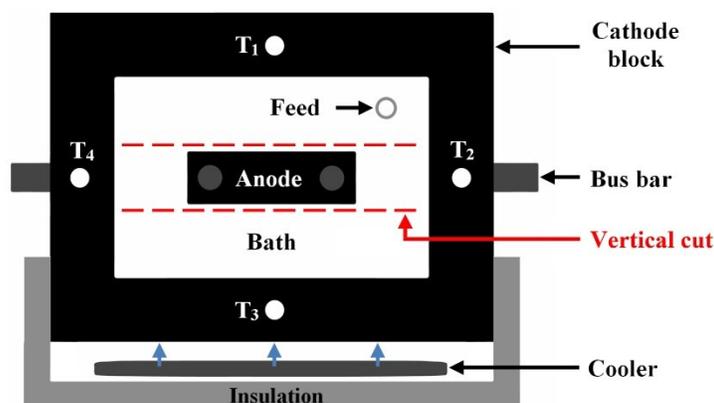


Figure 5.3 Top view of the electrolysis cell placed in the furnace

The alumina feed was controlled by pulses of about 10 to 20 seconds, every two to three minutes. Each alumina injection contained approximately 2 g. The feeding was regulated by a controller acting on the weight reduction per time of the storage vessel. The alumina feeder was located in the corner in order to observe the distribution of the alumina in the electrolysis cell. The alumina feeding was performed using a K-Tron powder feeder. Each experimental test began with two hours of electrolysis without alumina feeding. This first step was completed to build the freeze and to stabilize the temperature of the walls. The second step of electrolysis took four hours and the feeding rate for this step was set to 100 % for test A (2.2 g / 5 min) and 150 % for test B to D (2 g / 3 min). The feeding rate was based on 60 % current efficiency. The efficiency was calculated from the aluminum production of the preliminary experiments and from the theoretical production calculated with the Faraday's laws. The electrolysis test B, C and D were completed in order to evaluate the impact of cryolite ratio on the deposits formation.

The bath with an acidic cryolite ratio (2.2) reproduced a standard chemistry of electrolytic bath. The starting composition of the bath in the electrolysis cell may be close to the neutral cryolite ratio. Thus, the behavior of the deposits in this condition was investigated with a bath

of CR = 3.0. The bath of CR = 4.0 aimed to reproduce local condition where the chemistry may exceed the neutral point due to sodium ions migrations. Table 5.1 details the electrolysis parameters of each test:

Table 5.1 : Experimental Electrolysis Parameters

Test	Cryolite ratio	Al ₂ O ₃ feeding rate (%)	Electrolysis time (h)
A	2.2	100	6
B	2.2	150	6
C	3.0	150	6
D	4.0	150	6

5.3.5 Materials and method

Chemistry of the electrolytic bath

The graphitized cathode block was filled with 400 g of aluminum and 2200 g of industrial bath before each electrolysis test. The acidic electrolytic bath had a mass composition of 74 % Na₃AlF₆, 5 % CaF₂, 11 % AlF₃, 9 % α -Al₂O₃ and 1 % γ -Al₂O₃ and a cryolite ratio of 2.2. Sodium fluoride 99 % was added to the acidic electrolytic bath in order to use neutral and basic cryolite ratios. Smelter grade alumina was used in these experiments.

Sample preparation

Various samples of the deposits were collected after each experimental test, and after the stoppage of two industrial cells. After each experimental test, the furnace was stopped and the cooling rate was approximately 100 °C/h. The samples were conserved under argon atmosphere before analysis to minimize degradation. The experimental cells were cut into slices in the horizontal and vertical directions in order to analyze the vertical and horizontal concentration gradients. Each sample was ground into a fine powder before the characterization process.

X-Ray Diffraction (XRD)

The powdered samples were placed in a rotating sample holder at a rotation speed of 1 s⁻¹ and analyzed using a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer with the Cu K α ray. The total calcium was determined with a XRF Potflux Channel. The data from the XRD was gathered using a PIXcel^{1D} detector equipped with a nickel filter (0.0200 mm). The diffraction pattern

was collected at a 2θ from 10° to 74° with a resolution of 0.0263° and a time of 0.12 s per step.

Oxygen Determination

The powdered samples were placed in a nickel capsule in order to be analyzed. The total oxygen content was determined using a TCH-600 made by LECO. Each sample was analyzed in triplicate. The average of the relative standard deviation in the samples measurements was 7 %.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

The scanning electron microscope Hitachi S-4700 was used for the purpose of surface analysis. An acceleration voltage of 20 kV, an intensity of the beam of 10 μ A and a working distance of 12 mm were selected. An Oxford X-Max 50 mm² Energy-dispersive X-ray spectroscopy module (EDS) was used for elemental analysis.

Quantification of Chemical Species

The chemical compositions of the various samples discussed in this article were obtained with a Rietveld method performed on XRD results and all results are expressed in mass percentage. XRD analysis were completed on powdered samples and on samples mixed with an internal standard of quartz (99.5 % SiO₂). A mass concentration of 20 % of the standard was mixed in the powdered sample in order to determine the amorphous content. The amorphous content in the sample is calculated by using the following formula.

$$w_{\text{amorphous}} = \frac{1}{1 - w_1} - \frac{w_1}{w_2(1 - w_1)} \quad (5.1)$$

Where $w_{\text{amorphous}}$ is the mass fraction of the amorphous content in the sample, w_1 is the mass fraction of the quartz added and w_2 is the mass fraction of quartz determined by the Rietveld method. The alumina content was quantified using an oxygen determination method assuming that all the oxygen detected comes from alumina. This method is useful to quantify the crystalline and amorphous phases of alumina. The following phases were analyzed by the Rietveld method: Na₃AlF₆, Na₅Al₃F₁₄, NaAlF₄, Na₂Ca₃Al₂F₁₄, NaCaAlF₆, Na₄Ca₄Al₇F₃₃, CaF₂, NaF, AlF₃, α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, NaAl₁₁O₁₇ (β -Al₂O₃), Al₄C₃, aluminum and carbon. The Rietveld method used to quantify the chemical composition is similar than the

method described by Feret [Feret, 2008]. The accuracy was evaluated by Feret in the similar Rietveld method and a standard error of 0.5 % was found for the determination of the AlF_3 excess [17]. The cryolite ratio and the equivalent calcium fluoride in the electrolytic bath without alumina were determined using the following formulas. The molar cryolite ratio (NaF/AlF_3) is calculated by the weight fraction of the phases determined by XRD.

$$CR = \frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3} = \frac{1.43w_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} + 1.08w_{\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}} + 0.794w_{\text{NaAlF}_4} + 0.411w_{\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}} + 0.490w_{\text{NaCaAlF}_6} + 2.38w_{\text{NaF}}}{0.476w_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} + 0.650w_{\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}} + 0.794w_{\text{NaAlF}_4} + 0.411w_{\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}} + 0.490w_{\text{NaCaAlF}_6} + 1.19w_{\text{AlF}_3}} \quad (5.2)$$

$$\text{CaF}_{2\text{Eq}} = \frac{w_{\text{CaF}_2} + 0.4817w_{\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}} + 0.3826w_{\text{NaCaAlF}_6}}{1 - w_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (5.3)$$

A sample of the bath used in test A and B was analyzed 3 times by XRD to determine the standard deviation of the measurements. Each result was quantified by the Rietveld method. The average result of the quantification of the Na_3AlF_6 was 46.7 % and the absolute standard deviation was 0.5 %.

Thermodynamic Equilibrium Calculations

The liquidus temperature of each electrolytic bath was calculated using the FactSage software (version 6.4). This software calculates the concentration of chemical species by minimising the Gibbs free energy. The data from the equilibrium calculations helped to determine the superheat temperature in each experiment depending on the chemical composition.

5.3.6 Results

Industrial samples

The chemical composition of the deposits was determined for two industrial cells and four laboratory experimental electrolysis cells. The samples from the industrial cells were collected during autopsies of the used electrolysis cells. The industrial cells were operated with standard electrolytic bath. Cell I had a lower cathode voltage drop than cell II. Both cells had the same operating target and came from the same series. Industrial cell I contained fewer deposits and the ledge toe was shorter than cell II. Cell II was greatly covered by thick deposits and had a thicker side ledge compared to cell I. The cathode block of each cell was eroded at the extremity of the ledge toe. Cell I and cell II were stopped after 1700 days and 1400 days respectively. All the samples were collected according to their position and the orientation in the cell. The Y axis on Figure 5.4 gives the height of the sample and the X axis gives the

horizontal position from the side wall in the industrial cells. The carbon ramming paste at the sidewall was greatly eroded after the stoppage of the cell. Thus, the side ledge and the ledge toe form closer to the corner in old electrolysis cell due to the erosion of the carbon (close to $X=0$ and $Y=0$ in Fig. 5.4).

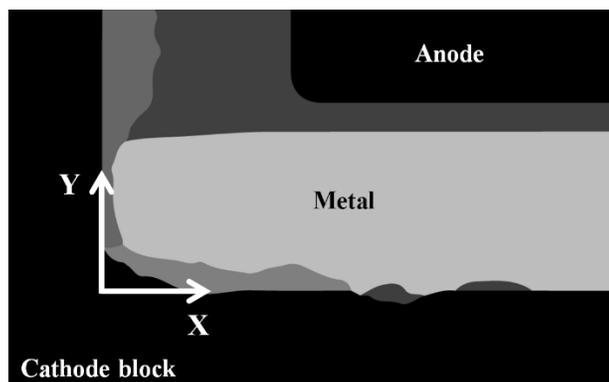


Figure 5.4 Reference axis for the position of the deposits taken in industrial cells

The chemical composition of the deposits is shown in Table 5.2. All samples were taken on the block located at the same position in cell I and II. The block was located near the feeder. Samples I-1 and II-1 come from the side ledge and samples I-2 to I-5 and II-2 to II-10 come from the ledge toe. Sample II-11 was collected on the surface of the cathode block (under the feeder position) and it is a few millimeters thick. The composition of the sample I-1 comes from the average concentration of 6 samples collected on the same location in the side ledge and the composition of sample II-1 comes from the average concentration of 5 samples. The chemical composition of sample II-11 showed in Table 5.2 comes from the average of three samples taken under the feeder.

Table 5.2 : Mass Composition of Samples Taken in two Industrial Cells (%)

X ¹ (cm)	Y ¹ (cm)	Sample	Na ₃ AlF ₆	Na ₅ Al ₃ F ₁₄	NaAlF ₄	AlF ₃	Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄	NaCaAlF ₆	CaF ₂	α-Al ₂ O ₃	Other Al ₂ O ₃ ²	Other sp.	Amorph.	Total Al ₂ O ₃	CR	CaF ₂ eq
3	20	I-1	58.8	24.8	1.0	0.2	9.4	0.3	0.9	4.4	0.1	0.1	25	4.5	2.36	5.8
5	3	I-2	53.8	10.8	0.5	0.0	2.0	0.0	2.0	25.0	5.3	0.6	21	30.3	2.65	4.3
30	0.5	I-3	15.3	3.4	0.6	0.8	0.3	0.2	0.7	46.7	31.2	0.8	6	77.9	2.36	4.0
30	2	I-4	29.6	9.0	0.4	0.4	0.7	2.9	2.2	35.9	18.3	0.6	1	54.2	2.41	7.8
40	1.5	I-5	69.2	14.1	1.1	0.0	9.6	0.3	0.8	4.3	0.5	0.1	42	4.8	2.53	5.9
2	20	II-1	48.7	37.1	0.7	0.3	8.6	1.5	0.7	2.2	0.2	0.0	29	2.4	2.19	5.6
15	1.4	II-2	48.5	40.0	0.4	0.8	6.3	0.7	1.5	1.8	0.0	0.0	26	1.8	2.2	4.9
15	2.4	II-3	49.0	39.4	0.4	0.3	6.5	0.3	1.8	2.3	0.0	0.0	24	2.3	2.2	5.2
23	1.1	II-4	51.9	33.8	1.3	0.8	5.7	1.3	3.3	1.7	0.0	0.2	28	1.7	2.22	6.6
23	2.2	II-5	44.2	43.0	1.2	0.0	5.2	0.9	3.1	2.4	0.0	0.0	39	2.4	2.16	6.0
23	3.3	II-6	40.8	45.9	1.0	0.0	4.3	0.4	2.9	3.7	1.0	0.0	34	4.7	2.13	5.4
64	0.8	II-7	24.9	3.6	0.5	0.8	1.4	0.0	0.6	23.3	44.5	0.4	15	67.8	2.51	3.9
64	1.6	II-8	27.3	7.7	0.6	0.4	1.7	0.5	1.0	53.2	7.4	0.2	6	60.6	2.45	5.1
64	2.4	II-9	27.4	10.3	0.2	0.2	2.1	0.4	1.2	40.4	17.5	0.3	12	57.9	2.43	5.7
64	3.2	II-10	35.8	8.9	0.6	0.3	4.0	0.0	0.9	30.4	19.1	0.0	12	49.5	2.49	5.5
Under the feeder		II-11	52.8	12.2	0.2	0.5	6.5	3.3	1.3	17.0	4.8	1.4	1.4	21.8	2.45	7.2

¹Coordinate in cm based on Figure 5.4. ²Amorphous and transition aluminas (γ-Al₂O₃, δ-Al₂O₃ or θ-Al₂O₃).

Most of the thick deposits come from the ledge toe and few deposits were observed close to the center of the industrial cells studied. Only thin deposits covered the middle of the electrolysis cells considered in this article. Nevertheless some thick deposits of bottom freeze or sludge can form either in the hole at the extremity of the ledge toe which is shaped by excessive erosion of the cathode block or nearer the middle of the cell if sufficient heat loss is reached.

Al₂O₃ content

XRD analysis of side ledge and ledge toe demonstrated that most of the alumina crystallized in the form of stable alpha phase. Another source of alumina content in these samples consisted of amorphous alumina which was determined by oxygen elemental quantification. Only a low content of transition alumina particles (γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ or θ -Al₂O₃) was detected in industrial samples. The amorphous column of Table 5.2 shows the content of amorphous phases in the electrolytic bath. It shows the unknown content by removing the amorphous alumina determined by oxygen analysis. The content of amorphous alumina is added to the sum of the transition alumina showed in the column other Al₂O₃. The side ledge sample of cell I and cell II had an alumina mass concentration of 4.5 % and 2.4 % respectively. Ledge toe samples nearest from the side wall of cell I were more supersaturated in alumina than those in the cell II. However, the ledge toe in cell I was shorter than the ledge toe in cell II (40 cm and 64 cm respectively). The concentration of alumina was very low at the extremity of the ledge toe of cell I (sample I-5) and very high at the extremity of the ledge toe of cell II (sample II-7 to 10). Cell II was more covered by thick deposit than cell I according to the observation made during the autopsy of these industrial cells. The alumina concentration in industrial samples showed a vertical gradient along their depth in the ledge toe area. The samples of ledge toe taken in cell II were cut in slices in order to evaluate the vertical concentration gradients. The bottom of supersaturated samples was more concentrated in alumina than the top contrary to the undersaturated samples. This will be discussed in more detail later. The thin deposit collected under the feeder position (II-11) contained 21.8 % alumina.

Samples that were highly supersaturated in alumina contained a large number of large platelets of alumina. In the ledge toe area, the platelets can be very thick and can reach a size of several millimeters [Thonstad *et al.*, 1982; Allard *et al.*, 2014]. Moreover aluminum metal was

observed into the ledge toe. Figure 5.5 shows a ledge toe sample that was observed by SEM. The elemental composition was determined with the EDS module.

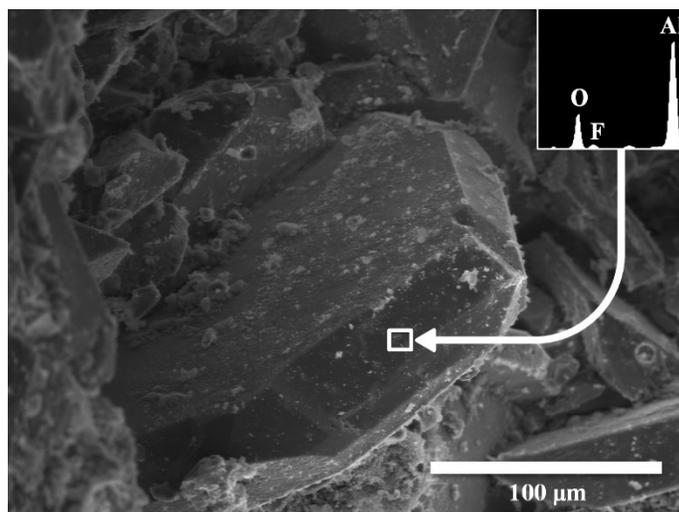


Figure 5.5 Alumina platelet in a ledge toe sample (highly supersaturated in alumina)

Acidity and calcium cryolite species

The cryolite ratio of side ledge and ledge toe in the electrolysis cell I was higher than those in the electrolysis cell II. The equivalent calcium fluoride concentration was similar for these two electrolysis cells. However, the amount of $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ and CaF_2 was different depending of the location of the sample. The calcium contributed to the formation of $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ in the side ledge samples while CaF_2 formed more in the ledge toe despite a similar acidity. Samples undersaturated in the cell II had a CR around 2.2 and samples supersaturated in the same cell had a CR around 2.5. The CR of the samples highly supersaturated in alumina was closer to the neutral point. The composition of the electrolytic bath above the metal can affect the CR of the deposits if it is not well controlled. Cell I had a higher CR in the side ledge and the deposits at the bottom were less acidic. The samples II-4 to 6 and II-7 to 10 taken from ledge toe had a vertical gradient of chiolite causing a variation of the CR in the sample. Laboratory samples show clearly the vertical gradient of acidity in the electrolytic bath. The gradient of acidity in the bath has already been discussed [Solheim, 2002].

5.3.7 Samples from the experimental cells

The production of aluminum was performed at a laboratory scale in order to study the formation mechanism of the deposits in a controlled environment. The first experiment (test A) was completed with a normal feeding rate (100 %, 2.2 g / 5 min) and the next three

experiments were completed with overfeeding conditions (150 %, 2 g / 3 min). The feeding rate was based on 60 % current efficiency. There wasn't any bath addition during each experiment in order to avoid altering the chemical composition. Moreover, the addition of cold bath may form precipitate which could affect the chemical composition of the deposits. The electrolyte level was sufficient to reach 6 h of electrolysis without disturbance. Tests B, C and D were accomplished in acidic (CR: 2.2), neutral (CR: 3.0) and basic (CR: 4.0) bath chemistry respectively. Each test had a hot wall and a cold wall in order to create a thermal gradient in the cell. The temperature of the hot wall was set between 955 °C and 970 °C and varied according to the cryolite ratio. The temperature of the cold wall was set between 925 °C and 935 °C. The average temperature in the cell was similar to the temperature of the hot wall and a solidification of electrolytic bath occurred on the cold wall. The temperature of each experiment was regulated using the temperature of the hot wall (T_1). The superheat temperatures were calculated using an Al_2O_3 mass content of 6 %, a CaF_2 mass concentration of 5 % and the cryolite ratios showed in Table 5.1.

Underfeeding experiment

The temperature of operation for test A was set to 955 °C and the temperature of the cold wall was adjusted to 925 °C. The mass concentration of alumina in the bath was calculated to be at 6 % after 2 h of electrolysis without feeding. The bath had a superheat temperature of 16 °C at the beginning of the next 4 h of electrolysis with an alumina feed. A liquidus temperature of 939 °C was obtained from thermodynamic equilibrium calculations. The CR of the starting electrolytic bath of test A was set to be 2.2. The bath above the metal was acidified during the experiment and reached a CR of 1.89 at the end of the experiment. The acidification of the bath was due to sodium ions migration toward the cathode block (higher concentration of sodium at the bottom). Moreover, a fraction of the sodium migrated toward the cathode bar (into the cathode block) decreasing the amount of sodium in the cell. Test B reached about the same CR at the end of the test despite a different feeding rate (CR: 1.90 for test B). The analysis of the experimental cell of test A showed that the aluminum was close to the carbon cathode block. Only a thin deposit of bath was found between the aluminum and the carbon block. Two samples were collected under the aluminum. The sample further from the feeder contained 21 % of alumina and had a CR of 2.34. The sample near the feeding area contained 25 % of alumina and had a CR of 2.25. During this test, undissolved alumina reached the

bottom of the cell. There was more alumina at the bottom of the cell than above the metal. The feeding of alumina was stopped after 6 h of electrolysis and an anode effect occurred after several minutes. The current was stopped immediately after the beginning of the anode effect. The voltage reached 10 V during the anode effect (voltage is limited by the power supply). The bottom of the cell remained oversaturated despite the occurrence of an anode effect in the bath above the metal. In test B, C and D the current was stopped at the same time as the feeding in order to measure the chemical composition with the same operational condition for all tests. The furnace was stopped immediately after stopping the current for each test.

Overfeeding experiments

The overfeeding experiment, test B, was performed in an acidic electrolytic bath and the temperature of the bath was set to 955 °C (superheat of 16 °C). The temperature of the cold wall was controlled to 930 °C. Figures 5.6 to 5.8 show the locations where the samples were collected after the experiments. These figures represent the side view of the bottom of the cell after removing the anode. They are pictures of the vertical cut of the electrolysis cells just beside the anode (Figure 5.3). The results of the quantification of the chemical composition are shown in Table 5.3. The left wall is far from the feeding and the right wall is next to the feeding (see Figure 5.2 and 5.3 for more details).

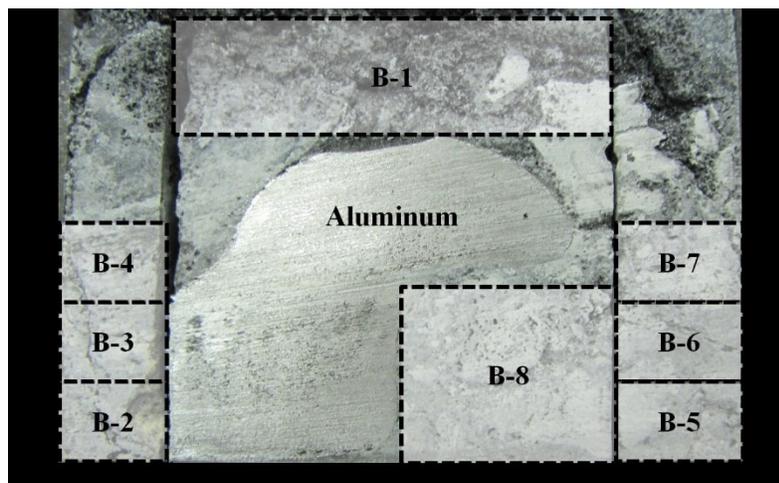


Figure 5.6 Scheme of the various samples collected in the electrolysis cell B

Experiment C started with a neutral electrolytic bath (CR: 3.0). The temperatures of the hot and cold walls were adjusted to be 970 °C and 930 °C respectively. The temperature was 13 degrees over the liquidus temperature at the beginning of the feeding step. Figure 5.7 depicts the location of the samples.

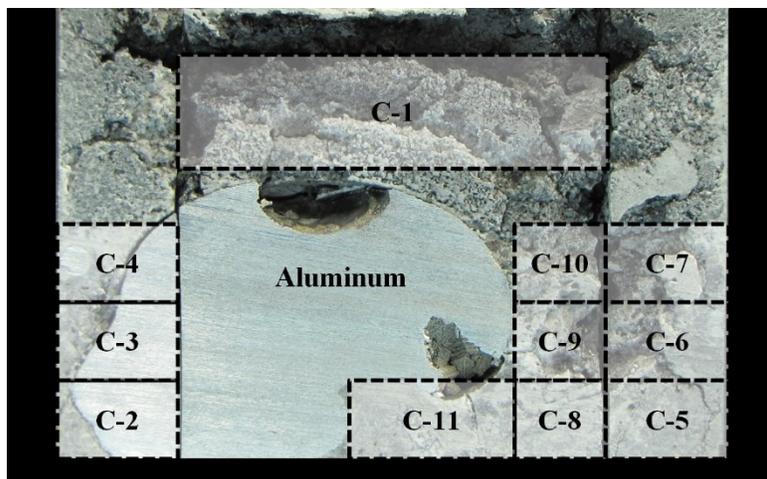


Figure 5.7 Scheme of the various samples collected in the electrolysis cell C

The electrolysis test D started with a CR of 4.0 (basic chemistry) and the liquidus was 938 °C. However, the bath didn't melt well with the starting temperature of 955 °C. This test began with a lot of disturbance and the voltage indicated by the power supply was unstable. The temperature was increased to 965 °C after several minutes of operation resulting in a rapid stabilization of the electrolysis cell. The CR of the electrolytic bath decreased during the experiment according to the results shown in Table 5.3. Thus, the superheat of the bath decreased causing the disturbance in this test. The CR decreased in test D due to the sodium migration into the carbon cathode (explained in the discussion). The cold wall was controlled at a temperature of 935 °C. Figure 5.8 depicts the samples taken in test D.

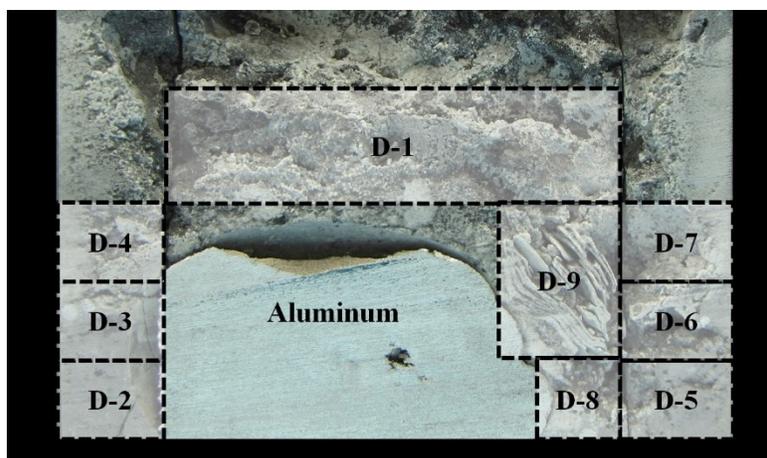


Figure 5.8 Scheme of the various samples collected in the electrolysis cell D

Table 5.3 : Chemical Composition of Samples Collected After the Experimental Tests B to D (%)

Sample	Na ₃ AlF ₆	Na ₅ Al ₃ F ₁₄	NaAlF ₄	AlF ₃	Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄	NaCaAlF ₆	CaF ₂	NaF	α-Al ₂ O ₃	β-Al ₂ O ₃	Other Al ₂ O ₃	Other sp.	Amorph.	Total Al ₂ O ₃	CR	CaF ₂ eq
B-1	26.9	55.1	0.5	0.3	11.1	1.4	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0	0.0	31	4.7	1.90	6.2
B-2	58.5	11.5	0.4	0.2	11.4	0.4	0.0	0.0	17.5	0.0	0.0	0.1	19	17.5	2.48	6.8
B-3	59.2	19.4	0.0	0.0	11.9	0.0	0.0	0.0	9.2	0.0	0.2	0.1	27	9.4	2.42	6.3
B-4	54.5	27.1	0.3	0.0	12.4	0.0	0.0	0.0	5.6	0.0	0.1	0.0	17	5.7	2.30	6.3
B-5	49.7	15.2	0.4	0.0	12.0	0.0	0.0	0.0	19.6	0.2	2.9	0.0	19	22.7	2.39	7.4
B-6	50.3	18.1	0.7	0.0	11.9	0.0	0.0	0.0	18.1	0.2	0.7	0.0	23	19.0	2.36	7.0
B-7	44.7	25.3	0.6	0.0	11.2	0.0	0.0	0.0	15.8	0.0	2.3	0.1	22	18.1	2.25	6.6
B-8	40.6	23.8	0.0	0.0	10.7	0.0	0.0	0.0	22.1	0.3	2.4	0.1	18	24.8	2.25	6.8
C-1	70.4	12.7	0.6	0.0	10.1	0.2	0.7	0.3	4.2	0.0	0.5	0.3	37	4.7	2.57	6.0
C-2	66.3	7.0	0.7	0.0	9.1	0.9	1.5	0.1	13.3	0.8	0.0	0.3	22	14.1	2.63	7.2
C-3	67.4	8.0	0.7	0.2	10.6	0.5	0.6	0.2	11.0	0.7	0.0	0.1	20	11.7	2.60	6.5
C-4	72.4	12.1	0.7	0.0	12.0	0.0	0.0	0.0	2.3	0.4	0.1	0.0	26	2.8	2.55	5.9
C-5	72.9	1.4	0.4	0.0	1.1	0.3	4.5	0.2	17.8	0.3	0.8	0.3	21	18.9	2.93	6.3
C-6	65.2	7.4	0.4	0.0	9.4	0.0	0.7	0.5	15.8	0.4	0.0	0.2	20	16.2	2.66	6.2
C-7	64.4	10.1	0.7	0.0	11.0	0.0	0.0	0.0	13.5	0.0	0.1	0.2	20	13.6	2.55	6.1
C-8	68.0	4.9	0.7	0.0	4.5	0.0	3.3	0.0	17.9	0.6	0.0	0.1	18	18.5	2.77	6.6
C-9	62.0	8.4	0.5	0.0	10.2	0.0	0.2	0.0	18.2	0.2	0.0	0.3	19	18.4	2.58	6.3
C-10	53.8	9.2	0.7	0.2	9.3	0.4	0.0	0.2	26.2	0.0	0.0	0.0	16	26.2	2.53	6.2
C-11	67.2	5.9	0.5	0.0	5.1	0.0	2.9	0.2	17.2	0.7	0.1	0.2	20	18.0	2.75	6.5
D-1	86.9	1.2	0.3	0.0	0.0	0.0	4.9	2.2	0.1	4.2	0.1	0.1	31	4.4	3.10	4.9
D-2	73.9	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	0.6	14.9	1.1	0.1	0.4	23	16.1	3.00	8.3
D-3	84.3	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	5.8	1.7	4.3	3.0	0.0	0.2	22	7.3	3.08	6.1
D-4	86.3	0.7	0.6	0.0	0.0	0.0	5.1	1.9	0.3	5.0	0.0	0.1	15	5.3	3.09	5.1
D-5	72.1	0.7	0.3	0.0	0.0	0.0	5.2	3.5	17.5	0.4	0.0	0.3	18	17.9	3.21	6.4
D-6	70.1	0.7	0.5	0.0	0.0	0.0	4.6	2.9	20.1	0.8	0.0	0.3	14	20.9	3.16	5.8
D-7	82.7	0.6	0.4	0.0	0.0	0.0	5.0	2.7	4.7	3.8	0.0	0.1	13	8.5	3.15	5.2
D-8	74.8	0.5	0.6	0.0	0.0	0.0	5.3	1.6	16.9	0.0	0.1	0.2	16	17.0	3.06	6.4
D-9	67.9	0.0	0.6	0.0	0.0	0.3	4.0	2.1	24.9	0.0	0.0	0.2	8	24.9	3.12	5.5

The overfeeding experiment, test B, demonstrated that alumina sludge can lift the metal during operation. A sludge supersaturated in alumina (sample B-8) formed under the metal during the operation implying a significant reduction of the surface contact between the aluminum and the carbon block. There was a vertical gradient of chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) in the samples B-2 to 4 and B-5 to 7, implying a variation in the CR. The bath was more neutral close to the cathode block surface than at the top. Moreover, there was a vertical gradient of alumina in these samples. The bottom samples were more supersaturated in alumina, and the electrolytic bath over the metal was under the saturation point. The mass composition of $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ remained relatively constant in the vertical direction and there was no trace of CaF_2 content in this test.

Test C had a neutral chemistry and it was acidified during the experiment as shown in Table 5.3. The electrolytic bath above the metal had a CR of 2.57 after the test. There was again a vertical gradient of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ in the sample around the metal. The bottom sample had a higher CR than the top. The CaF_2 content was higher in this test than in test B. Sample C-5 had the highest CR with a CaF_2 mass concentration of 4.5 % and only 1.1 % of $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. The samples with a lower CR contained more $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ than CaF_2 because of their higher bath acidity. This test also showed more NaF and $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ content than test B. Test B and test C showed that alumina crystalized well into stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Samples C-8 to 11 were supersaturated in alumina and they displaced the aluminum during the experiment. The electrolytic bath of these samples contained less $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ at the bottom (C-8 and C-11). Moreover, the bath at the bottom was more concentrated in CaF_2 . Samples C-9 and C-10 had a similar CR and $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ content than the bath above the aluminum.

The last experiment (test D) started with a basic chemistry. However the chemical analysis of the electrolytic bath showed a lower CR, close to neutral, in all samples at the end of the test. Obviously there was a lower content of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ and $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ and a higher content of CaF_2 , NaF and $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ in these samples. An excess of AlF_3 is required to form $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ and $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. The sample D-2 to 4 showed a vertical gradient of CaF_2 and Al_2O_3 as well. The sample at the bottom contains more Al_2O_3 than the top as shown in the other tests.

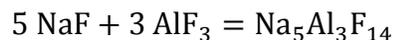
5.3.8 Discussion

Sodium migration through the bath

The acidic and neutral electrolysis tests demonstrated a gradient of acidity toward the carbon cathode. A smaller amount of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ crystallized at the bottom of the cell than above the aluminum. The cathode block surface was not completely covered by aluminum in these tests. Thus the liquid bath between the side wall and the aluminum made a way for the migration of the Na cations. In industrial cell, the gradient of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ in the extremity of the ledge toe is higher than close to the side wall. This gradient is higher because the electrical current path is close to the extremity of the ledge toe. The phenomenon of sodium migration and its diffusion toward the collector bar through the carbon cathode block has already been discussed [Brisson *et al.*, 2006]. Acidic bath with a higher ratio of NaF/AlF_3 is more likely to solidify by the crystallization of Na_3AlF_6 according to the liquidus temperatures determined by thermal analysis [Solheim *et al.*, 1996]. Consequently, the bottom part of the sample has a higher chance of solidifying because of its higher CR. Bottom freeze with a low alumina content can form if the local temperature is lower than its liquidus. Heat loss through the side wall and the bottom of the cell has an important effect on the formation of bottom freeze and ledge toe. In industrial cells, supersaturated deposits had a higher CR than side ledge as shown in Table 5.2. The sample of ledge toe nearer to the side ledge had a similar CR to the side ledge but the sample of ledge toe at the extremity was less acidic. Electrolytic bath between the side ledge and the aluminum freezes when the local temperature is lower than the solidification temperature of Na_3AlF_6 and the superheat depends on CR and the concentration of CaF_2 and Al_2O_3 .

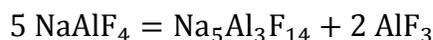
Reactions in acidic and basic electrolytic bath

Industrial smelting cells use a standard bath composition of 9 to 13 % excess AlF_3 , 4 to 7 % of CaF_2 and 2 to 4 % of Al_2O_3 in order to optimize the process of aluminum production [Utigard, 1999]. In the $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ system with $\text{CR} < 3.0$ the most significant solid compound are Na_3AlF_6 and $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ [Thonstad *et al.*, 2001].



At very low CR and at high temperatures, the metastable species NaAlF_4 may exist according to thermodynamic equilibrium calculations. However, this species decomposes in chiolite and

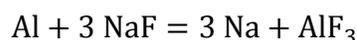
aluminum fluoride and it is not thermodynamically stable at room temperature as shown in the next formula [Thonstad *et al.*, 2001].



Crystallization of $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ and NaCaAlF_6 will occur in the $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ system in acidic conditions. However a low content of NaCaAlF_6 was detected in samples analyzed in this study. In neutral and basic bath chemistry the calcium contributes to the formation of CaF_2 as observed in the previous experiments.

The $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ will form in cryolitic bath with a CR > 3.0 [Thonstad *et al.*, 2001]. However, the alpha phase was observed in large quantities despite a basic bath. Only a trace of the transition aluminas ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) was observed in the industrial and laboratory samples and amorphous alumina was quantified with an oxygen determination method. Thus the alumina is not crystallized completely in solid compound detectable by XRD. Some alumina may reach the bottom undissolved and recrystallization in the stable alpha phase can occur.

Aluminum in basic bath has a higher solubility than in acidic bath according to experimental data presented by Ødegård *et al.* [Ødegård *et al.*, 1988]. In NaF-AlF_3 system saturated in alumina the aluminum has a solubility of 0.03 % with a CR of 2.0 and 0.17 % with a CR of 4.0 at operational temperature of 960 °C [Thonstad *et al.*, 2001]. Alumina concentration has a small impact in the solubility of aluminum. The following equation shows the equilibrium between aluminum and electrolyte:



Cryolite bath with a basic CR has an impact in the equilibrium of this equation favoring the production of sodium ions and aluminum fluoride. Accordingly, bath with higher CR favors the production of sodium cations and these cations will migrate toward the cathode collector bar [Brisson *et al.*, 2006]. The sodium swelling in the carbon cathode increases with the CR implying a reduction of the sodium content in the electrolytic bath above the cathode. This phenomenon explains the acidification of the bath in the laboratory experiments.

Al₂O₃ sedimentation

In industrial cells, the feeders are located above the center of the metal pad (between the anodes). The weight of the alumina and bath agglomerates formed during feeding needs to

exceed the interfacial tension between aluminum and bath in order to reach the bottom of the cell [Keller, 1984]. However, the anode cover can fall into the cell during anode movements and large pieces of crust will sink towards the cathode block.

The feeding point was located between the side wall and the aluminum in the experimental tests. A thick mixture of electrolytic bath and alumina was formed under the feeder location during the overfeeding experiments. This mixture displaced the aluminum and caused perturbations during the operation. The aluminum pad was raised by this mixture resulting in shorter anode-cathode distance. Furthermore, the contact surface area between the aluminum and the carbon block was significantly reduced. This interface was deteriorated by an alumina supersaturated film of bath. This film consisting of alumina particles in liquid bath increases the electric resistivity at that interface.

The bulk density of the sludge has to be higher than the density of the aluminum in order to remain under the aluminum. The “soft” sludge can be spread toward the periphery of the electrolysis cell due to the weight of the aluminum pad. The density of the sludge can be calculated based on the density of α - Al_2O_3 particles and the density of the electrolytic bath. A density of 3.891 g/cm^3 for α - Al_2O_3 particles is assumed for the calculation of the density of the sludge [Munro, 1997]. The density of cryolite bath composed by 5 % of CaF_2 with a CR of 2.2 is 2.05 g/cm^3 at the operating temperature of $960 \text{ }^\circ\text{C}$ [Thonstad *et al.*, 2001]. The density of molten aluminum at $960 \text{ }^\circ\text{C}$ is 2.305 g/cm^3 [Janz, 1988]. The solubility of Al_2O_3 is 8.5 g in 100 g of bath based on thermodynamic equilibrium calculations, by considering the previous acidity and CaF_2 content. Thus the density of the sludge will exceed the density of the aluminum when the total Al_2O_3 concentration is higher than 21.2 % (13.9 % of solid alpha alumina). Moreover, a higher content of CaF_2 with higher CR increases the density of the bath.

Sludge can be formed under the aluminum in industrial smelting cell causing disturbances in the current path. Thus, solid deposits on the cathode modify the current distribution and generate horizontal current components resulting in more movement in the metal. A thin film of supersaturated bath can cover the surface of the cathode block as seen in the laboratory experiment. In industrial cell a film of bath covered heterogeneously the cathode surface

(Sample II-11). The formation of this film will affect the voltage drop between the aluminum and the cathode block.

Behavior of the deposits

The bottom crust and bottom freeze have a high solid fraction and they attach to the surface of the cathode block. Sludge is composed of solid alpha alumina into liquid cryolite bath and it can move on the cathode surface. During the operation of industrial cells, the weight of the aluminum applies force on the sludge and spreads it on the carbon surface. Furthermore, the magnetohydrodynamic (MHD) movements of the metal create a centrifugal effect, causing the “soft” sludge to move towards the periphery of the industrial cell. The ledge toe will be in contact with alumina particles transported by the MHD movements. It has been postulated that the MHD movements make backfeeding of the sludge possible [Kalgraf and Tørklep, 1998]. In the cited article it was shown that alumina particles under the metal have a significant horizontal velocity. Moreover, there is a small vertical velocity which would be sufficient to transport the alumina particles across the metal. Thus the alumina particles can reach the bath above the metal by this principle. Supersaturated deposits can also be dissolved by a film of liquid bath circulating between the side ledge and the aluminum [Thonstad *et al.*, 1980]. This film allows an exchange between the bath and bottom deposits.

Heat loss through the side wall and the bottom of the cell creates a temperature gradient in the side ledge and the ledge toe. The temperature gradient can be explained by the high thermal resistivity of solid bath. Dissolved Al_2O_3 will be crystallized in alpha phase particles if the local temperature decreases below the liquidus of saturated bath. Thus these particles will sediment toward the bottom of the electrolysis cell. The Al_2O_3 concentration in the ledge toe can increase if the liquid bath between the aluminum and the ledge toe is supersaturated while the local temperature decreases. Al_2O_3 hexagonal crystals can reach a diameter of several millimeters [Allard *et al.*, 2014]. Large alumina particles can grow by a slow mechanism in highly concentrated deposits in alumina. They can be seen in ledge toe and bottom crust, according to previous studies [Thonstad *et al.*, 1982, Allard *et al.*, 2014]. However, they were only observed in industrial samples and not observed in the laboratory experiments. The dissolution mechanism will be slower for these larger particles. Supersaturated deposits will be harder to dissolve if the local temperature is lower than the temperature of solidification of the cryolite. The local temperature can decrease due to either changes to the operating

conditions or additional heat loss because of degradation of the refractory lining during the life of the electrolysis cell. Ledge toe and side ledge form due to heat loss from the side wall and the bottom of the cell. The local temperature has to be lower than the temperature of solidification of Na_3AlF_6 in order to form ledge toe or side ledge. The superheat is relative to bath temperature, local Al_2O_3 concentration, CR and CaF_2 concentration. The formation of ledge toe has a similar dynamic than the side ledge facing aluminum. The ledge toe can expand on the cathode surface when a film of liquid bath is located at the interface between aluminum and ledge toe and if the conditions for deposit formation remain in the cell. Moreover, there is more risk of overfeeding if the level of bath is kept low or uncontrolled.

5.3.9 Summary and Conclusions

Formation of deposits on the cathode surface can occur despite a proper feeding of alumina in industrial cells. Agglomerates of alumina particles can sink through the aluminum if their weight is sufficient to surpass the interfacial tension of the aluminum-bath interface. Alumina can reach the bottom of the cell if the feeding position is located between the metal and the side wall, as seen in the laboratory tests. Moreover, Al_2O_3 particles present an increased risk to reach the bottom of the cell if there is a low bath level or a low superheat. Anode cover material can drop and sink toward the cathode block during the displacement of the anodes or during an anode change. Supersaturated deposits form under the metal if their density is higher than that of the metal. A gradient of alumina was observed in the industrial and laboratory deposits. The deposits at the bottom had a higher CR than the bath above the metal, increasing the risk of forming bottom freeze on the cathode surface. Thus the temperature of industrial cells has to be rigorously controlled. The experimental electrolysis cells can partly reproduce the operating conditions of industrial cells in order to improve the process of aluminum production. This study provides enlightenment on the mechanisms that cause the formation of deposits on the surface of the cathode block. Operating conditions can be adjusted in order to reduce the risk of formation of supersaturated deposits with a high electrical resistivity.

5.3.10 Acknowledgements

The authors are grateful to the employees of the “Centre de Caractérisation des Matériaux” for their help with the various characterization devices and to the mechanical engineering technician, André Bilodeau, who helped with the design of the experimental equipment. The help of Marc-André Coulombe for the experimental tests and analysis is greatly

acknowledged. The authors also thank Alireza Hekmat for manuscript revision and correction. This work is financed and supported by Rio Tinto Alcan, “Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada” (CRSNG) and “Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies” (FQRNT).

CHAPITRE 6 ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DES DÉPÔTS

6.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

François Allard : Département de génie chimique et génie biotechnologique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Gervais Soucy : Département de génie chimique et génie biotechnologique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

Loig Rivoaland : Rio Tinto Alcan, Centre de recherche et développement Arvida, Jonquière, Québec, Canada.

Martin Désilets : Département de génie chimique et génie biotechnologique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.

État de l'acceptation : Soumis le 20 mai 2014.

Journal : Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

Contribution du document au mémoire :

Les précédents articles ont permis de définir, entre autres, la composition des différents types de dépôts industriels. Dans cet article, les changements de phases se déroulant à l'intérieur de ces dépôts ont pu être étudiés par des analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC) et des calculs d'équilibre thermodynamique. Les analyses DSC ont permis de démontrer que le changement de phase $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow \beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ varie de température selon la concentration en CaF_2 . Les analyses TG/DTA ont permis de démontrer le début de l'évaporation du bain, à une température d'environ 730 °C. Selon les analyses thermodynamiques, il y a formation de liquide à partir d'environ 730 °C due à la présence importante de chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) et de cryolite de calcium ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ et NaCaAlF_6). Les dépôts de pied de talus, de talus et de boue sont donc tous à l'état solide-liquide lorsqu'ils sont dans la cellule d'électrolyse industrielle. La température de solidification des dépôts ayant un CR < 2,8 se situe environ à 730 °C et non à la température de solidification de Na_3AlF_6 . Les taux de diffusion des espèces dans le talus et pied de talus seront donc plus élevés que supposés par les études assumant une température de solidification semblable à celle de Na_3AlF_6 . Les diagrammes de phases du système $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont utilisés pour représenter le comportement des dépôts dans les cellules d'électrolyse.

6.2 Titre et résumé français

Titre :

Évaluation thermodynamique et thermochimique de la formation des dépôts à la surface du bloc cathodique des cellules d'électrolyse d'aluminium

Résumé :

L'efficacité du procédé Hall-Héroult est diminuée par la formation de dépôts à l'état solide ou solide-liquide à la surface des blocs cathodiques. Ces matériaux ont des résistances électriques et thermiques élevés. Par conséquent, ils modifient le chemin de courant électrique à l'interface entre l'aluminium et le bloc cathodique. Les diagrammes de phases des compositions chimiques typiques des différents types de dépôts ont été calculés par équilibre chimique et les résultats ont été confirmés par calorimétrie différentielle à balayage. La fraction liquide dans les dépôts industriels est due à la $[\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}]$, $[\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}]$ et $[\text{NaCaAlF}_6]$ à des températures plus basses que $933\text{ }^\circ\text{C}$. Elle dépend de la $[\text{Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{CaF}_2]$ et du ratio de cryolite (CR). Le talus contient des phases liquides quand le CR est plus bas que 2.8. La boue est composée d' $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ et de bain liquide. Le pied de talus croît quand la température locale est plus basse que la température de solidification de Na_3AlF_6 .

6.3 Étude thermodynamique de la formation de dépôts

6.3.1 Title

Thermodynamic and thermochemical investigation of the deposits formed on the cathode surface of aluminum electrolysis cells

Keywords: Aluminum electrolysis, thermodynamic, ledge toe, sludge, side ledge, DSC

6.3.2 Abstract

The efficiency of the Hall-Héroult process is influenced by the formation of solid or solid-liquid deposits on the cathode block surface. These deposits have a high electrical and thermal resistivity. Hence, they disturb the electrical current path at the aluminum and cathode block interface. The phase diagrams of deposits with a typical composition were calculated by thermodynamic equilibrium and the results were confirmed by differential scanning calorimetry measurements. The ledge toe is mainly composed by $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{s})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ and liquid bath in industrial cells. The liquid fraction in the deposits at temperature lower than $933\text{ }^\circ\text{C}$ is due to the presence of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ and NaCaAlF_6 and depends on $[\text{Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{CaF}_2]$ and the cryolite ratio (CR). The side ledge contains liquid phase when the CR is lower than 2.8. The sludge contains $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ and liquid bath. The ledge toe grows when the local temperature is lower than the solidification temperature of Na_3AlF_6 .

6.3.3 Introduction

The Hall-Héroult process requires a lot of energy to produce aluminum. The electrical resistivity of various cell components and the heat losses to the surroundings are responsible for the high energy consumption. The formation and behavior of the deposits under the aluminum pad were investigated in order to optimize the efficiency of this process. These deposits cause a restriction on the cathode block surface, thus altering the flow of current, deteriorating the stability of the cells and increasing the cathodic voltage drop [Sørli and Øye, 2010]. The thermodynamic models of the molten electrolyte used in this process have been significantly improved in the last decade, allowing a better comprehension of the behavior of the deposits [Chartrand and Pelton, 2002].

In recent decades, the $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system with LiF , MgF_2 and KF additives has been studied by thermal analysis (TA) and differential thermal analysis (DTA) in order to find the liquidus temperature of the electrolytic bath when undersaturated in alumina [Aparov *et*

al., 2011; Solheim *et al.*; 1996; Tissot, 1994; Peterson and Tabereaux, 1987]. The solubility of alumina in molten salts was determined by measuring the weight losses of an alumina disc in a cryolitic bath [Skybakmoen *et al.*, 1997]. These studies determined the liquidus temperature of various melt compositions and described the behavior of the bath at high temperatures. However, according to thermal modeling results [Sørli and Øye, 2010], the temperature inside the ledge toe and bottom freeze can be lower than the temperature of crystallization of the cryolite. Recently, a thermodynamic study was applied to describe the molten cryolite system in a typical industrial electrolysis cell in order to optimize the composition of the electrolytic bath [Coursol *et al.*, 2012].

The chemical composition of the deposits on the cathode surface varies depending on the location where the sample is collected. According to Allard *et al.* [Allard *et al.*, 2014], the ledge toe area close to the side wall has a chemical composition similar to the bath above the metal. The ledge toe area further from the side wall is supersaturated in alumina and has a higher cryolite ratio (CR). Moreover, the ledge toe can have a composition similar to the bottom crust (up to 85% of Al_2O_3). Typically, the bottom crust has a mass fraction of alumina between 65 % to 85 % and a much lower concentration of AlF_3 and CaF_2 than the electrolytic bath [Thonstad *et al.*, 1982]. Sludge located under the aluminum pad has a typical alumina concentration between 20 % and 50 %, a CaF_2 concentration of 3 % (diluted by the high concentration of alumina) and a higher CR than the bath [Allard *et al.*, 2014; Thonstad *et al.*, 1982; Keller, 2005; Geay *et al.*, 2001]. Thick samples of sludge can be located between the ledge toe and the center of the electrolysis cell. A thin film of bath supersaturated in alumina can cover a large part of the cathode surface and it has a similar composition when compared to the sludge. Freezing of bath can occur if the CR is high (low superheat of the bath) or if there are excessive heat losses from the bottom of the cell. The bottom freeze is a deposit which contains a low concentration of alumina. It can be located at the same position than the sludge.

The side ledge is formed on the side wall by the primary crystallization of the cryolite (Na_3AlF_6) [Solheim, 1997]. The side ledge formed at equilibrium conditions has a composition close to pure Na_3AlF_6 . The liquid phase surrounding the Na_3AlF_6 will be more concentrated in AlF_3 , CaF_2 and Al_2O_3 and will diffuse toward the bath [Solheim, 2011]. However, the rate of cooling may be sufficiently high to favor dendritic crystal growth.

Depending on the cooling rate, the liquid phase can be “trapped” into the dendrites during the formation of the side ledge, especially if there is supercooling [Solheim, 2011; Fallah-Mehrjardi *et al.*, 2014]. Thus, the side ledge has a heterogeneous composition which depends on the bath chemistry and rate of cooling.

In this article, a thermodynamic study will be used to determine the temperature of transition of the different phases in the deposits that form on the cathode surface. The phase diagrams were validated by differential scanning calorimetry (DSC) in order to ensure the relevance of the results obtained by the thermodynamic calculations. Thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA) were conducted in order to verify the mass losses and energies involved during the experiments. The thermodynamic study will help to understand the behavior of the deposits at operating conditions based on their typical chemical composition.

6.3.4 Experimental methods

Sample preparation

The thermal analyses were completed in order to assess the reactions occurring in the deposits during the operation of an electrolysis cell and to validate the thermodynamic data. Chemical products with high purity were used as reactants. The following chemical products: Na₃AlF₆ (99.9 %), NaF (99 %) and α-Al₂O₃ (99.95 %) were sourced from Alfa Aesar; AlF₃ (99.9 %) and CaF₂ (99.9 %) were obtained from Sigma-Aldrich. The melting point of the Na₃AlF₆ was found to be at 1010 °C based on a DSC analysis. Moreover, its composition was validated by XRD analysis.

The chemical compositions of typical deposits were reproduced in the samples. Each reactant was ground into a fine powder of similar particle size and mixed together prior to the thermal analysis. The variables in this study were the cryolite ratio and the equivalent quantity of CaF₂ in the bath without considering the alumina concentration. The total quantity of AlF₃ and CaF₂ was diluted with alumina for samples with high alumina concentrations. Equation 6.1 was used to calculate the concentration of CaF₂ in the samples analyzed by the DSC and by the thermodynamic equilibrium:

$$w_{\text{CaF}_2\text{eq}} = \frac{w_{\text{CaF}_2}}{1 - w_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (6.1)$$

Methods

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Most of the reactions were conducted in a Netzsch DSC 404 F3 Pegasus in order to evaluate the temperature of phase transition. The DSC equipped with a platinum measuring head can reach a temperature of 1500 °C. The samples analyzed in this study were heated from 20 °C to 1050 °C, cooled from 1050 °C to 400 °C and heated a second time to 1050 °C at a rate of 10 °C/min. The controlled atmosphere of each test was assured by a continuous flow of nitrogen. The reactants were put in a graphite crucible of 85 μl (Netzsch) and a graphite cover was installed on the crucible before measurements. The graphite cover has a small vent hole in the center. Therefore, pressure build-up cannot occur inside the crucible. The cover helps to obtain a better base line, to lower the evaporation and to achieve a better repeatability. Typically, 35 mg of fresh reactant was added before each DSC analysis.

Thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA)

Some reactions were repeated to evaluate the mass losses during the analysis. These tests were performed by using a Setaram Setsys 2400. The measuring head installed in this instrument is able to reach a temperature of 1600 °C. The heating rates were controlled to 10 °C/min. The reaction chamber was filled with argon as to reduce oxidation. A crucible (platinum/rhodium 10 %) without a cover was used. Typically, 20 mg of reactant was put in the crucible before each test.

X-Ray Diffraction (XRD)

Some samples were analyzed by XRD in order to obtain their chemical composition. The samples were ground prior to the analysis. XRD characterization was completed with a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer. The data was collected with a PIXcel^{1D} detector. The rotation speed of the sample holder was set to 1 s⁻¹. The diffraction pattern was gathered from 10° to 74° at a 2 θ angle with the Cu K α radiation. The chemical compositions of the samples discussed in this article were obtained with a Rietveld method performed on XRD results. XRD analyses of deposits lead to the detection of the following compounds: Na₃AlF₆, Na₅Al₃F₁₄, NaAlF₄, Na₂Ca₃Al₂F₁₄, NaCaAlF₆, Na₄Ca₄Al₇F₃₃, CaF₂, NaF, AlF₃, α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, β -Al₂O₃, Al₄C₃, Al and C.

Theoretical calculations

Thermodynamic equilibrium

The formation of deposits at the cathode surface was investigated by a thermodynamic equilibrium analysis in order to assess the behavior of deposits in industrial operating conditions. Thermodynamic equilibrium calculations were achieved by using the FactSage software version 6.4. This software calculates the thermodynamic equilibrium based on the Gibbs free energy minimization. The FTHall database was selected to model the NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ system. The calculations were all carried out at atmospheric pressure. All concentrations presented in this article are expressed in mass fraction (%) and they are expressed with brackets.

Reactants used to reproduce the industrial deposits

The chemical composition of the products synthesized by the reactions between Na₃AlF₆, CaF₂, AlF₃ were validated by XRD analysis. First of all, the reactants were mixed together and placed in a graphite crucible. The crucible was placed in a furnace in order to perform the reaction under nitrogen atmosphere. A thermocouple was placed in the crucible in order to confirm the temperature. After the heating and cooling steps, the reactants produced the following compounds: Na₅Al₃F₁₄, Na₂Ca₃Al₂F₁₄, NaCaAlF₆ and Na₄Ca₄Al₇F₃₃; in addition Na₃AlF₆, AlF₃ and CaF₂ remained unreacted. Furthermore, a thermodynamic equilibrium analysis with the Na₃AlF₆, CaF₂, AlF₃ and Al₂O₃ system confirmed the production of the previous compounds. Thus, the industrial deposits will be represented by using Na₃AlF₆, CaF₂, AlF₃ and Al₂O₃ as reactants in the thermochemical investigation.

Chemical composition of industrial deposits

Table 6.1 shows the typical concentration of the different deposits that form on the cathode surface of an aluminum electrolysis cell. The chemical composition indicated in Table 6.1 is limited to Na₃AlF₆, AlF₃, CaF₂ and Al₂O₃ in order to simplify the presentation. It is also important to note that some industrial electrolysis cells may have an AlF₃ and CaF₂ content higher or lower than these data, depending on the operating conditions. The composition of the reactant used in the thermodynamic equilibrium analysis and the DSC tests will be based on the results of Table 6.1.

Table 6.1 : General mass composition of the various deposits in the Hall-Héroult process [Allard *et al.*, 2014; Thonstad *et al.*, 1982; Keller, 2005; Geay *et al.*, 2001; Solheim, 1997]

Type of deposits	AlF ₃ (%)	CaF ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₃ AlF ₆ (%)
Side ledge	1-13	1-6	1-5	
Ledge toe (Low [Al ₂ O ₃])	5-13	4-6	2-10	
Ledge toe (High [Al ₂ O ₃])	2-13	2-5	10-85	100 - w _{AlF₃}
Bottom freeze	2-13	4-6	2-10	- w _{CaF₂} - w _{Al₂O₃}
Sludge	2-10	2-5	20-50	
Bottom crust	2-5	2	65-85	

The general composition of the deposits varies a lot as a result of the local parameters (surrounding composition, temperature and rate of cooling) in the cell which impact the formation mechanisms. The side ledge formed at equilibrium has a composition close to pure Na₃AlF_{6(ss)}. However, previous observations showed a side ledge with a composition near to the bath (CR between 2.2 and 2.5) [Allard *et al.*, 2014]. Generally, the side ledge is more neutral and had a lower [CaF₂], [AlF₃] and [Al₂O₃] than the bulk bath [Solheim, 1997].

6.3.5 Results and discussion

Reactions in the NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ system

The composition of the deposits on the cathode surface can be described by the NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ system. Al₂O₃ interacts with the NaF-AlF₃-CaF₂ system principally by modifying the liquidus temperature. The alumina content decreases the solidification temperature of the cryolite solution in alumina undersaturated bath. It also increases the liquidus temperature of supersaturated bath because of the low solubility of the alumina.

There is an important temperature gradient inside the ledge toe and the side ledge, due to important heat losses by the side wall and by the bottom of the electrolysis cell. Thus, the reactions occurring in the deposits are complex and evolve at a wide range of temperatures. Table 6.2 shows the main reactions that occur in the deposits during the operation of an industrial electrolysis cells. The temperatures of the reactions were obtained by thermodynamic calculations.

Table 6.2 : Main reactions in the NaF-AlF₃-CaF₂ system according to thermodynamic calculations

$3 \text{NaF}_{(s)} + \text{AlF}_{3(s)} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)}$	at room temperature
$\alpha - \text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} \rightarrow \beta - \text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)}$	563 °C
$\beta - \text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} \rightarrow \text{L}$	1009 °C
$5 \text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} + 4 \text{AlF}_{3(s)} \rightarrow 3 \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14(s)}$	at room temperature
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14(s)} \rightarrow \text{L} + \text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)}$	726 °C
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14(s)} \rightarrow \text{L}$	873 °C
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14(s)} + \text{AlF}_{3(s)} \rightarrow \text{L} + \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14(s)}$	685 °C
$2 \text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} + 4 \text{AlF}_{3(s)} + 9 \text{CaF}_{2(s)} \rightarrow 3 \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14(s)}$	at room temperature
$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14(s)} \rightarrow \text{L} + \text{CaF}_{2(s)}$	754 °C
$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14(s)} \rightarrow \text{L}$	1031 °C
$\beta - \text{NaCaAlF}_{6(s)} \rightarrow \alpha - \text{NaCaAlF}_{6(s)}$	654 °C
$\alpha - \text{NaCaAlF}_{6(s)} \rightarrow \text{L} + \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14(s)}$	710 °C
$\alpha - \text{NaCaAlF}_{6(s)} \rightarrow \text{L}$	931 °C

The letter L represents the liquid electrolytic bath in the system. The liquid solution is mainly composed of NaF, AlF₃, Na₂O, Al₂O₃, CaF₂ and CaO according to thermodynamic calculations. The composition of the main crystalline phases is based on previous work [Allard *et al.*, 2014]. Accordingly, the main phases in the deposits taken in industrial cells are Na₃AlF₆, Na₅Al₃F₁₄, Na₂Ca₃Al₂F₁₄ and α -Al₂O₃. These compounds were detected by XRD. The reactions will be described with the phase diagram in the section *Thermodynamic phase diagrams of the deposits in the Hall-Héroult process*.

DSC investigation in the formation of deposits

Analysis of synthetic bath

The reactions that occur during the process were investigated with a DSC method. The reactants (Na₃AlF₆, AlF₃, CaF₂ and α -Al₂O₃) were placed in a graphite crucible with a cover. The peak temperatures of each reaction observed in the thermograms were used to determine the phase transitions. Such an approach usually overestimates the temperature of phase transition because of the constant heating rate (10 °C/min) delivered by the furnace and the time needed for the reaction [Lukas and LeMaire, 2009]. As expected, a similar analysis done during the cooling step will underestimate the temperature for the same reason. The value of the temperature calculated by thermodynamic equilibrium will therefore be between the temperatures determined during the heating and cooling steps. Each sample was heated a second time in order to evaluate the effect of the irreversible reactions on the peak

temperatures found by DSC. Figure 6.1 illustrates the difference between the first heating and second heating steps on the transition of α - Na_3AlF_6 to β - Na_3AlF_6 for a sample with a CR of 2.2, $[\text{CaF}_{2\text{eq}}]$ of 5 % and $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ of 10 %.

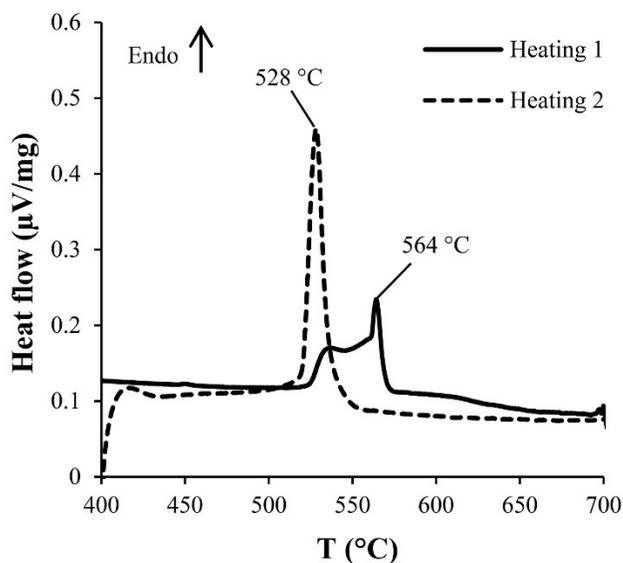


Figure 6.1 DSC thermogram showing the reaction of α - Na_3AlF_6 to β - Na_3AlF_6 in bath of CR = 2.2, $\text{CaF}_{2\text{eq}}$ = 5 % and Al_2O_3 = 10 %)

The temperatures of 564 °C and 528 °C were determined from DSC measurements in the first and second heating step respectively. The first heating of the synthetic bath shows a similar conversion of α - Na_3AlF_6 to β - Na_3AlF_6 than pure Na_3AlF_6 (563 °C according to thermodynamic calculations). This temperature of conversion decreased when NaCaAlF_6 is dissolved in the $\text{Na}_3\text{AlF}_{6(\text{ss})}$. The transition α - Na_3AlF_6 to β - Na_3AlF_6 occurs at 526 °C according to thermodynamic calculations made with the same bath chemistry. The second heating shows the conversion of α - Na_3AlF_6 to β - Na_3AlF_6 when NaCaAlF_6 is partially dissolved (528 °C). The second heating of the sample helped to accurately determine the temperature of transition of α - Na_3AlF_6 to β - Na_3AlF_6 in the $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system compared to thermodynamic equilibrium.

A DSC measurement was completed with pure cryolite. It showed a peak temperature at 567 °C corresponding to the α - Na_3AlF_6 to β - Na_3AlF_6 transition. Thermodynamic calculation shows this reaction at 563 °C with pure cryolite. Thus, CaF_2 content decreased the temperature of transition of α - Na_3AlF_6 to β - Na_3AlF_6 . Figure 6.2 shows a typical DSC thermogram that was used to find the endothermic peak.

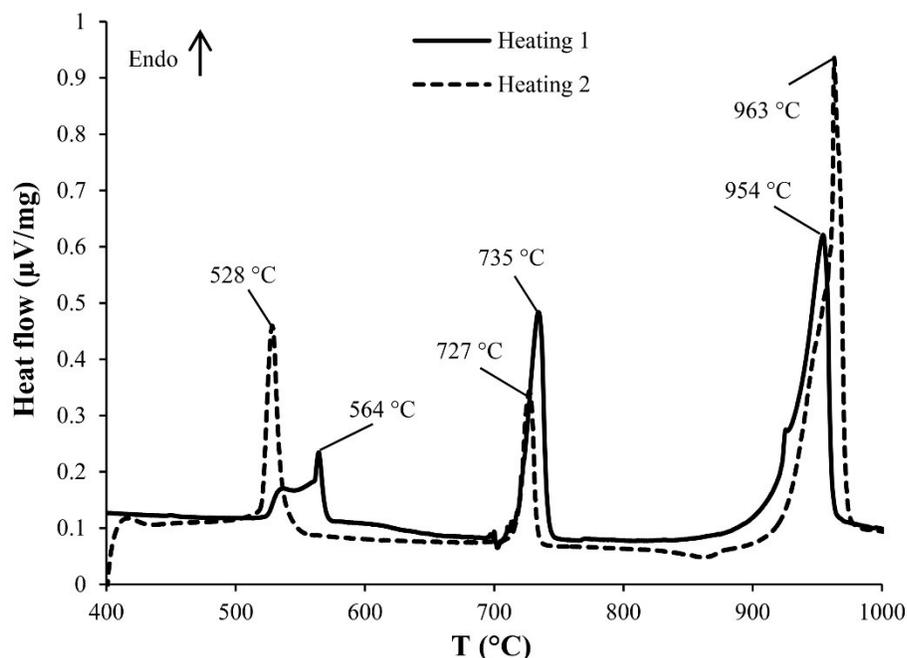


Figure 6.2 Typical DSC thermogram of synthetic bath (CR = 2.2, $\text{CaF}_{2\text{eq}} = 5\%$ and $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$)

The bath began to melt at a temperature close to the second endothermic peak. This temperature was 735 °C for the first heating step and 727 °C for the second. The Na_3AlF_6 solid solution melted completely at 954 °C and 963 °C in the first and second heating steps respectively. The melting temperature varied depending on the chemical composition, as indicated by the results of the additional DSC investigations found in Figure 6.4, 6.5 and 6.6 (Section *Thermodynamic phase diagrams of the deposits in the Hall-Héroult process*). They were integrated into the phase diagrams calculated by thermodynamic equilibrium.

Thermogram of industrial bath

A sample of industrial bath was also analyzed by DSC (Figure 6.3). The chemical composition of this typical industrial bath was $11\% \text{AlF}_3$, $5\% \text{CaF}_{2\text{eq}}$ and $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ (CR of 2.2) as determined by XRD. The transition of $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ to $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ occurred at 524 °C according to the first heating of the sample and at 521 °C within the second heating. These transition temperatures found by the first and second heating occurred at closer temperatures with the industrial bath than synthetic bath. The difference between the results of industrial bath and synthetic bath occurred because the industrial bath had already been heated. Moreover, the industrial bath showed also endothermic peak at 720 °C and 938 °C according to the first heating.

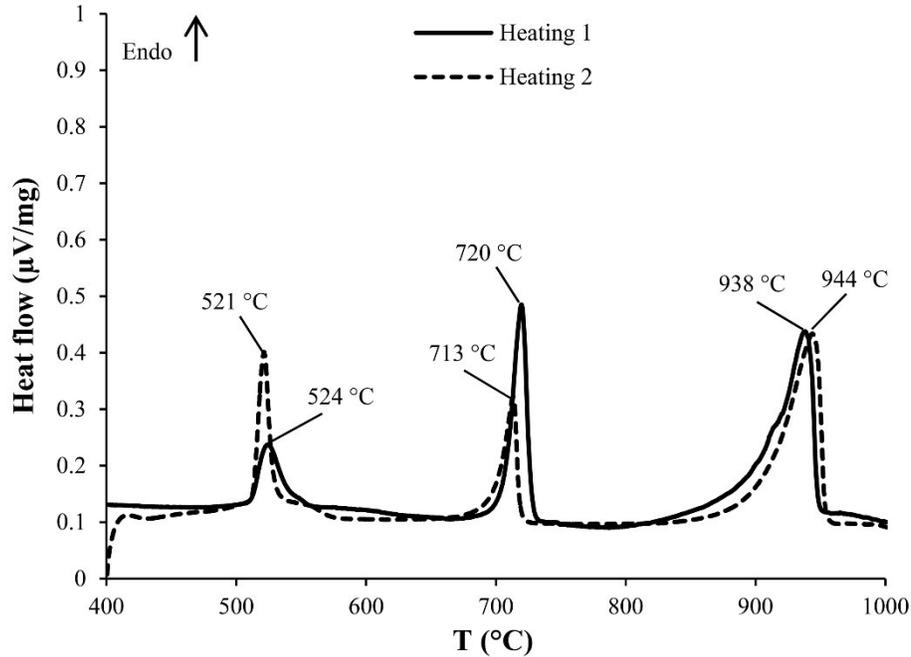


Figure 6.3 DSC thermogram of industrial bath (CR = 2.2, $\text{CaF}_{2\text{eq}} = 5\%$ and 10% Al_2O_3)

Thermodynamic phase diagrams of the deposits in the Hall-Héroult process

The thermodynamic investigation aims to describe the behavior of the deposits in real industrial operating conditions. Figures 6.4 to 6.6 show the reactions that occur in the deposits based on the composition described in Table 6.1. The phase diagrams were calculated at thermodynamic equilibrium with FactSage V. 6.4. The peak temperatures found by DSC are indicated by data points in each phase diagram (Figures 6.4 to 6.6). The endothermic reactions are presented by black shapes (heating step). The exothermic reactions are expressed by empty shapes (cooling step). The black triangles show the transition temperatures of $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ to $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ and these temperatures come from the second heating step. All other black filled shapes display the data determined with the first heating step. The temperatures when the melting process begun are indicated by diamonds, or circles in highly acidic bath, and the melting temperatures of $\text{Na}_3\text{AlF}_{6(\text{ss})}$ are indicated by squares.

Phase diagram of Al_2O_3

The first phase diagram is a function of the alumina mass fraction in electrolytic bath (Figure 6.4). It shows the reactions in an acid bath (CR of 2.2) with a typical $[\text{CaF}_{2\text{eq}}]$ of 5%. The solid solution $\text{Na}_3\text{AlF}_{6(\text{ss})}$ can be composed by dissolved CaF_2 . This solid solution is stable

from 525 °C to 933 °C (melting temperature of $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{ss})$) according to thermodynamic equilibrium calculations.

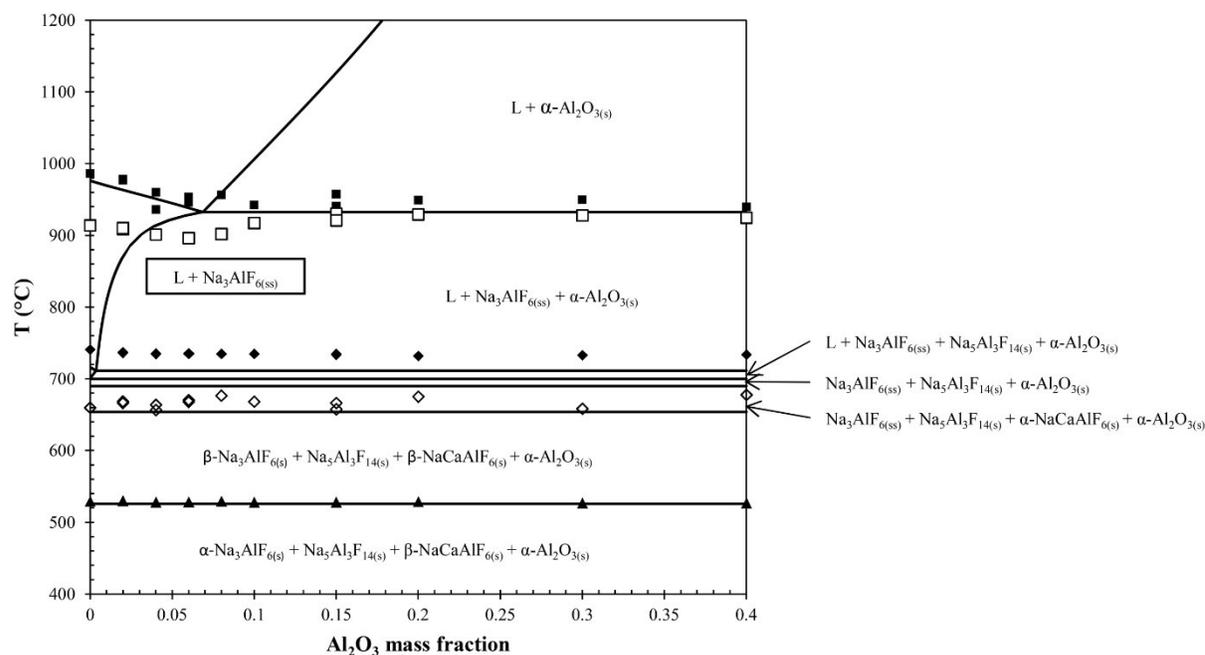


Figure 6.4 Phase diagram of the Al_2O_3 mass fraction in a bath of $\text{CR} = 2.2$ and $\text{CaF}_{2\text{eq}} = 5\%$

According to the thermodynamic equilibrium, the reaction of $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ to $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ occurs at 526 °C. The DSC results showed an average transition temperature of 529 ± 1 °C. When the bath is undersaturated ($[\text{Al}_2\text{O}_3] < 8\%$ at 960 °C), the melting temperature of $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{ss})$ is highly influenced by the Al_2O_3 concentration. This transition occurs at a constant temperature of 933 °C in supersaturated bath. The DSC thermograms showed an endothermic peak around this transition temperature and the average temperature was 947 ± 7 °C according to the peak detected during the first heating step. The heating and the cooling steps were located over and under the temperature determined by thermodynamic equilibrium. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ is the first compound that melts in this system. The melting of this compound begins at 700 °C and it ends at 711 °C according to thermodynamic calculations. The melting of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ is not affected by the alumina concentration as shown in the Figure 6.4. The melting of the solid solution mostly composed by Na_3AlF_6 proceeds continuously between 711 °C and 933 °C in supersaturated bath. The liquidus temperature of the bath increased quickly when the $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ is higher than 7%.

Phase diagram of $\text{CaF}_{2\text{eq}}$

According to thermodynamic analysis, $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ is stable at room temperature. However, only a small quantity of this compound was detected in the deposits analyzed by XRD [Allard *et al.*, 2014]. Most of the calcium detected came from the compound $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. NaCaAlF_6 has a low crystallinity and cannot be entirely determined by XRD [Zaitseva *et al.*, 2009]. A Pot Flux Channel detector must be used to analyze the total content of calcium [Feret, 2008]. The residual calcium can be attributed to NaCaAlF_6 . NaCaAlF_6 forms a solution with $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ and $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ in solid phase. A low $[\text{NaCaAlF}_6]$ is dissolved in $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$. The fraction of NaCaAlF_6 dissolved in α or $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ increased with temperature [Craig and Brown, 1980]. The maximum solubility of the NaCaAlF_6 is reached at 700 °C according to equilibrium calculations of the phases reported in the diagram presented previously (Figure 6.4). This temperature corresponds to the beginning of the liquid bath formation. A fraction of the calcium will be found in the liquid bath at higher temperature. Figure 6.5 depicts the reactions in the bath when the $[\text{CaF}_{2\text{eq}}]$ varies.

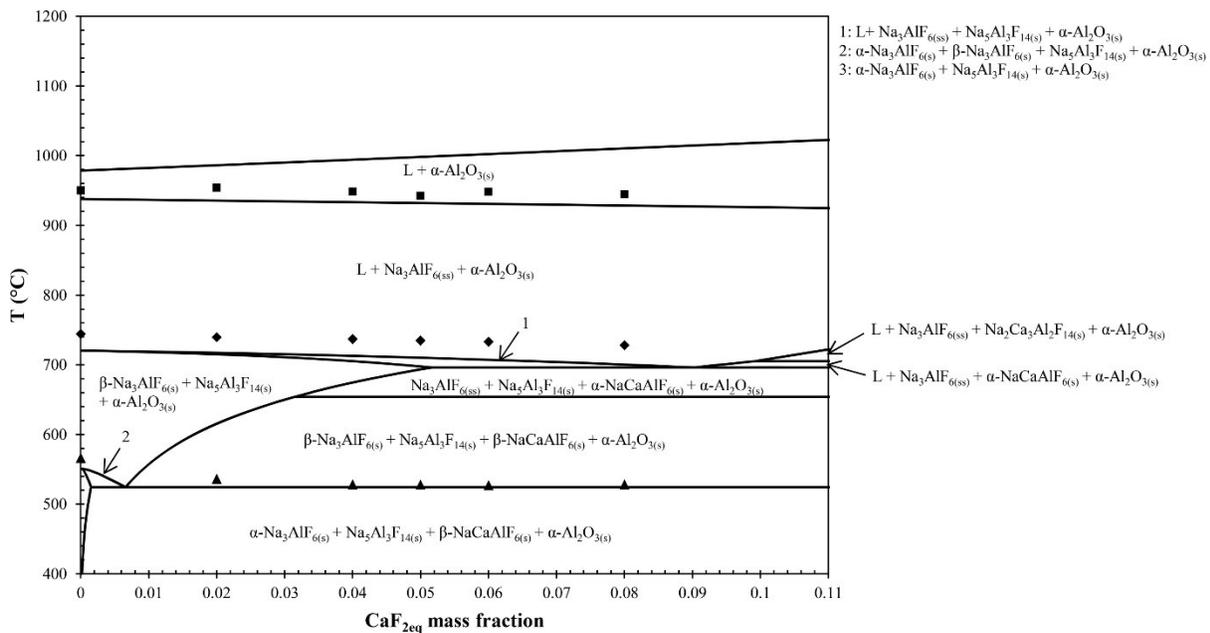


Figure 6.5 Phase diagram of the $\text{CaF}_{2\text{eq}}$ content in a bath of $\text{CR} = 2.2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$

The calcium content decreased the temperature of the first endothermic peak in the second heating step. The first endothermic peak corresponds to the transformation of $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ to $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$. This peak was detected at 567 °C without CaF_2 and it occurred at an average of 528 ± 1 °C when the $[\text{CaF}_{2\text{eq}}]$ was higher than 4 %. The $\text{CaF}_{2\text{eq}}$ was used in order to neglect the

dilution of the alumina and to offer a better representation of the behavior in the deposits supersaturated in alumina. The reaction of β -NaCaAlF₆ to α -NaCaAlF₆ occurs at 654 °C according to thermodynamic equilibrium. The bath begins to melt at 720 °C without CaF₂ and this temperature decreases with increasing [CaF₂]. Furthermore, the temperature of the second endothermic peak decreased with [CaF_{2eq}] between 0 % and 8 %. The bath begins to melt at 696 °C with a [CaF_{2eq}] of 5 %. Na₃AlF_{6(ss)} finishes to melt at 950 °C without CaF₂ and at 925 °C with 11 % of CaF_{2eq} in the bath. The dissolution of Al₂O₃ in the bath decreases when the [CaF₂] increases. Thus, a high content of CaF₂ in the liquid is detrimental to the dissolution of the sludge. On the other hand, a high [CaF₂] can help to reduce the formation of freeze and ledge toe on the cathode surface due to a lower melting temperature. However, a bath highly concentrated in CaF₂ will also affect the formation of the side ledge close to the bath because of its lower melting temperature. Na₂Ca₃Al₂F₁₄ appears in the phase diagram at [CaF_{2eq}] higher than 10 %. Na₄Ca₄Al₇F₃₃ forms with high acidity content but it was not detected by XRD in previous work.

Phase diagram of NaF/AlF₃

The chemistry of the bath changes during the operation of an electrolysis cell due to various operating conditions and events (bath evaporation, anode crust losses, siphoning of bath, chemical composition adjustments, etc.). Previous work showed that highly supersaturated deposits had a higher cryolite ratio than the bath above the metal [Allard *et al.*, 2014]. Furthermore, migration of sodium ions towards the cathode is responsible for a higher concentration of sodium near the surface of the cathode block. The phase diagram in Figure 6.6 shows the impact of the cryolite ratio on the reactions that occur in the electrolytic bath.

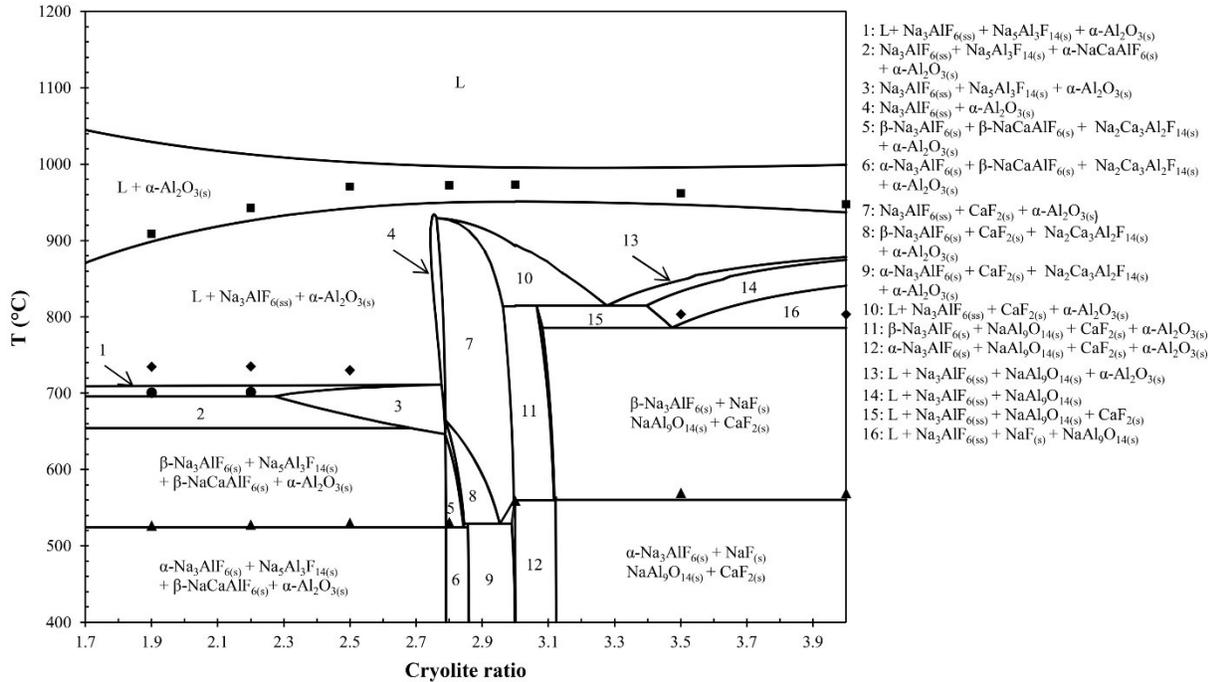


Figure 6.6 Phase diagram of the cryolite ratio in a bath of $CaF_{2eq} = 5\%$ and $Al_2O_3 = 10\%$

As confirmed by DSC and thermodynamic equilibrium calculations, the cryolite ratio had a major impact on the transformation temperature of $Na_3AlF_{6(ss)}$ into liquid bath. The melting of this solution occurs at higher temperature with a neutral cryolite ratio and it decreases with increasing or decreasing cryolite ratio. At CR = 3.0 the melting of $Na_3AlF_{6(ss)}$ occurs at 951 °C. It becomes 910 °C at CR = 2.0 and 937 °C at CR = 4.0. The formation of the liquid solution begins at lower temperature with an acid bath (696 °C with CR < 2.3 and 711 °C with CR around 2.7) than with basic bath (786 °C). The bath begins to melt at 928 °C with a CR of 2.8 according to thermodynamic calculations. The results of the DSC analysis didn't show a transition before 972°C with this chemistry. The concentration of acid compounds, $Na_5Al_3F_{14}$ and $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$, is low at CR = 2.8 and it is zero at CR = 3.0. Thus, the DSC analysis didn't detect an endothermic peak before the melting of $Na_3AlF_{6(ss)}$. The risk of formation of excessive ledge toe is higher if its chemistry comes closer to the neutral point. The expansion of the ledge toe considerably reduces the contact surface between the aluminum and the cathode block. Furthermore a neutral bath leads to the formation of $CaF_{2(s)}$ which will sink toward the cathode block. There is formation of $NaF_{(s)}$, $CaF_{2(s)}$ and $\beta-Al_2O_{3(s)}$ when the NaF/AlF_3 ratio is higher than 3.0.

Liquid fraction in the deposits

The liquid fraction in the deposits was determined by thermodynamic calculations. The melting of an acid bath begins around 700 °C depending on the CaF_2 , AlF_3 and Al_2O_3 content. This mixture completely melts at approximately 940 °C, without considering the Al_2O_3 dissolution in supersaturated bath (exact temperatures of reaction were described in section *Thermodynamic phase diagrams of the deposits in the Hall-Héroult process*). The DSC analysis showed an endothermic peak close to the transition of solid to liquid phase confirming the data obtained from thermodynamic calculations. Figures 6.7 to 6.9 demonstrate the evolution of the liquid fraction in function of the temperature. Figure 6.7 shows the effect of Al_2O_3 content on the liquid fraction of the deposits.

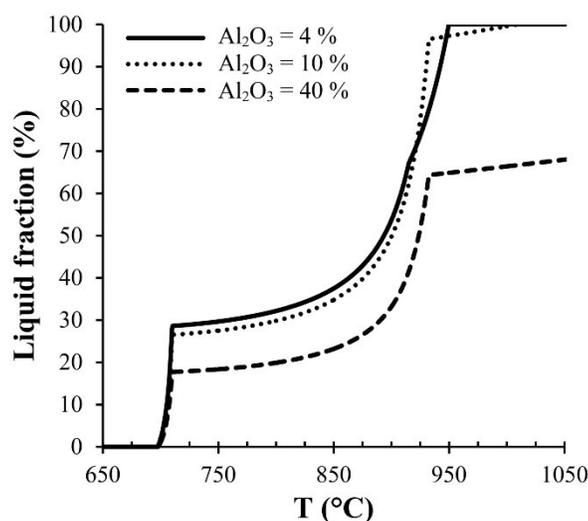


Figure 6.7 Liquid bath fraction, with $\text{CR} = 2.2$ and $\text{CaF}_{2\text{eq}} = 5\%$, depending on the Al_2O_3 content

Typically, the side ledge at the bottom of the cell is undersaturated and its melting temperature is extremely sensitive to the $[\text{Al}_2\text{O}_3]$. In undersaturated bath, the alumina decreased the melting temperature of $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{ss})$. According to thermodynamic calculations, complete melting occurs at 970 °C when $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1\%$ while it occurs at 944 °C when $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 5\%$. The side ledge are formed when the local temperature is lower than the temperature of the solidification of $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{ss})$ (933 °C with $\text{CR} = 2.2$ and $\text{CaF}_{2\text{eq}} = 5\%$). The side ledge behaves like solid deposits during the operation of the electrolysis cell, as it is attached on the side wall during the operation. However, liquid bath exists at temperatures higher than 696 °C in acid bath and a fraction of the side ledge is composed by liquid. The liquid bath may be “trapped” between the $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{ss})$ crystals. Similar observations were made by Fallah-Mehrjardi et al.

with the NaF-CaF₂-AlF₃ system [Fallah-Mehrjardi *et al.*, 2014]. There is a temperature gradient due to the heat losses at the side wall and the liquid fraction varies depending on the local temperature.

The ledge toe near the side wall has a similar composition to the side ledge facing the metal and its [Al₂O₃] increases further from the side wall. Thus the extremity of the ledge toe can be described as a bath supersaturated in Al₂O₃. The alumina content decreased the liquid fraction according to the low solubility of alumina. The ledge toe ([Al₂O₃] = 10% to 40 %) and the sludge ([Al₂O₃] = 40%) on the cathode block surface are all in contact with liquid aluminum. The sludge behaves like a mixture of solid alumina in liquid electrolytic bath if its temperature is higher than 933 °C. It will behave like solid crust if the heat loss from the bottom of the cell is sufficient to decrease its temperature under 933 °C (with CR = 2.2 and CaF_{2eq} = 5 %).

As it can be seen in Figure 6.8, [CaF₂] in deposits also has an impact on the solidification of the deposits. High [CaF₂] decreases the solubility of Al₂O₃ in bath and it decrease the liquid bath fraction at temperatures higher than 720 °C. The melting of the bath begins at lower temperature with higher [CaF₂]. The CaF₂ affect the formation of side ledge and ledge toe according to its impact on the melting temperature of Na₃AlF_{6(ss)}.

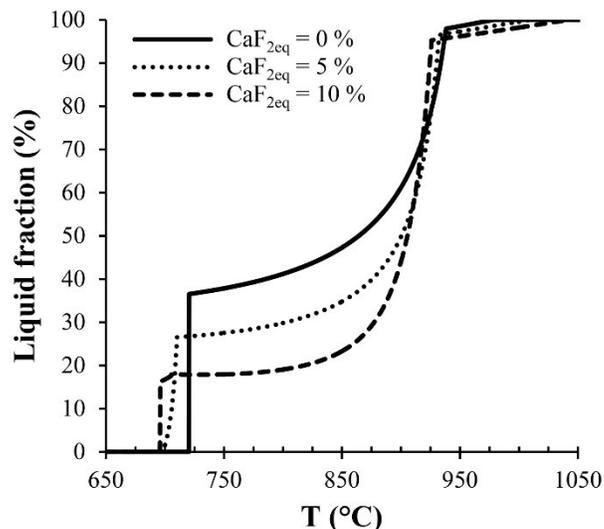


Figure 6.8 Liquid bath fraction, with CR = 2.2 and Al₂O₃ = 10 %, depending on CaF_{2eq}

Figure 6.9 shows the impact of the CR on the liquid fraction. The NaF/AlF₃ content in the bath has a major impact on the formation of side ledge and ledge toe. The solidification of Na₃AlF_{6(ss)} begins at 905 °C (CR = 1.9), 933 °C (CR = 2.2), 946 °C (CR = 2.5) and 951 °C (CR = 2.8). The risk of the formation of solid deposits on the cathode is higher with lower

acidity. Furthermore, the melting of $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{ss})$ occurs within a short temperature interval at CR between 2.8 and 3.0.

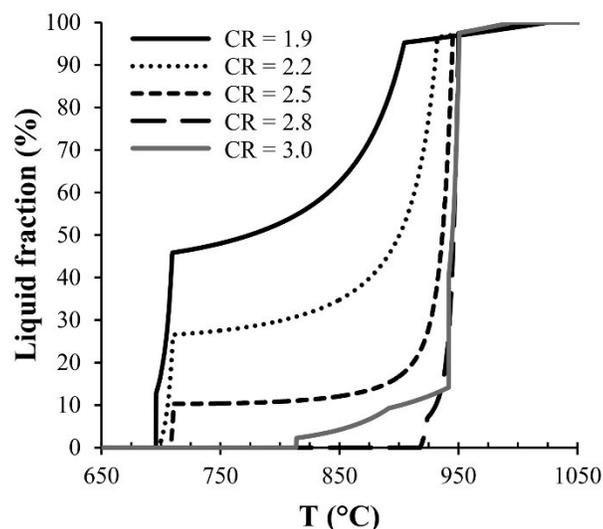


Figure 6.9 Liquid bath fraction, with $\text{CaF}_{2\text{eq}} = 5\%$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$, depending on CR

According to this analysis, the ledge toe contains a major fraction of liquid phase. The local temperature of this deposit can be lower than $933\text{ }^\circ\text{C}$ [Taylor *et al.*, 1990]. This deposit has a CR between 2.2 and 2.6 and have a $[\text{CaF}_{2\text{eq}}] \sim 5.0\%$ (Table 1). Thus, the liquid phase in the ledge toe is due to the content in $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ and NaCaAlF_6 . The ledge toe interacts with the bath film found between the ledge and the aluminum pad. The liquid bath into the ledge toe and the side ledge facing the metal may diffuse toward the bath film.

Thermogravimetry and differential thermal analysis

Thermogravimetric analyses were completed in order to evaluate the mass losses of samples during the measurement of the endothermic peaks. They were conducted with open crucible and under argon atmosphere. Figure 6.10 shows the power delivered and the mass losses as a function of the furnace temperature.

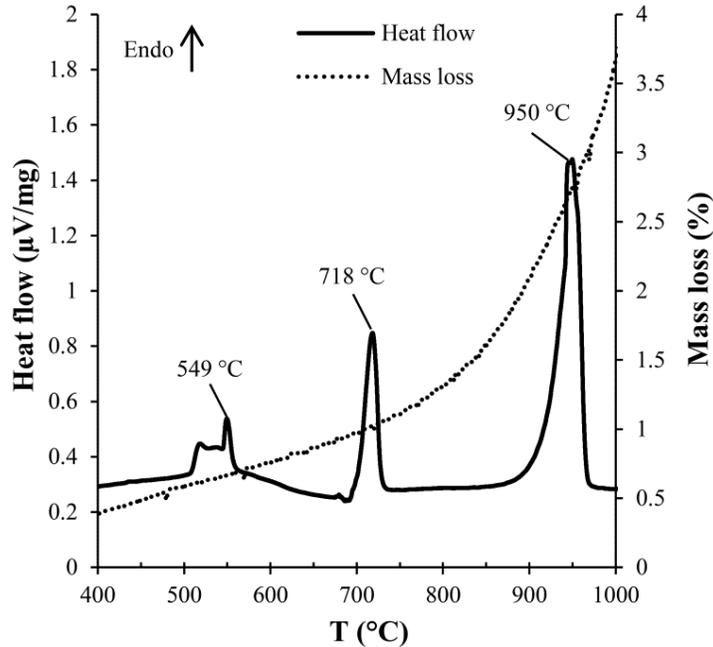


Figure 6.10 TG/DTA thermogram of a bath with CR = 2.2, $\text{CaF}_{2\text{eq}} = 5\%$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$

This test was performed with a bath of CR = 2.2, $\text{CaF}_{2\text{eq}} = 5\%$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$. The rate of mass losses increased above 718 °C according to thermogravimetric analysis. At 1000 °C there was a mass loss of 3.7 % with the bath of CR = 2.2. The same test was conducted with a bath of CR 1.9 with similar results.

The peak at 718 °C was not detected in the thermogram of Na_3AlF_6 (Figure 6.11). In this case, thermogravimetric analysis demonstrated an increasing rate of mass loss near from 880 °C. This rate increased significantly after the melting of the Na_3AlF_6 at 1005 °C. The mass losses in the sample of Na_3AlF_6 were 1.1 % at 1000 °C. The mass losses increased quickly at temperature higher than 1000 °C and it reached 5 % at 1100 °C.

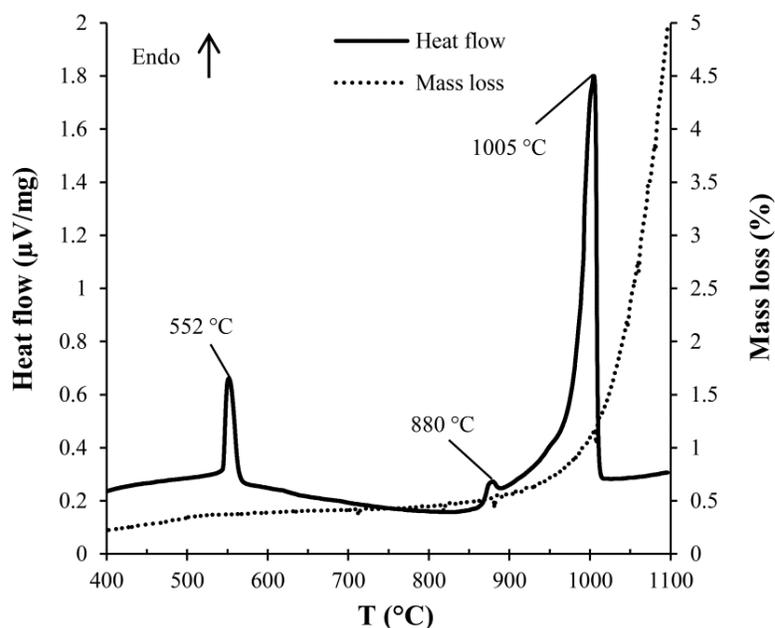


Figure 6.11 TG/DTA thermogram of Na_3AlF_6

Industrial implications of the results

An excessive formation of ledge toe or an important sludge accumulation under the aluminum pad reduces the contact surface between the aluminum and the cathode block, a situation leading to an increased voltage drop and higher energy consumption. The formation of deposits on the cathode surface should be controlled in order to minimize the electric current restriction. The chemical compositions of the electrolytic bath could be controlled in order to minimize the formation of deposits. The melting temperature of $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{ss})$ in ledge toe decreases when the $[\text{CaF}_2]$ and $[\text{AlF}_3]$ increase, which is a favorable situation if one wants to reduce the amount of ledge toe and bottom freeze. However, higher $[\text{CaF}_2]$ and $[\text{AlF}_3]$ in the bath may also lead to the melting of the side ledge boundary facing the bulk bath. The $[\text{CaF}_2]$ also slightly decreases the melting temperature of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. Others additives like LiF , MgF_2 or KF will also decrease the melting temperature of compounds inside the deposits [Solheim *et al.*, 1996]. The ledge toe near the side wall has a chemical composition similar to the side ledge facing the metal. Moreover, the chemistry of the side ledge at the bottom of the cell may be similar to the chemistry of the bath [Allard *et al.*, 2014]. However, the side ledge facing the bath is generally more neutral. A side ledge formed at equilibrium conditions has a composition close to pure Na_3AlF_6 [Solheim, 1997]. The extremity of the ledge toe further from the side wall and the sludge are more supersaturated in alumina and less acidic than the

bath above the metal. For such compounds, one finds a higher melting temperature of $\text{Na}_3\text{AlF}_{6(\text{ss})}$ based on thermodynamic calculations and DSC analysis. The liquidus of such deposits is also higher due to the high content of Al_2O_3 . An acidic side ledge (CR between 2.2 and 2.5) freezes completely at a temperature around 700 °C depending on $[\text{AlF}_3]$ and $[\text{CaF}_2]$. The liquid fraction in the deposits varies from 95 % to 25 % at a temperature range from 933 °C to 710 °C (CR = 2.2, $\text{CaF}_{2\text{eq}} = 5\%$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$). Deposits with such chemical composition completely freeze at 696 °C and completely melt at 1009 °C (933 °C without considering the Al_2O_3 dissolution).

6.3.6 Conclusions

The DSC experiments confirmed the temperature of $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ to $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ transition, the melting of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ and the melting of $\text{Na}_3\text{AlF}_{6(\text{ss})}$ as calculated by the thermodynamic equilibrium. The first heating of the synthetic bath shows a similar conversion of $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ to $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ than pure Na_3AlF_6 (563 °C according to thermodynamic calculations). This temperature of conversion decreased to 526 °C when NaCaAlF_6 is dissolved in the $\text{Na}_3\text{AlF}_{6(\text{ss})}$. The use of closed graphite crucibles helped to obtain a better base line and to achieve an improved repeatability of results. The thermodynamic equilibrium calculations were used to produce phase diagrams at various $[\text{Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{CaF}_2]$ and cryolite ratios. The solidification and melting of the bath in the side ledge, ledge toe and sludge is highly influenced by the $[\text{AlF}_3]$ and $[\text{CaF}_2]$. The cryolite ratio of the bath and the $[\text{CaF}_2]$ will affect the behavior of these materials during the process of aluminum production. The first liquid phase in the deposits appears around 700 °C depending on the $[\text{AlF}_3]$ and $[\text{CaF}_2]$. It affects the dynamic of the side ledge and ledge toe formation because of increased mass transfer between the liquid components in the deposits and the surrounding bath. The liquid fraction in the deposits is due to the presence of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ and NaCaAlF_6 . Modeling studies of the freeze formation in an electrolysis cell may have to be adjusted by considering the liquid fraction as a function of the chemical composition. The sludge close to the aluminum mainly consists of solid alumina in liquid electrolytic bath with a low acidity. The superheat of the electrolytic bath has to be controlled at a sufficient temperature in order to limit the freeze formation in the electrolysis cell.

6.3.7 Acknowledgements

The authors are grateful to the employees of the “Centre de Caractérisation des Matériaux” for their help with the various characterization devices and to the chemist, Mr. Carl St-Louis, who helped to elaborate the DSC method. The authors also thank Alireza Hekmat and Lynne Davies for manuscript revision and correction. This work is financed and supported by Rio Tinto Alcan, “Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada” (CRSNG) and “Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies” (FQRNT).

couche de bain gelé directement au-dessus de l'aluminium liquide [Solheim, 2002]. Cette couche de bain gelé est engendrée par la migration des cations Na^+ vers la cathode électrochimique (aluminium). Lorsque l'accumulation de bain gelé est suffisante, les particules de bain solidifié peuvent sombrer et alimenter le fond de la cellule en bain électrolytique. La température au fond de la cellule est normalement supérieure à la température de liquidus du bain électrolytique. Le bain solide devrait se liquéfier et s'étendre au fond de la cellule. Par la suite, le bain liquide va remonter vers le dessus de l'aluminium puisqu'il possède une plus faible densité que l'aluminium. Si le bain liquide est sous-saturé, il va dissoudre une partie de l' Al_2O_3 présente dans les dépôts. La figure 7.1 présente le concept de formation de bain liquide à la surface du bloc cathodique et la réalimentation subséquente.

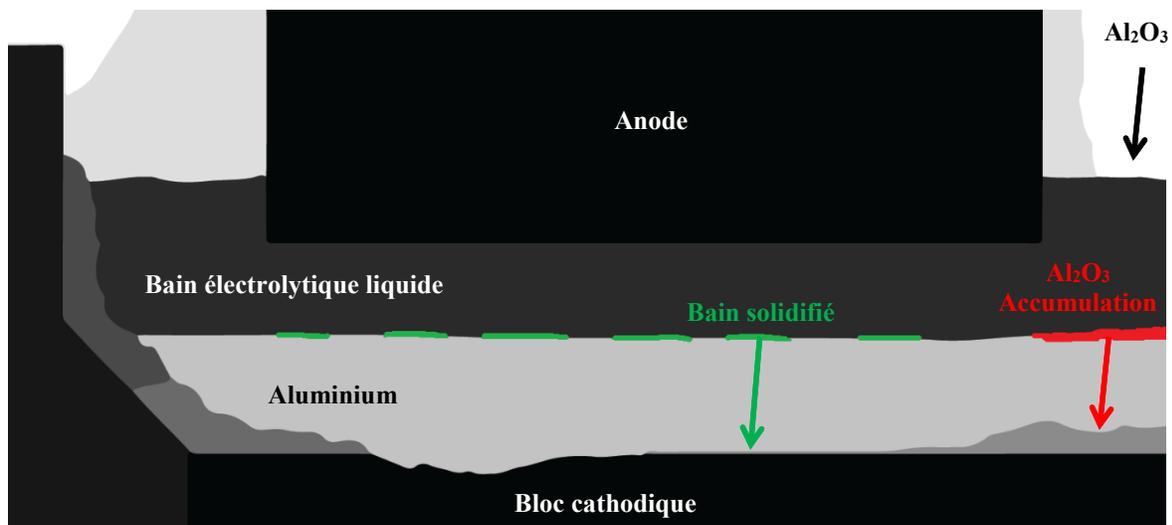


Figure 7.1 Formation de bain solide sur l'aluminium liquide

7.1.2 Formation du pied de talus

Le pied de talus se forme lorsque la température locale est inférieure à la température de solidification de la solution Na_3AlF_6 . La température locale varie selon les pertes de chaleur entourant la cellule d'électrolyse. L'objectif de ce projet de recherche n'a pas été d'approfondir le bilan thermique de la cellule, mais de former le pied de talus et d'étudier sa composition. La composition du pied de talus formé en laboratoire a été comparée avec celle des pieds de talus industriels. À l'aide de la composition chimique typique du pied de talus et d'une étude thermochimique et thermodynamique, il a été possible de déterminer la température de formation du pied de talus. L'effet de la composition chimique sur les températures de changement de phase se déroulant dans le pied de talus a été étudié dans l'article

« *Thermodynamic and thermochemical investigation of the deposits formed on the cathode surface of aluminum electrolysis cells* ». Les concentrations typiques des phases cristallines présentes dans le pied de talus sont détaillées dans l'article « *Formation of deposits on the cathode surface of aluminum electrolysis cells* ». Ces deux études décrivent les différentes réactions dans le bain électrolytique, ou le système NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃.

Le bain électrolytique industriel se décrit par le système NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃. L'écart entre les températures de liquidus du bain industriel et du bain synthétique provient de la présence d'impuretés en basse concentration [Solheim, 2012]. La température de solidification de la solution Na₃AlF₆ diminue principalement avec l'excès d'AlF₃ et avec la concentration en CaF₂. Toutefois, la température de solidification de la solution Na₃AlF₆ est aussi diminuée par la présence d'impuretés comme le MgF₂, le LiF et le KF. La présence d'Al₄C₃ diminue aussi légèrement cette température (4,8 °C pour 1 % dissout) [Moxnes *et al.*, 2006]. Dans le bain électrolytique, la concentration d'Al₄C₃ est faible (autour de 120 ppm). Toutefois, la présence d'Al₃C₃ est plus importante près de la surface de la cathode due au mécanisme de dégradation se déroulant à cet endroit [Lebeuf *et al.*, 2011]. L'écart entre la température prédite par les analyses thermodynamiques et la température détectée par l'analyse DSC du bain industriel est relativement faible. Pour un bain industriel de CR = 2,2, [CaF₂] = 5 % et [Al₂O₃] = 10 %, la température de solidification de la solution Na₃AlF₆ est de 938 °C, selon l'article présenté au Chapitre 6. Afin de comparer, la température prédite par les calculs d'équilibre est de 933 °C considérant la même composition chimique. L'écart entre les résultats de ces deux analyses est donc d'environ 5 °C pour la température de solidification de la solution Na₃AlF₆.

L'article présenté au Chapitre 6 détaille le comportement du pied talus en le représentant comme le système NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃. Il est donc possible de prédire la formation de pied de talus en utilisant les diagrammes de phases présentés dans cet article. De plus, afin de prédire la formation de pied de talus dans les cellules d'électrolyse, un bilan thermique peut être couplé avec les données de températures de changement de phases présentées dans cet article.

7.2 Réduction du risque de formation de dépôts

La quantité de boue produite est directement reliée avec la suralimentation d'Al₂O₃ dans la cellule d'électrolyse. La boue molle qui se forme au fond de la cellule d'électrolyse peut être

réalimentée au-dessus du bain électrolytique tel que décrit par Kalgraf et Tørklep. Toutefois, il est difficile de réalimenter les dépôts solides (croûte d' Al_2O_3 de fond de cellule ou pied de talus). Si la température au fond de la cellule d'électrolyse est diminuée, il y aura précipitation de l' Al_2O_3 présente dans les dépôts. Par ce mécanisme de refroidissement, les particules d' Al_2O_3 peuvent croître et former des dépôts plus difficiles à dissoudre. Les dépôts hautement concentrés en Al_2O_3 peuvent former une croûte solide qui persiste au fond de la cellule. De plus, si la température locale est inférieure à la température de solidification de la solution Na_3AlF_6 , il sera davantage difficile de réalimenter ou de dissoudre les dépôts. Le fond de la cellule ne doit pas atteindre cette température de transition afin de réduire la formation des dépôts. En résumé, la concentration d' Al_2O_3 dans le bain électrolytique au-dessus de l'aluminium doit demeurer faible (sous le point de saturation), la température au fond de la cellule doit demeurer supérieure à la température de solidification de la solution Na_3AlF_6 et les variations de température durant l'opération doivent être faibles.

Dans l'objectif de diminuer les pertes d'énergie due à la résistance électrique, les matériaux cathodiques sont constamment améliorés [Sørli and Øye, 2010]. Le changement de type de matériaux cathodiques vient perturber le bilan thermique de la cellule d'électrolyse. Si des matériaux ayant une conductivité thermique plus élevée sont utilisés à la cathode, les matériaux réfractaires ou le design de la cellule devraient être modifiés en conséquence. Une plus grande perte de chaleur par le fond de la cellule engendre la formation d'un pied de talus plus épais et augmente les risques de former de la gelée au fond de la cellule.

7.3 Influence de l'expansion du pied de talus

Le pied de talus prend de l'expansion si les pertes de chaleur par les parois latérales et le bas de la cellule (bloc cathodique) sont trop importantes et si la température locale devient inférieure à la température de solidification de la phase Na_3AlF_6 . Il peut aussi prendre de l'expansion si sa concentration en Al_2O_3 devient comparable à celle de la croûte d' Al_2O_3 de fond de cellule. Par exemple, l'extrémité du pied de talus peut atteindre une concentration d' Al_2O_3 jusqu'à 85 % selon les analyses d'échantillons industriels présentées au Chapitre 4 et 5. La croûte d' Al_2O_3 de fond de cellule contient autour de 50 à 80 % d' Al_2O_3 [Thonstad *et al.*, 1982; Allard *et al.*, 2014]. Le refroidissement local fait précipiter la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les particules d' Al_2O_3 peuvent croître par ce mécanisme. Les dépôts sont persistants si la

concentration d' Al_2O_3 est très élevée ou si la température locale est sous la température de solidification de la phase Na_3AlF_6 .

L'expansion du pied de talus réduit considérablement la surface disponible pour le passage du courant. Ce dépôt est très résistif et le courant électrique passe à son extrémité. Siew *et al.* ont démontré que la zone d'érosion du bloc cathodique la plus importante se situe immédiatement après l'extrémité du pied de talus. De plus, l'expansion du pied de talus vient déplacer le chemin de courant et perturbe les mouvements magnétohydrodynamiques [Einarsrud *et al.*, 2014]. Le courant électrique suit l'interface entre le pied de talus et l'aluminium. Donc, l'orientation du champ magnétique engendré par le courant électrique est différente lorsque le pied de talus est court comparativement à un pied de talus allongé.

CHAPITRE 8

CONCLUSION

8.1 Sommaire et contributions aux connaissances

Les travaux ont été effectués dans l'objectif d'améliorer l'efficacité énergétique et l'impact environnemental du procédé de production d'aluminium. Afin de répondre à cet objectif général, les dépôts qui se forment à la surface du bloc cathodique ont été étudiés. Ces dépôts sont susceptibles d'augmenter la perte de potentiel à la cathode, ils détériorent la stabilité de l'opération des cellules industrielles et ils peuvent réduire considérablement la durée de vie des cellules d'électrolyse. L'objectif principal de cette étude est de comprendre les mécanismes engendrant la formation de dépôts au pourtour de la cellule. Le pied de talus se forme lorsque la température locale est inférieure à la température de solidification de la solution Na_3AlF_6 . De plus, il peut prendre de l'expansion si sa concentration est largement sursaturée en Al_2O_3 (de l'ordre de 50 à 80 %).

Le mécanisme de formation peut être décortiqué en deux parties. Premièrement, les calculs d'équilibre de phases et les analyses thermochimiques ont démontré que la température de solidification de la phase Na_3AlF_6 est influencée par les espèces AlF_3 et CaF_2 . L'étude thermodynamique et thermochimique définit donc les températures où il y a croissance de pied de talus. Deuxièmement, le taux de croissance du pied de talus est directement relié avec le bilan thermique dans la cellule d'électrolyse. Le mandat de ce projet a été de détailler le mécanisme de formation du pied de talus par la définition des températures de transition de phase en fonction de la composition chimique. À partir de l'étude thermodynamique et thermochimique, il est possible de prédire la formation de pied de talus à l'aide d'un modèle de transfert de chaleur.

Dans l'objectif de comprendre les mécanismes de formation des différents dépôts, des échantillons ont été prélevés dans des cellules d'électrolyse industrielles. Ces échantillons de dépôts ont été analysés par une caractérisation chimique afin d'établir les compositions typiques. Certains paramètres susceptibles d'influencer la formation de dépôts ont été étudiés par des tests de laboratoire. Il s'agit de l'effet du taux d'alimentation d' Al_2O_3 et de l'effet de la chimie du bain sur la formation de dépôts. Il y a eu formation de boue par la suralimentation d' Al_2O_3 . Cette boue a été capable de déplacer l'aluminium liquide due à sa densité plus élevée. La boue a réduit considérablement la surface de contact entre l'aluminium et le bloc

cathodique. De plus, un film de bain liquide sursaturé en Al_2O_3 a été découvert entre l'aluminium et le bloc cathodique. Ce film de bain sursaturé participe à l'augmentation de la perte de voltage présente à l'interface aluminium et bloc cathodique. La sédimentation de l' Al_2O_3 a été observée dans les échantillons de laboratoire. De plus, il y a un gradient de concentration d' Al_2O_3 à l'intérieur des échantillons industriels qui sont sursaturés en Al_2O_3 .

Le changement de la chimie du bain électrolytique modifie la température de transition de la phase Na_3AlF_6 dans le bain électrolytique. Le comportement du pied de talus sera donc influencé si sa composition est modifiée. Les tests de formation de dépôts en laboratoire ont permis de vérifier le phénomène de migration des ions Na^+ dans le bain électrolytique. Il y a présence d'un gradient d'acidité à l'intérieur des dépôts impliquant une variation de la température de solidification de la phase Na_3AlF_6 .

Les analyses thermodynamiques et thermochimiques ont démontré que les dépôts de talus, de pied de talus et de boue sont tous à l'état solide-liquide à la température d'opération. Le solidus du bain électrolytique acide se situe autour de $730\text{ }^\circ\text{C}$. Cette basse température de solidus est causée par la présence de chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) et de cryolite de calcium ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ et NaCaAlF_6) dans le bain électrolytique. Il y a donc une plage de température, entre 730 et $930\text{ }^\circ\text{C}$ environ, où le bain électrolytique est à l'état solide-liquide. Les analyses TG/DTA ont démontré que l'évaporation débute à partir de $730\text{ }^\circ\text{C}$ lorsque le bain est acide (faible perte de masse due à la pression de vapeur). Pour comparer, l'évaporation de la cryolite pure débute autour de $1010\text{ }^\circ\text{C}$. Les analyses DSC ont aussi démontré que la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$, de la solution solide Na_3AlF_6 , est influencée par la présence d' AlF_3 et de CaF_2 . La découverte d'une phase liquide dans les dépôts de talus et de pied de talus va influencer les propriétés utilisées pour modéliser ces matériaux. Ils étaient, jusqu'à présent, considérés comme totalement solides à une température inférieure à environ $930\text{ }^\circ\text{C}$.

De plus, ce projet a permis d'améliorer les méthodes de caractérisation des matériaux. Les nouvelles méthodes de caractérisation utilisées ont été développées de pair avec les autres membres du groupe de recherche sur l'aluminium de l'Université de Sherbrooke, avec le partenaire industriel et avec un consultant spécialisé dans l'analyse de bain électrolytique.

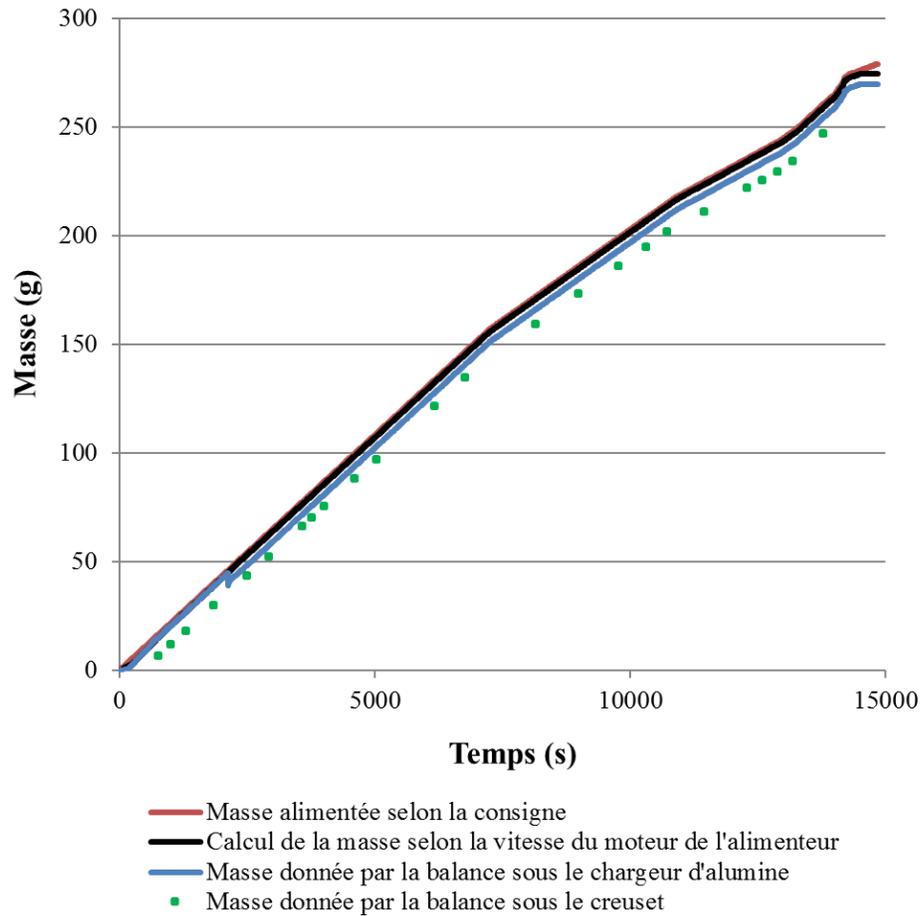
8.2 Travaux futurs

Ces travaux ont permis de définir la composition typique du pied de talus, de la boue et du film de bain liquide entre l'aluminium et le bloc cathodique. Des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour définir les compositions typiques des talus dans des cellules de différentes technologies. La composition du talus pourrait donc être plus approfondie dans la littérature en l'analysant avec la méthode Rietveld pour quantifier ses différentes phases. Les mécanismes de formation du pied de talus ont été détaillés par des analyses chimiques. Toutefois, le profil du pied de talus peut être estimé par la modélisation des pertes de chaleurs dans la cellule d'électrolyse. Les méthodes de caractérisation des dépôts minces, comme le film de bain, pourraient être améliorées. Il s'agit d'un matériau qui est difficile à échantillonner et difficile à quantifier par analyse DRX et Rietveld. La présence d' Al_4C_3 et d'aluminium soluble dans les dépôts n'a pas été étudiée en détail dans cette étude. La présence d' Al_4C_3 a un effet, entre autres, sur la température de liquidus du bain électrolytique sous-saturé en Al_2O_3 . Le carbure peut aussi contribuer à la perte de voltage à la surface cathodique, malgré que ce dépôt soit mince. Les effets des différents additifs comme le LiF et le KF n'ont pas été vérifiés par des tests de laboratoire. Il serait intéressant de vérifier leurs impacts sur la formation de dépôts à l'interface aluminium et bloc cathodique.

ANNEXE A

A.1 Vérification de l'erreur sur le dosage de l' A_2O_3

La masse prise sur la balance qui a été placée sous le creuset suit la consigne qui est transmise au système d'alimentation contrôlé par LabVIEW.



LISTE DES RÉFÉRENCES

Sites internet :

- The International Aluminium Institute (2014). *Primary Aluminium Production*.
<http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#data> (page consultée le 7 janvier 2014).
- Aluminum Association of Canada (2013). Canadian Primary Aluminum Production.
<http://www.aluminum.org/Content/NavigationMenu/NewsStatistics/StatisticsReports/PrimaryProduction/CanadianPrimary201212.pdf> (page consultée le 7 janvier 2014).
- Fonds de recherche Nature et technologies (2009). La recherche sur l'aluminium au Québec.
http://www.fqrnt.gouv.qc.ca/documentsPublications/pdf/2009/Presentation_2009_RS/REGAL-FQRNT-fevrier2009-Fafard.pdf (page consultée le 29 mai 2012).

Livres:

- Thonstad, J., Fellner, P., Haarberg, G.M., Hives, J., Kvande, H. et Sterten, A. (2001).
Aluminium Electrolysis, 3^e édition. Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, Düsseldorf, Allemagne, 359 p.
- Sørli, M. et Øye, H.A. (2010). *Cathodes in aluminium electrolysis*, 3^e édition. Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, Düsseldorf, Allemagne, 662 p.
- Lide, D.R. (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89^e édition. CRC Press, Boca Raton, Floride, États-Unis, 2736 p.
- Janz, G.J. (1988). *Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlated equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance and viscosity data. Journal of physical and chemical reference data, volume 17*. American Chemical Society and American Institute of Physics, Troy, New-York, États-Unis, 325 p.

Articles:

- Allais, B. (2013). AP technology platform for high amperage pots begins demonstration phase. *Light Metal Age*, volume 71, numéro 1, p. 42.
- Allard, F., Coulombe, M.A., Soucy, G. et Rivoaland, L. (2014). Cartography and chemical composition of the different deposits in the Hall-Heroult process. *Light Metals*, p. 1233-1238.
- Apisarov, A., Dedyukhin, A., Nikolaeva, E., Tinghaev, P., Tkacheva, O., Redkin, A. et Zaikov, Y. (2010). Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio. *Metallurgical and Materials Transactions B*, volume 42, numéro 1, p. 236-242.

- Beck, T.R. (1982). New directions in the aluminum industry. *Electrochemistry in Industry*, p. 331-350.
- Bhadeshia, H.K.D.H. (2002). Differential scanning calorimetry. University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy, 9 p.
- Brisson, P.Y., Darmstadt, H., Fafard, M., Adnot, A., Servant, G. et Soucy, G. (2006). X-ray photoelectron spectroscopy study of sodium reactions in carbon cathode blocks of aluminium oxide reduction cells. *Carbon*, volume 44, numéro 8, p. 1438-1447.
- Brisson, P.Y. (2005). *Étude des phénomènes de pénétration des espèces chimiques dans les revêtements cathodiques des cuves d'électrolyse de l'aluminium*. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 184 p.
- Brisson, P.Y., Soucy, G., Fafard, M., Darmstadt, H. et Servant, G. (2005). Revisiting sodium and bath penetration in the carbon lining of aluminum electrolysis cell. *Light Metals*, p. 727-732.
- Cassayre, L., Palau, P., Chamelot, P. et Massot, L. (2010). Properties of low-temperature melting electrolytes for the aluminum electrolysis process: A review. *Journal of Chemical and Engineering Data*, volume 55, numéro 11, p. 4549-4560.
- Chartrand, P. et Pelton, A.D. (2002). A predictive thermodynamic model for the Al-NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ system. *Light Metals*, p. 245-252.
- Craig, D.F. et Brown, J.J. (1980). Phase equilibria in the system CaF₂-AlF₃-Na₃AlF₆ and part of the system CaF₂-AlF₃-Na₃AlF₆-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 63, p. 254-261.
- Coursol, P., Dufour, G., Côté, J., Chartrand, P. et Mackey, P. (2012). Application of thermodynamic models for better understanding and optimizing the Hall-Héroult process. *JOM*, volume 64, numéro 11, p. 1326-1333.
- Dewing, E.W. (1970). Liquidus curves for aluminum cell electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 117, numéro 6, p. 780-781.
- Dorreen, M.M.R., Hyland, M. et Welch, B.J. (1997). An improved method for current efficiency determination in a laboratory aluminium cell. *Light Metals*, p. 1189-1193.
- Einarsrud, K.E., Skybakmoen, E. et Solheim, A. (2014). On the influence of MHD driven convection on cathode wear. *Light Metals*, p. 485-490.
- Fallah-Mehrjardi, A., Hayes, P.C. et Jak, E. (2014). Investigation of freeze-linings in aluminum production cells. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Avril 2014.

- Feret, F.R. (2008). Breakthrough in analysis of electrolytic bath using Rietveld-XRD method. *Light Metals*, p. 343-346.
- Flueck, M., Rappaz, J. et Safa, Y. (2006). Influence of thermo-hydraulic fields on structural mechanics of reduction cells. *Light Metals*, p. 433-438.
- Geay, P.Y., Welch, B.J. et Homsy, P. (2001). Sludge in operating aluminium smelting cells. *Light Metals*, p. 541-547.
- Haupin, W.E. (1998). Interpreting the components of cell voltage. *Light Metals*, p. 531-537.
- Haupin, W.E. (1992). Liquidus enigma. *Light Metals*, p. 477-480.
- Haupin, W.E. (1975). Cathode voltage loss in aluminium smelting cells. *Light Metals*, p. 339-349.
- Haupin, W.E. (1971). Calculating thickness of containing walls frozen from melt. *Journal of Metals*, volume 23, p. 41-44.
- Haverkamp, R.G. et Welch, B.J. (1998). Modelling the dissolution of alumina powder in cryolite. *Chemical Engineering and Processing*, volume 37, p. 177-187.
- Hovland, R., Rolseth, S. et Solheim, A. (1993). On the alumina dissolution in cryolitic melts. *Light Metals Processing and Applications*, Québec, Canada, p. 3-16.
- Jessen, S.W. (2008). *Mathematical modeling of a Hall-Héroult aluminum reduction cell*. Master of Science in Electrical Engineering, Technical University of Denmark, 143 p.
- Jianfei, Z., Dupuis, M., Feiya, Y., Xiaobing, Y. et Jun, H. (2012). Depth analysis and potentiality exploitation on energy-saving and consumption-reduction of aluminum reduction pot. *Light Metals*, p. 601-606.
- Jie, L., Wei, L., Yanqing, L., Zhigang, W. et Yexiang, L. (2007). Analysis of cathode voltage drop in aluminum electrolysis cells with an electric contact model. *Light Metals*, p. 465-470.
- Kan, H., Zhang, N. et Wang, X. (2012). Dissolution rate determination of alumina in molten cryolite-based aluminum electrolyte. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, volume 19, numéro 4, p. 897-902.
- Kan, S., Meng, Q. Yuan, M., Lu, S. Ding, H. et Zhang, X. (2011). Molten density of K_3AlF_6 - Na_3AlF_6 - AlF_3 system. *Xiyou Jinshu/Chinese Journal of Rare Metals*, volume 35, numéro 3, p. 469-474.

- Kalgraf, K. et Tørklep, K. (1998). Sediment transport and dissolution in Hall-Héroult Cells. *Light Metals*, p. 455-464.
- Keller, R. (2005). Alumina dissolution and sludge formation revisited. *Light Metals*, p. 147-150.
- Keller, R. (1984). Alumina dissolution and sludge formation. *Light Metals*, p. 513-518.
- Kiss, I.L. et Dassylva-Raymond, V. (2008). Freeze thickness in the aluminum electrolysis cells. *Light Metals*, p. 431-436.
- Kisza, A., Kazmierczak, J., Thonstad, J. et Híves, J. (2002). Influence of CaF_2 and AlF_3 on the kinetics and mechanism of the Al electrode reaction in cryolite melts with various alumina contents. *Journal of Applied Electrochemistry*, volume 32, numéro 3, p. 305-310.
- Kobbeltvedt, O. (1997). *Dissolution kinetics for alumina in cryolite melts. Distribution of alumina in the electrolyte of industrial aluminium cells*. PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 191 p.
- Kvande, H. et Haupin, W.E. (2000). Cell voltage in aluminum electrolysis: A practical approach. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, volume 52, numéro 2, p. 31-37.
- Kvande, H., Moxnes, B., Skaar, J. et Solli, P.A. (1997). Pseudo resistance curves for aluminium cell control - alumina dissolution and cell dynamics. *Light Metals*, p. 403-409.
- Lebeuf, M., Coulombe, M.-A., Chartrand, P., Allard, B. et Soucy, G. (2010). Carburation phenomenons at the cathode block/metal interface. *Light Metals*, p. 811-816.
- Less, L.N. (1977). The crusting behavior of smelter aluminas. *Metallurgical transactions B*, volume 8, p. 219-225.
- Li, J., Xu, Y., Zhang, H. et Lai, Y. (2011). An inhomogeneous three-phase model for the flow in aluminium reduction cells. *International Journal of Multiphase Flow*, volume 37, p. 46-54.
- Lillebuen, B., Bugge, M. et Høie, H. (2009). Alumina dissolution and current efficiency in Hall-Heroult cells. *Light Metals*, p. 389-394.
- Lillebuen, B., Mellerud, T. et Thovsen, K. (1992). Alumina dissolution in point-fed cells. *Light Metals*, p. 449-452.
- Liu, X., George, S.F. et Wills, V. A. (1994). Visualisation of alumina dissolution in cryolitic melts. *Light Metals*, p. 359-364.

- Lukas, K. et LeMaire, P.K. (2009). Differential scanning calorimetry: Fundamental overview. *Resonance*, volume 14, p. 807-817.
- Marois, M-A., Bertrand, C., Désilets, M., Coulombe, M-M. et Lacroix, M. (2009). Comparison of two different numerical methods for predicting the formation of the side ledge in an aluminium electrolysis cell. *Light Metals*, p. 563-568.
- Moxnes, B.P., Solheim, A., Støre, T., Aga, B.E. et Støen, L. (2006). The “liquidus enigma” revisited. *Light Metals*, p. 285-289.
- Munro, R.G. (1997). Evaluated material properties for a sintered alpha-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 80, p. 1919-1928.
- Namboothiri, S., Lavoie, P., Cotton, D. et Taylor, M.P. (2009). Controlled cooling of aluminium smelting cell sidewalls using heat exchangers supplied with air. *Light Metals*, p. 317-322.
- Nisancioglu, K., Sølheim, A. et Hansen, T. (1996). A hydrodynamic model for the bath film between metal and side ledge in aluminum cells. *Light Metals*, p. 351-356.
- Ødegård, R., Sterten, Å. et Thonstad, J. (1988). On the solubility of aluminum in cryolitic melts. *Metallurgical transactions B*, volume 19, numéro 3, p. 449-457.
- Østbø, N.P. (2002). *Evolution of alpha phase alumina in agglomerates upon addition to cryolitic melts*. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 252 p.
- Øye, H.A. et Welch, B.J. (1998). Cathode performance: the influence of design, operations, and operating conditions. *JOM*, volume 50, numéro 2, p. 18-23.
- Palimaka, P. et Pietrzyk, S. (2010). Research on the electrical conductivity of fluoride electrolytes NaF-AlF₃ in liquid and solid state. *Archives of Metallurgy and Materials*, volume 55, numéro 2, p. 533-538.
- Peterson, R.D. et Tabereaux, A.T. (1987). Liquidus curves for the cryolite AlF₃-CaF₂-Al₂O₃-system in aluminum cell electrolytes. *Light Metals*, p. 383-388.
- Qiu, Z., Yang, Z., Gao, B., Wang, Z., Sun, S. et Li, W. (1999). Dissolution of alumina in molten cryolite (a video recording study). *Light Metals*, p. 467-471.
- Rolseth, S., Hovland, R. et Kobbeltvedt, O. (1994). Alumina agglomeration and dissolution in cryolitic melts. *Light Metals*, p. 351-357.
- Rolseth, S. and Thonstad, J. (1991). Agglomeration and dissolution of alumina. Proc. Of the Intl. Symp. on Extraction, Refining and Fabrication of Light Metals, Ottawa, Ontario, Canada. Août 18-21, p. 177-190.

- Safa, Y., Flueck, M. et Rappaz, J. (2009). Numerical simulation of thermal problems coupled with magnetohydrodynamic effects in aluminium cell. *Applied Mathematical Modelling*, volume 33, p. 1479-1492.
- Severo, D.S. et Gusberti, V. (2009). A modelling approach to estimate bath and metal heat transfer. *Light Metals*, p. 557-562.
- Shi, D., Gao, B-L., Wang, Z-W. Shi, Z-N. et Hu, X-W. (2013). Liquidus temperature of electrolytes for aluminum reduction cells. *Light Metals*, p. 701-704.
- Skybakmoen, E., Solheim, A. et Sterten, Å. (1997). Alumina solubility in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis and related phase diagram data. *Metallurgical and Materials Transactions B*, volume 28, p. 81-86.
- Siew, E.F., Ireland-Hay, T., Stephens, G.T., Chen, J.J.J. et Taylor, M.P. (2005). A study of the fundamentals of pothole formation. *Light Metals*, p. 763-769.
- Solheim, A. (2012). Liquidus temperature depression in cryolitic melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, volume 43, numéro 4, p. 995-1000.
- Solheim, A. (2011). Some aspects of heat transfer between bath and sideledge in aluminium reduction cells. *Light Metals*, p. 381-386.
- Solheim, A. (2006). Towards a proper understanding of sideledge facing the metal in aluminium cells?. *Light Metals*, p. 439-443.
- Solheim, A. (2002). Crystallization of cryolite and alumina at the metal-bath interface in aluminium reduction cells. *Light Metals*, p. 225-230.
- Solheim, A. et Rolseth, S. (2001). Some surface and interfacial phenomena encountered in aluminium electrolysis. *Light Metals*, p. 469-474.
- Solheim, A. (1997). On the composition of solid deposits frozen out from cryolitic melts. *Light Metals*, p. 325-332.
- Solheim, A., Rolseth, S., Skybakmoen, E., Støen, L.I., Sterten, Å. et Støre, T. (1996). Liquidus temperature for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis. *Metallurgical and Materials Transactions B*, volume 27, numéro 5, p. 739-744.
- Taylor, M.P., Zhang, W.D., Wills, V. et Schmid, S. (1996). A dynamic model for the energy balance of an electrolysis cell. *Institution of Chemical Engineers*, p. 913-933.
- Taylor, M.P., Liu, X., Fraser, K.J. et Welch B.J. (1990). The dynamics and performance of reduction cell electrolytes. *Light Metals*, p. 259-266.

-
- Thonstad, J., Ronning, S. et Entner, P. (1982). Formation of bottom crusts in aluminum pots-a laboratory study. *Light Metals*, p. 485-497.
- Thonstad, J., Johansen, P. et Kristensen, E.W. (1980). Some properties of alumina sludge. *Light Metals*, p. 227-239.
- Thonstad, J., Nordmo, F. et Paulsen, J.B. (1972). Dissolution of alumina in molten cryolite. *Metallurgical Transactions*, volume 3, numéro 2, p. 407-412.
- Tissot, P. (1994). DTA determination of liquidus temperatures and Al_2O_3 and AlF_3 content in cryolitic melts. *Thermochimica Acta*, volume 234C, 7 mars 1994, p. 245-254.
- Tørklep, K., Kalgraf, K. et Nordbo, T. (1997). Alumina distribution in point-fed Hall-Héroult cells. *Light Metals*, p. 377-386.
- Tørklep, K. et Øye, H.A. (1980). Viscosity of $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures, *Electrochimica Acta*, volume 25, numéro 2, p. 229-235.
- Townsend, D.W. et Boxall, L.G. (1984). Crusting behaviour of smelter aluminas. *Light Metals*, p. 649-665.
- Utigard, T.A. (1999). Why "best" pots operate between 955 and 970 °C. *Light Metals*, p. 319-326.
- Utigard, T.A. et Toguri, J.M. (1991). Marangoni flow in the Hall-Heroult cell. *Light Metals*, p. 273-281.
- Walker, M.L. (1997). Visualization of tapping flows. *Light Metals*, p. 215-219.
- Wang, C., Zhu, D., Zhou, J. et Lei, J. (2008). Numerical investigation on side heat transfer enhancement in 300 kA aluminum reduction cell. *Frontiers of Energy and Power Engineering in China*, volume 2, numéro 3, p. 256-260.
- Wang, X. (2009). Alumina dissolution in aluminum smelting electrolyte. *Light Metals*, p. 383-388.
- Welch, B.J. et Kuschel, G.I. (2007). Crust and alumina powder dissolution in aluminum smelting electrolytes. *JOM*, volume 59, numéro 5, p. 50-54.
- Westphal, T., Füllmann, T. et Pöllmann, H. (2009). Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard - mathematical consequences of the experimental approach. *Powder Diffraction*, volume 24, numéro 3, p. 239-243.
- Whitfield, D., Skyllas-Kazaco, M., Welch, B. et McFadden, F. S. (2004). Aspects of alumina control in aluminium reduction cells. *Light Metals*, p. 249-255.

- Xiaoling, L., George, S.F. et Wills, V.A. (1994). Visualisation of alumina dissolution in cryolitic melts. *Light Metals*, p. 359-364.
- Zaitseva, J.N., Yakimov, I.S. et Kirik, S.D. (2009). Thermal transformation of quaternary compounds in NaF–CaF₂–AlF₃ system. *Journal of Solid State Chemistry*, p. 2246-2251.
- Zhang, Q., Taylor, M.P., Chen, J.J.J., Cotton, D., Groutzo, T. et Yang, X. (2013). Composition and thermal analysis of crust formed from industrial anode cover. *Light Metals*, p. 675-680.

