

[Das15], nous choisirons un temps de latence pour chaque dose de particules injectées dans le bain uniforme $\Theta_{\text{Lat}} = 1\text{s}$, indépendante du rayon. Ce temps de latence se justifie par l'effet collectif de toutes les particules d'une dose sur la température du bain environnant.

2.3 Dissolution de particules dans le bain

Dans cette section, nous nous intéressons à la modélisation de la dissolution d'une unique particule d'alumine dans un bain électrolytique. On suppose que cette particule, après avoir été injectée à température Θ_{Inj} , s'est réchauffée et se trouve à la même température Θ que le bain environnant.

La problématique de la dissolution de l'alumine dans le bain d'une cuve d'électrolyse d'aluminium est un phénomène complexe. Ce sujet a déjà fait l'objet de nombreux travaux de recherche, voir par exemple [Das15], [Kva86], [GHK75], [Sol+95].

La taille initiale des particules qui forme une dose est comprise pour la plupart entre $20\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$ [Fin+17]. Si les particules sont trop fines celle-ci deviennent suffisamment volatiles pour être soufflées loin du trou d'injection par les gaz s'en échappant. Si elles atteignent malgré tout l'électrolyte, celui-ci a du mal à les mouiller et à permettre leur dissolution. A l'inverse, des particules trop grandes sont trop longues à dissoudre et risquent de sédimenter au fond de la cuve.

Les particules d'alumine sont le résultat de l'agglomération de micro-cristaux et peuvent présenter une porosité importante, jusqu'à 75%. Cette porosité joue un rôle sur la capacité du bain à mouiller la surface de la particule et à permettre sa dissolution.

L'oxyde d'aluminium a une forte affinité avec l'eau [Pat01]. Lorsque les particules entrent en contact avec l'électrolyte en fusion, le gaz qui résulte de la désorption des molécules d'eau crée une forte agitation qui favorise la dispersion et la dissolution des particules. Par exemple, Haverkamp et al. [HWM94] ont montré que le temps de dissolution de particules d'alumine hydratées peut être jusqu'à 40% plus faible par rapport à des particules sèches. La formation d'agrégats et de radeaux est également réduite.

La dissolution de l'oxyde d'aluminium dans l'électrolyte est une réaction endothermique. La vitesse de cette réaction dépend de la chimie du bain, i.e., des concentrations respectives des différentes espèces qui le constituent et de la surchauffe du bain à proximité de la particule. Au niveau microscopique, deux mécanismes entrent en compétition au voisinage de la surface de la particule d'alumine. Il y a d'une part la réaction de dissolution elle-même qui consiste à détacher une molécule d' Al_2O_3 et à former différents complexes avec les ions AlF_6^{3-} [Hau95], [Kva86], et d'autre part le mécanisme de diffusion moléculaire qui transporte l'alumine dissoute loin de la particule. La diffusion moléculaire est essentielle pour maintenir la concentration à la surface de la particule inférieure à la concentration de saturation c_{sat} et permettre la réaction de dissolution. Clairement, si la concentration est saturée dans l'ensemble du bain, la dissolution ne peut pas avoir lieu. La réaction de dissolution étant elle-même endothermique, elle est contrôlée par la disponibilité d'énergie sous forme thermique à proximité de la particule, i.e., de la surchauffe du bain.

Dans cette section, on propose un modèle qui décrit la vitesse de dissolution d'une unique particule d'alumine dans le bain d'une cuve d'électrolyse d'aluminium, basé sur le travail de thèse de T. Hofer [Hof11].

On fait l'hypothèse que les conditions d'exploitation de la cuve d'électrolyse varient peu

au cours du temps, c'est-à-dire que la concentration des différentes espèces chimiques sont constantes au cours du temps, à l'exception de la concentration d'alumine. On suppose que la concentration d'alumine reste dans un intervalle qui permette de négliger les variations de la température du liquidus Θ_{Liq} [SSS97]. De même, on suppose des variations de températures suffisamment faible pour se permettre de négliger son influence sur la concentration de saturation de l'alumine c_{Sat} .

Enfin, on négligera la possible hydratation de l'alumine qui constitue la particule et son influence sur sa dissolution puisqu'en pratique celle-ci est généralement maintenue inférieure à 1% et que son effet est principalement d'aider à la dispersion des particules [Fin+17].

On suppose que cette particule est une sphère parfaite, non poreuse, et qu'elle est complètement mouillée par le bain, i.e., que la totalité de sa surface soit en contact avec de l'électrolyte. Dans le travail [Hof11], la vitesse de dissolution d'une particule est une fonction f qui décrit la variation de son rayon et qui dépend d'une part de son rayon actuel r , et d'autre part de la concentration locale c . Dans le présent travail, nous considérerons en plus l'influence de la température locale de l'électrolyte Θ sur sa vitesse de dissolution, c'est-à-dire que

$$\frac{dr}{dt} = f(r, c, \Theta). \quad (2.49)$$

On propose d'écrire la fonction f comme

$$f(r, c, \Theta) = -\frac{\kappa(c, \Theta)}{r}, \quad (2.50)$$

où κ est le taux de dissolution qui modélise les aspects liés à la réaction de dissolution uniquement. Le facteur $1/r$ est lié à la géométrie sphérique de la particule et à l'hypothèse que la diffusion de la concentration contrôle la dissolution, comme l'ont montré Wang et Flanagan [WF99].

On suppose que la concentration de saturation c_{Sat} est donnée, de même que la température du liquidus Θ_{Liq} . Clairement, le taux de dissolution κ doit être maximal lorsque $c = 0$, et s'annuler lorsque l'électrolyte est saturé en alumine, i.e., lorsque $c = c_{\text{Sat}}$. De même, lorsque le bain se trouve à la température du liquidus Θ_{Liq} , il n'y a pas d'énergie thermique à disposition pour la réaction de dissolution, et donc κ doit s'annuler si $\Theta = \Theta_{\text{Liq}}$. A l'inverse, κ doit être maximal lorsque $\Theta \gg \Theta_{\text{Liq}}$.

Motivé par ces dernières considérations, on propose la forme suivante pour l'expression du taux de dissolution :

$$\kappa(c, \Theta) = \begin{cases} K \frac{c_{\text{Sat}} - c}{c_{\text{Sat}}} \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta - \Theta_{\text{Liq}}}{\Theta_{\text{Crit}} - \Theta_{\text{Liq}}} \right) \right) & \text{si } \Theta \geq \Theta_{\text{Crit}} \text{ et } 0 \leq c \leq c_{\text{Sat}}, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (2.51)$$

où $K > 0$ et $\Theta_{\text{Crit}} > \Theta_{\text{Liq}}$ sont deux paramètres du modèle. Le taux de dissolution limite K est tel que

$$\lim_{\Theta \rightarrow \infty} \kappa(0, \Theta) = K. \quad (2.52)$$

Le paramètre Θ_{Crit} caractérise l'intervalle dans lequel la température a une influence sur la vitesse de dissolution. La figure 2.7 illustre la relation entre le taux de dissolution et la température dans le cas où la concentration locale $c = 0$ et le taux de dissolution limite $K = 1$.

(1) La vitesse de dissolution est définie comme c'est la variation du rayon de la particule en fonction du temps de dissolution.

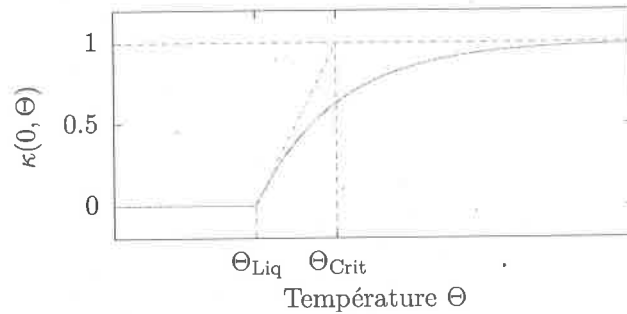


FIGURE 2.7 – Relation entre la température Θ et le taux de dissolution κ lorsque $c = 0$ et que le taux de dissolution limite $K = 1$. En vert sont les traits de construction, et donnent une interprétation du paramètre Θ_{Crit} .

La vitesse de dissolution f décrite ci-dessus forme la base qui permet la description de l'évolution d'une population constituée de particules de tailles différentes dans un bain électrolytique, et qui fait l'objet de la section suivante.

2.4 Dissolution d'une population de particules

Selon la distribution de tailles des particules d'alumine, une dose de 1kg contient typiquement entre 10^9 et 10^{12} particules. Il n'est donc pas envisageable de suivre individuellement l'évolution de chacune d'elles dans le bain. On adopte une approche statistique [Hof11] et on décrit l'ensemble des particules présentes dans le bain par l'intermédiaire d'une distribution continue. On note $n_p(t, r)$ le nombre de particules dont le rayon est compris dans l'intervalle $[r, r + dr]$ à l'instant t . On suppose que cette population n_p se dissout selon l'équation

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (f(r, c, \Theta) n_p) = 0 \quad \text{si } r > 0, t > 0, \quad (2.53)$$

$$n_p(0, r) = n_{p,0}(r) \quad \text{si } r > 0, \quad (2.54)$$

où la vitesse de dissolution f est donnée par l'expression (2.50) et $n_{p,0}$ est une distribution de particules initiale donnée.

Supposons maintenant que c et Θ sont des constantes données. Alors $\kappa(c, \Theta)$ est un réel fixé, et on omettra d'indiquer ses arguments dans la suite, lorsqu'il n'y a pas de risque d'ambiguïté. Dans ces conditions, on peut trouver une solution du système d'équations l'équation (2.53)-(2.54) sous forme analytique par la méthode des caractéristiques.

Considérons tout d'abord une particule individuelle de rayon initiale r_0 . Son rayon varie au cours du temps selon l'équation (2.49) que l'on réécrit en explicitant le membre de droite :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{\kappa}{r} \quad \text{si } t > 0, \\ r(0) = r_0.$$

A mettre dans
(2.3)

à modifier
en fonction
des données
de paragraphe

Dans le plan (t, r) on fixe un point (\bar{t}, \bar{r}) avec $\bar{t} > 0, \bar{r} > 0$, et on veut déterminer $n_p(\bar{t}, \bar{r})$ à partir de $n_{p,0}(r)$ par la méthode des caractéristiques *retrouver*.
 30 CHAPITRE 2. PARTICULES D'ALUMINE DANS UN BAIN ÉLECTROLYTIQUE

Ainsi, en notant $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$ on obtient :

$$\begin{aligned} r\dot{r} &= -\kappa, \\ \frac{1}{2} \frac{d}{dt} r^2 &= -\kappa, \\ r^2 &= -2\kappa t + r_0^2, \\ r(t) &= \sqrt{r_0^2 - 2\kappa t}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Si $\bar{t} = \frac{r_0^2}{2\kappa}$ on obtient $r(\bar{t}) = 0$. La particule de rayon r_0 sera dissoute après un temps $\bar{t} = \frac{r_0^2}{2\kappa}$.

Revenons maintenant à l'équation *(2.53) en tenant compte de (2.50)* pour la population de particule n_p . On a :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} - \frac{\kappa}{r} \frac{\partial n_p}{\partial r} + \frac{\kappa}{r^2} n_p = 0. \quad (2.56)$$

Si, dans le plan (t, r) on fixe $t = \bar{t} > 0, r = \bar{r} > 0$, l'équation de la courbe caractéristique $R_{(\bar{t}, \bar{r})}$ qui passe par (\bar{t}, \bar{r}) est donnée par

$$\frac{d}{dt} R_{(\bar{t}, \bar{r})}(t) = -\frac{\kappa}{R_{(\bar{t}, \bar{r})}(t)}.$$

Ainsi $R_{(\bar{t}, \bar{r})}(t) = \sqrt{\bar{r}^2 - 2\kappa(t - \bar{t})}$, en vertu de (2.55). Notons $N_p(t) = n_p(t, R_{(\bar{t}, \bar{r})}(t))$ la valeur de n_p sur cette caractéristique. En dérivant par rapport à t et en utilisant (2.56) on a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_p(t) &= \frac{\partial n_p}{\partial t}(t, R_{(\bar{t}, \bar{r})}(t)) + \frac{\partial}{\partial r} n_p(t, R_{(\bar{t}, \bar{r})}(t)) \frac{d}{dt} R_{(\bar{t}, \bar{r})}(t) \\ &= \frac{\partial n_p}{\partial t}(r, R_{(\bar{t}, \bar{r})}) - \frac{\kappa}{R_{(\bar{t}, \bar{r})}} \frac{\partial}{\partial r} n_p(t, R_{(\bar{t}, \bar{r})}(t)) \\ &= -\frac{\kappa}{R_{(\bar{t}, \bar{r})}^2(t)} N_p(t). \end{aligned}$$

Ainsi

$$\frac{1}{N_p(t)} \frac{d}{dt} N_p(t) = -\frac{\kappa}{R_{(\bar{t}, \bar{r})}^2(t)}$$

qui implique que

$$\frac{d}{dt} \ln(N_p(t)) = -\frac{\kappa}{(\bar{r}^2 - 2\kappa(t - \bar{t}))}.$$

En intégrant on obtient

$$\ln(N_p(t)) = \frac{1}{2} \ln(\bar{r}^2 - 2\kappa(t - \bar{t})) + D$$

et donc $N_p(t) = (\bar{r}^2 - 2\kappa(t - \bar{t}))^{1/2} \exp(D)$. Si $t = 0$, on a :

$$N_p(0) = \exp(D) \sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\bar{t}} = n_{p,0}(R_{(\bar{t}, \bar{r})}(0)) = n_{p,0}(\sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\bar{t}})$$

Ainsi $\exp(D) = \frac{n_{p,0}(\sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\bar{t}})}{\sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\bar{t}}}$ et

$$N_p(t) = \frac{n_{p,0}(\sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\bar{t}})}{\sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\bar{t}}} (\bar{r}^2 - 2\kappa(t - \bar{t}))^{1/2}.$$

Clairement $N_p(\bar{t}) = n_p(\bar{t}, \bar{r})$ et donc

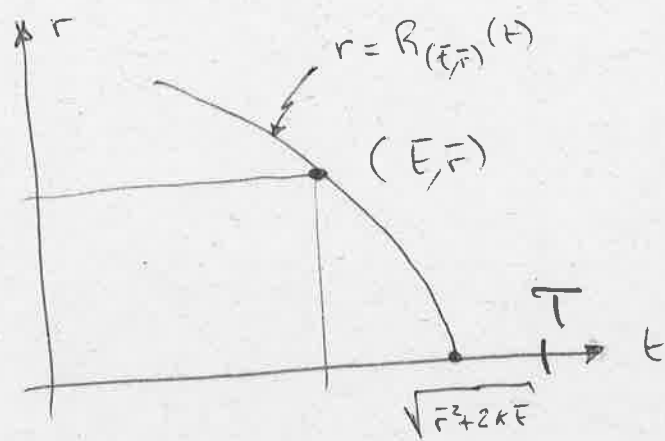
$$n_p(\bar{t}, \bar{r}) = \bar{r} \frac{n_{p,0}(\sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\bar{t}})}{\sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\bar{t}}}. \quad (2.57)$$

à mettre dans (2.3)

à modifier en fonction de ce qui précède.

$R(0)$?

$R_{(\bar{t}, \bar{r})}(0)$



Remarque 1. La solution (2.57) est exacte pour autant que le taux de dissolution κ soit constant sur l'intervalle de temps $[0, T]$. Cependant, si κ est constant sur le sous-intervalle $[\bar{t} - \Delta t, \bar{t}]$ et que la distribution de particules n_p est connue au temps $\bar{t} - \Delta t$, alors on exprime facilement n_p au temps \bar{t} en fonction de n_p au temps $\bar{t} - \Delta t$. *

En effet, supposons connu $n_p(\bar{t} - \Delta t, r) \forall r$. Nous avons ainsi

$$R_{(\bar{t}, \bar{r})}(\bar{t} - \Delta t) = \sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\Delta t}.$$

Puisque $N_p(t) = C(\bar{r}^2 - 2\kappa(t - \bar{t}))^{1/2}$, alors

$$N_p(\bar{t} - \Delta t) = C(\bar{r}^2 + 2\kappa\Delta t)^{1/2} = n_p(t - \Delta t, \sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\Delta t}).$$

Ainsi

$$C = \frac{n_p(t - \Delta t, \sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\Delta t})}{(\bar{r}^2 + 2\kappa\Delta t)^{1/2}}$$

et donc

$$N(t) = \frac{n_p(t - \Delta t, \sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\Delta t})}{(\bar{r}^2 + 2\kappa\Delta t)^{1/2}} (\bar{r}^2 - 2\kappa(t - \bar{t}))^{1/2}.$$

Puisque $N(\bar{t}) = n_p(\bar{t}, \bar{r})$, on obtient

$$n_p(\bar{t}, \bar{r}) = \bar{r} \frac{n_p(\bar{t} - \Delta t, \sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\Delta t})}{\sqrt{\bar{r}^2 + 2\kappa\Delta t}}.$$

Approximation numérique Pour discrétiser l'équation (2.53) on procède comme dans Hofer [Hof11] et on utilise une méthode de caractéristiques [PP89].

Soit $T > 0$ le temps final et soit $N \in \mathbb{N}^*$ le nombre de pas de temps. Soient $\Delta t = T/N$ et $t_n = n\Delta t$, $n = 0, 1, \dots, N$ une subdivision uniforme de $[0, T]$. De plus on suppose donnée une suite de nombres $\kappa^n \geq 0$, $n = 0, 1, \dots, N-1$. Le nombre κ^n est la valeur du taux de dissolution sur l'intervalle de temps $[t^n, t^{n+1}]$. précédemment écrite ! *

Soit $R_{\text{Max}} > 0$ et $M \in \mathbb{N}^*$ le nombre de subdivisions de l'intervalle $[0, R_{\text{Max}}]$. Soient $\Delta r = R_{\text{Max}}/M$ et $r_j = j\Delta r$ une subdivision de $[0, R_{\text{Max}}]$.

Pour que le problème soit bien posé sur le domaine $(0, R_{\text{Max}})$ et puisque la vitesse de dissolution f est négative, on considère en plus la condition limite sur le bord entrant $r = R_{\text{Max}}$:

$$n_p(t, R_{\text{Max}}) = 0, \quad \forall t \in [0, T].$$

Notons $n_{p,j}^n$ l'approximation de $n_p(t_n, r_j)$ que l'on suppose connue pour $j = 1, 2, \dots, M$. Les valeurs $n_{p,j}^{n+1}$ sont calculées de la manière suivante. On utilise κ^n comme taux de dissolution sur l'intervalle de temps $[t^n, t^{n+1}]$. Soit $R_j^n = \sqrt{r_j^2 + 2\kappa^n\Delta t}$ la position à l'instant t_n de la caractéristique passant par le point (t_{n+1}, r_j) . Soit $s_j^n \in \mathbb{N}$ l'indice tel que $r_{s_j^n}^n < R_j^n \leq r_{s_j^n+1}^n$. Alors en utilisant le résultat de la remarque 1 on pose pour $j = 1, \dots, M-1$

$$n_{p,j}^{n+1} = \begin{cases} \left(\frac{r_{s_j^n+1}^n - R_j^n}{\Delta r} n_{p,s_j^n}^n + \frac{R_j^n - r_{s_j^n}^n}{\Delta r} n_{p,s_j^n+1}^n \right) \frac{r_j}{\sqrt{r_j^2 + 2\kappa^n\Delta t}}, & \text{si } s_j^n < M, \\ 0, & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2.58)$$

Pour obtenir une approximation de $n_p(t_n, R_j^n)$ on interpole linéairement les valeurs de $n_{p,s_j^n}^n$ et $n_{p,s_j^n+1}^n$. Ainsi en utilisant

2.5. CHUTE DE PARTICULES DANS LE BAIN

Validation numérique On propose maintenant de valider l'implémentation du schéma numérique (2.58) en étudiant la convergence de l'erreur entre une solution exacte et son approximation numérique.

On fixe $R_{\text{Max}} = 100\mu\text{m}$, $T = 5\text{s}$ et le taux de dissolution $\kappa^n = 0.5 \times 10^{-9}$ pour tout n tel que $0 \leq n \leq N - 1$. On choisit la distribution de particules initiale

$$n_{p,0}(r) = \exp \left(1 - \frac{1}{1 - \frac{16}{R_{\text{Max}}^2} \left(r - \frac{R_{\text{Max}}^2}{2} \right)} \right). \quad (2.59)$$

Alors la solution exact $n_p(t, r)$ est donnée par l'expression (2.57). On note e_{n_p} l'erreur $L^2(0, R_{\text{Max}})$ entre la solution exacte et l'interpolant de Lagrange de l'approximation $n_{p,j}^N$ sur la subdivision $\{r_j\}_{j=0}^M$. La figure 2.8 illustre la solution et l'approximation numérique à différents instants. La figure 2.9 présente l'erreur e_{n_p} pour $\Delta r = 1/32, 1/64, 1/128, 1/256, 1/512, 1/1024, 1/2048$ et $1/4096$. On a choisit $\Delta t = Q(\Delta r)$ de sorte que $\tau = 2.92 \times 10^{-2}$ lorsque $\Delta r = 1/32$. L'erreur est comparée à une droite de pente 1. On conclut que l'erreur de l'approximation numérique est un $O(\Delta r)$. $\Delta t \propto \Delta r$ avec $\alpha = -$

La section suivante tient lieu de conclusion ce chapitre, et discute de la sédimentation des particules d'alumine dans le bain sous l'action de la force de gravité.

2.5 Chute de particules dans le bain

Refaire une vraie conclusion ! ?

$$2.92 \cdot 10^{-2} = \alpha \cdot \frac{1}{32}$$

$$\Rightarrow \alpha = 32 \times 2.92 \times 10^{-2} = 0.91$$

doit être la
page 33

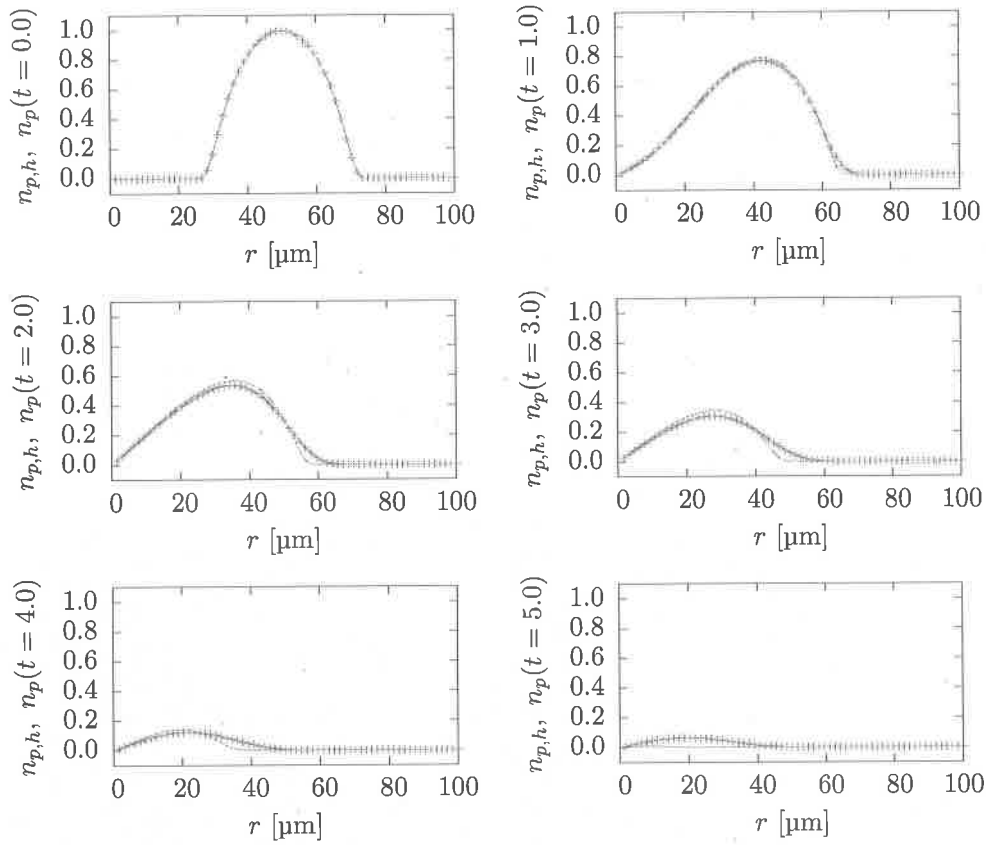


FIGURE 2.8 – Solution exacte n_p et approximation numérique avec $\Delta r = 1/64$, $\Delta t = 1.46 \times 10^{-2}$ à différents temps. La condition initiale est donnée par (2.59.). En vert : solution exacte. En violet : approximation numérique.

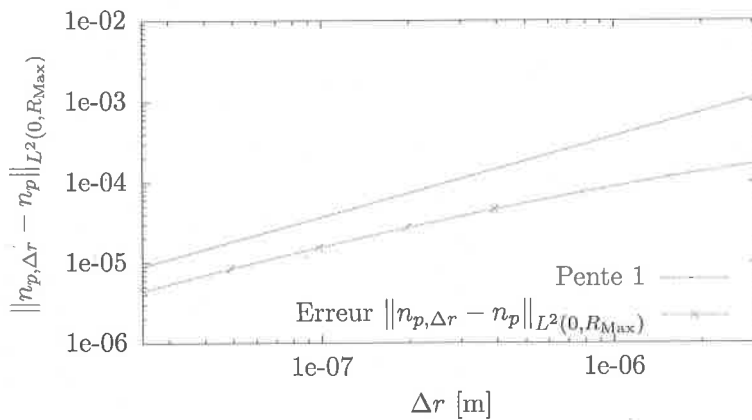


FIGURE 2.9 – Convergence de l'erreur $L^2(0, R_{Max})$ entre $n_p(T, \cdot)$ et l'interpolant de Lagrange des approximations $n_{p,j}^N$ aux noeuds r_j . Le pas de temps est choisi tel que $\Delta t = O(\Delta r)$.

$\propto \Delta r$

*