

[Das15], on choisira, dans la suite, 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 un effet collectif de toutes les particules d'une dose sur la température du bain environnant.

2.3 Dissolution de particules dans le bain

{sec-particle-dissolution}

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

On donne ci-dessous un aperçu de la complexité du phénomène de dissolution des particules d'alumine dans le bain électrolytique. C'est un sujet qui 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 $100\mu\text{m}$. Ces particules sont seulement approximativement sphériques. Elles 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. De même, si les particules sont suffisamment fines celle-ci deviennent volatiles et sont facilement soufflées loin du trou d'injection par les gaz s'en échappant. Si ces particules fines atteignent malgré tout l'électrolyte, celui-ci a du mal à les mouiller et à permettre leur dissolution. À l'inverse, des particules trop grandes sont trop longues à dissoudre et risquent de sédimenter au fond de la cuve.

L'alumine a une forte affinité avec l'eau [Pat01]. Lorsque les particules entrent en contact avec le l'électrolyte en fusion, le gaz qui résulte de la désorption des molécule 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 dissolution de l'oxyde d'aluminium 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 constitue, et de la surchauffe du bain à proximité et de la particule. La température du liquidus Θ_{Liq} , dont dépend la surchauffe, est elle-même fonction de la concentration d'alumine dissoute et des autres espèces chimiques. La concentration de saturation de l'alumine c_{Sat} dépend aussi de la température de l'électrolyte.

Finalement, l'écoulement des fluide à proximité de la surface de la particule peut influencer sa dissolution. Au niveau microscopique, deux mécanismes entrent en compétition au niveau 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 décrive la vitesse de dissolution d'une particule 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 particules d'alumine sont des sphères parfaites et non poreuses. On négligera la possible hydratation de l'alumine qui les constituent et son effet sur leur dissolution. Dans le travail de T. Hofer [Hof11], la vitesse de dissolution d'une particule est une fonction 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 ce 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

$$\frac{dr}{dt} = f(r, c, \Theta). \quad (\text{eq:radius-edo}) \quad (2.49)$$

On fait l'hypothèse que la dissolution des particules est contrôlée par la diffusion de la concentration dans l'électrolyte et que la concentration de saturation c_{Sat} est indépendante de la température Θ de l'électrolyte.

En suivant le travail de T. Hofer [Hof11], on propose d'écrire la fonction f comme

$$f(r, c, \Theta) = -\frac{\kappa(c, \Theta)}{r}, \quad (\text{eq:dissolution-velocity}) \quad (2.50)$$

où κ est le taux de dissolution. Le facteur $1/r$ est lié à l'hypothèse que la diffusion de la concentration contrôle la dissolution, comme l'ont montré Wang et Flanagan [WF99].

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 $\Theta = \Theta_{\text{Liq}}$. À 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 :

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

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

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

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 $K = 1$.

La vitesse de dissolution f décrite ci-dessus constitue la base qui permet la description de l'évolution d'une population de particules dans un bain électrolytique 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 1.0×10^9 et 1.0×10^{12} particules. Il n'est donc pas envisageable de suivre individuellement l'évolution de chacune d'elles dans le bain. En suivant le travail de T.

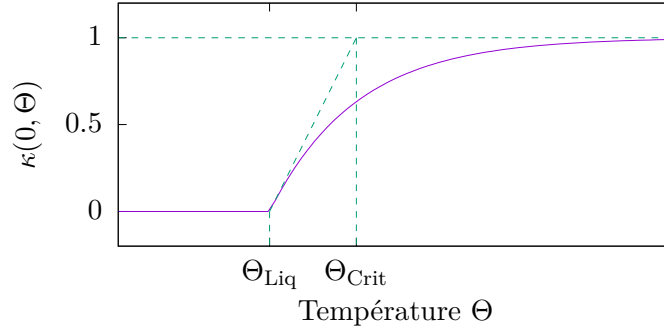


FIGURE 2.7 – Relation entre la température Θ et le taux de dissolution κ lorsque $c = 0$ et que le taux de dissolution limite $K = 1$. En vert sont les traits de construction, et donnent une interprétation du paramètre Θ_{Crit} .



Hofer [Hof11] on adopte une approche statistique et on décrit l'ensemble des particules dans le bain par l'intermédiaire d'une distribution continue. On note $n_p(t, r)$ dr le nombre de particules dont le rayon est compris dans l'intervalle $[r, r + dr]$ à l'instant t . En suivant le travail de T. Hofer [Hof11], on suppose que cette population n_p se dissout selon l'équation

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

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

{eq:population-pde}

(2.53)

{eq:population-rc}

(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 :

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

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



$$r\dot{r} = -\kappa,$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} r^2 = -\kappa,$$

$$r^2 = -2\kappa t + r_0^2,$$

$$r(t) = \sqrt{r_0^2 - 2\kappa t}.$$

{eq:particle-exact}

(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 pour la population de particule n_p . On a :

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

{eq:population-pde-2}

(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 :

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

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

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

{eq:population-exact-solution}
{rem:population-exact-sol}



Remarque 1. Supposons connu $n_p(\bar{t} - \Delta t, r)$. 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

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

Ainsi

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

et donc

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

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

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



Dans cette partie nous avons présenté le modèle décrit l'évolution d'une distribution de particules qui se dissout dans un bain électrolytique selon la fonction (2.50). On a montré que l'évolution de la population n_p s'exprime sous forme exacte, donnée par (2.57), pour autant que la concentration c et la température Θ sont maintenue constante.

Nous utiliserons le résultat de la remarque 1 lors de la discussion de la discrétisation du modèle de transport et dissolution complet dans le chapitre 3.

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

{sec:particle-fall}