

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN INGÉNIERIE

PAR
SÁNDOR PONCSÁK

**FORMATION ET ÉVOLUTION DES BULLES DE GAZ
AU-DESSOUS DE L'ANODE DANS UNE
CUVE D'ÉLECTROLYSE D'ALUMINIUM**

SEPTEMBRE 2000



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

Directeur de thèse : László I. KISS
Co-directeur : Rung Tien BUI

Soutenu le 30 janvier 2001

Membres du Jury

M.	Michel BOUCHARD	Professeur à l'UQAC	Président
MM.	László I. KISS	Professeur à l'UQAC	
	Rung Tien BUI	Professeur à l'UQAC	
	André CHARETTE	Professeur à l'UQAC	
	Michel V. ROMERIO	Professeur à l'École Polytechnique à Lausanne, (Suisse)	
M.	Jean François MOREAU	Doyen des études de cycles supérieurs et de la recherche à l'UQAC	

RÉSUMÉ

Au cours de l'histoire de son développement de plus d'un siècle, la technologie de production d'aluminium a atteint une certaine maturité. Toutefois une amélioration supplémentaire nécessite la compréhension des phénomènes, qui sont restées souvent cachées aux chercheurs, soit parce qu'ils sont inaccessibles pour l'observation directe, soit parce que leur modélisation nécessiterait des moyens informatiques puissants. Un de ces phénomènes est la formation et l'évolution d'une couche gazeuse dans la cuve, au-dessous de l'anode. L'ensemble des bulles augmente la résistance ohmique de la cuve. Le caractère dynamique et périodique de leur formation cause en même temps une fluctuation du voltage. Des bulles entraînent également un mouvement circulaire dans le bain. Les changements drastiques dans la morphologie des trois phases (gazeuse, liquide, solide) provoquent l'effet anodique dans la cuve.

L'observation et la modélisation de cette couche gazeuse constituaient le sujet de ce travail de doctorat, qui était réalisé au sein du Groupe de Recherche en Ingénierie des Procédés et Systèmes. Un modèle mathématique à deux parties a été développé. La première décrit l'apparition et la croissance d'une bulle individuelle, alors que la deuxième simule l'évolution de la structure de l'ensemble des bulles. Les deux parties sont couplées : les résultats obtenus en sortie de la première partie servent de données d'entrée à la deuxième. Dans le cas de la formation d'une bulle individuelle, plusieurs hypothèses de l'emménagement et de transport de gaz ont été étudiées.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier, en tout premier lieu, mon directeur de recherche, monsieur László István Kiss, professeur à l'Université du Québec à Chicoutimi pour la réussite de cette entreprise. Il a initié ce projet et il a partagé généreusement ses connaissances dans ce domaine de recherche, tout au long de la réalisation de cette thèse. Il a apporté son appui en me guidant dans les diverses étapes de ce travail. Je le remercie également pour sa disponibilité, ses encouragements et sa patience.

Mes remerciements particuliers vont également à mon codirecteur de recherche, monsieur Rung Tien Bui, directeur de la Chaire CRSNG-ALCAN en Ingénierie des Procédés. Il m'a aidé, supporté et conseillé dans cette longue démarche. Je le remercie pour ses encouragements, des même que pour son attitudes positives et du support financier indispensable à l'accomplissement des travaux.

J'exprime ma profonde gratitude à tous les membres du GRIPS, pour leur accueil chaleureux et leur support moral qu'ils m'ont réservé tout au long de mon séjour parmi eux. Je remercie particulièrement Patrice Paquette, technicien du GRIPS et Marc Rinfret, professionnel de recherche, pour leur contribution considérable à mon travail.

J'exprime mes vifs remerciements et toute ma reconnaissance à monsieur János Horváth, ingénieur de Kaiser Engineers de Budapest. Lors de nos rencontres, il m'a fourni généreusement des articles variés et partagé avec moi ses connaissances et ses expériences reconnues dans le domaine de la production de l'aluminium. Il m'a assuré également la possibilité d'effectuer un stage au sein de sa compagnie.

Un merci aussi chaleureux est adressé à messieurs Paul Desclaux, Jean-Paul Huni et Vinko Potocnik, chercheurs au Centre de recherche d'Alcan, experts reconnus du même domaine. Ils m'ont fourni des informations précieuses ainsi qu'un document de vidéo sur le procédé Hall-Héroult. Ils ont également participé à la réalisation d'un de nos articles sur le comportement global de la couche gazeuse sous l'anode de la cuve.

Je ne pourrais oublier le Ministère de l'Éducation du Québec pour m'avoir octroyé une bourse d'excellence, ni les contributions financières de la Chaire CRSNG-ALCAN et de la Fondation de l'UQAC.

J'exprime mes remerciements sincères aux secrétaires de Département de sciences appliquées et à tout le personnel des services de l'Université du Québec à Chicoutimi, pour m'avoir aidé dans la poursuite de mes travaux. Je voudrais exprimer également mon appréciation pour le support moral des membres de ma famille et de tous mes amis.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES SYMBOLES	viii
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES TABLEAUX	xxii
INTRODUCTION	23
CHAPITRE I: LE PROCÉDÉ HALL--HÉROULT	26
1.1 Généralités	26
1.2 La composition du bain	28
1.3 La réaction anodique	31
1.4 La porosité de l'anode	37
1.5 L'influence de la couche gazeuse sur le voltage de la cuve	40
1.6 L'effet anodique	45
1.6.1 Généralités	45
1.6.2 L'effet de la présence d'un film de gaz continu sous l'anode	48
1.6.3 Hypothèses sur la cause de l'effet anodique	51
CHAPITRE II: LA FORMATION DES BULLES	57
2.1 Généralités	57
2.2 La génération de gaz	58
2.3 La germination des bulles de gaz	59
2.3.1 Germination homogène et hétérogène	59
2.3.2 Sites actifs	60
2.2.3 Le comportement des sites de formation et l'interaction entre eux	63
2.4 La condition d'initiation de la croissance aux sites actifs	68
2.5 La croissance	69
2.6 Le détachement	76
2.6.1 La force de la tension superficielle	78
2.6.2 La force d'inertie du liquide	82

2.6.3 La force de traînée du liquide	83
2.6.4 La poussée d'Archimède	84
2.6.5 L'influence des bulles en montée	85
2.6.6 La force de pression du contact et la force hydrodynamique	85
2.7 L'interaction entre les bulles, comportement de la couche gazeuse sous une anode	85
CHAPITRE III: MÉTHODOLOGIE DE LA MODÉLISATION	88
3.1 Généralités	88
3.2 Modèles mathématiques de la formation des bulles individuelles	88
3.2.1 Génération des gaz anodiques	88
3.2.2 Mécanisme du transport des gaz anodiques et conditions aux limites du modèle	89
3.2.3 Étude paramétrique du détachement d'une bulle individuelle	91
3.2.4 Modèle mathématique d'une bulle formée sous une surpression constante	96
3.2.5 Modèle mathématique de la diffusion et de la convection du gaz dans le bain	97
3.2.6 Analyse de la diffusivité de CO ₂ dans l'anode	99
3.2.7 Modèle mathématique de la diffusion des gaz anodiques dans l'anode	102
3.2.8 Modèle de l'adsorption / désorption de gaz par l'anode	106
3.3 Simulation de la couche gazeuse	108
3.3.1 Module de calcul de la vitesse variable de la couche gazeuse	115
3.4 Expérimentation	119
3.4.1 Modèle expérimental	119
3.4.2 Module de calcul de la réfraction de la lumière par les bulles	123
CHAPITRE IV: RÉSULTATS	127
4.1 Étude paramétrique de la taille de détachement d'une bulle individuelle	127
4.2 Modèle mathématique de l'évolution d'une bulle individuelle	130
4.2.1 Bulles formées par l'injection de gaz dans le liquide	

à une pression constante	130
4.2.2 Modèle mathématique de la diffusion et de la convection du gaz dans le bain	134
4.2.3 Modèle mathématique de la diffusion de gaz anodiques dans l'anode	137
4.3 Simulation de la couche gazeuse	146
4.4 Expérimentation	154
4.5 Réfraction de la lumière par les bulles	156
CONCLUSION	163
TRAVAUX FUTURS SUGGÉRÉS	164
BIBLIOGRAPHIE	165
APPENDICE A : TENSION SUPERFICIELLE	175
APPENDICE B : TECHNIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES LIQUIDES POUR LA VISUALISATION DES SITES DE GERMINATION LORS DE L'ÉBULLITION	179
APPENDICE C : MÉCANISME D'ADSORPTION ET DE DÉSORPTION DE GAZ SUR UNE SURFACE SOLIDE	182
APPENDICE D : ANALYSE DE LA DIFFUSIVITÉ DES GAS DANS UN BLOC DE SOLIDE POREUX	185
APPENDICE E : MODULE DE CALCUL DE LA DIFFUSION DE GAZ ANODIQUE DANS LE BLOC DE CARBONE	193
APPENDICE F : VOLUME D'UN DISQUE ARRONDI	199
APPENDICE G : MODULE DE CALCUL DE RÉFRACTION DE LA LUMIÈRE PAR UNE BULLE	201
APPENDICE H : MODÈLE MATHÉMATIQUE DE L'ÉVOLUTION D'UNE BULLE INDIVIDUELLE À UNE PRESSION CONSTANTE	206
APPENDICE I : DISTRIBUTION ESTIMÉE DE LA CONCENTRATION DANS L'ANODE DURANT LA PÉRIODE DE LA CROISSANCE D'UNE BULLE INDIVIDUELLE	215

LISTE DES SYMBOLES

Symboles latins

a	petit axe d'une ellipse	m
A	surface	m ²
A	concentration molaire de l'espèce "A"	mol m ⁻³
A _⊥	aire de section perpendiculaire au mouvement de la bulle	m ²
A _b	surface de la bulle	m ²
ACD	distance entre l'anode et la cathode dans la cuve	m
b	grand axe d'une ellipse	m
C (C ₀)	concentration (initiale)	mol m ⁻³
C _d	coefficient de traînée, adimensionnel	
C _{b,l}	concentration de CO ₂ dans la phase liquide, près de la surface des bulles	mol m ⁻³
C _{∞,l}	concentration moyenne de CO ₂ dans la masse du liquide	mol m ⁻³
C _b	concentration molaire de gaz dans la bulle	mol m ⁻³
C _{sat}	concentration de saturation	mol m ⁻³
C _w	concentration molaire de gaz à la surface de l'anode	mol m ⁻³
c _i	chaleur massique	J kg ⁻¹ K ⁻¹
d	diamètre d'un capillaire	m
d _b	épaisseur de la couche gazeuse	m
d _e	hauteur des bulles attachées à la surface anodique	m
D	coefficient de diffusion de masse	m ² s ⁻¹
D _{CO₂,c}	coefficient de diffusion de CO ₂ dans le carbone	m ² s ⁻¹
E	énergie libre	J
f	coefficient de friction de l'écoulement d'un fluide dans un tuyau, adimensionnel	
f	facteur de masse couplée, adimensionnel	
f	taux de couverture de la surface, adimensionnel	

$f(R_{\text{orifice}})$	fonctions de densité de probabilité du rayon d'orifice, adimensionnel	
$f(\beta)$	fonctions de densité de probabilité de l'angle de cône, représentant un pore, adimensionnel	
F	constante de Faraday	Cb mol^{-1}
F_{\downarrow}	composant vertical d'une force	N
F_b	poussée d'Archimède	N
F_i	force d'inertie du liquide	N
F_{l-l}	force de friction entre la couche gazeuse et le bain	N
F_{l-s}	force de friction entre la couche gazeuse et l'anode	N
F_t	force de traînée	N
F_{visc}	force visqueuse	N
F_{vort}	force de dissipation visqueuse dans les vortex	N
$F_{\sigma}, F_{\sigma,x}, F_{\sigma,y}$	force de tension superficielle	N
g	accélération gravitationnel	m s^{-2}
h	longueur d'une tige, hauteur d'un disque arrondi	m m
$h_{l,g}, h_{s,g}, h_{s,l}$	coefficient de transfert de masse entre les différentes phases	m s^{-1}
H	hauteur d'un pore	m
H, h, x	tailles caractéristiques d'une bulle de gaz	m
H_l	enthalpie de l'évaporation	J kg^{-1}
i	densité de courant	A m^{-2}
I	profondeur d'immersion de l'anode dans le bain	m
J_m	débit molaire de gaz	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_a, k_d	constante de la vitesse de l'adsorption et de désorption	m s^{-1}
K	constante d'équilibre de réaction chimique, constante d'équilibre de l'adsorption et de désorption	(variable) $\text{m}^{-3} \text{mol}^{-1}$
l	longueur nominale d'un tuyau capillaire	m
l_{eff}	longueur effective d'un tuyau capillaire	m
L	longueur caractéristique, taille de l'anode dans la direction de l'écoulement	m m

m	masse	kg
m_{normal}	pente de la droite du normal de l'interphase	radian
m_{tan}	pente de la droite du tangent de l'interphase	radian
m_{total}	masse totale	kg
n	nombre molaire	mol
n_1, n_2	indice de réfraction des milieux "1" et "2", adimensionnel	
N	nombre des tuyaux capillaires, adimensionnel	
N_{actif}	nombre des sites actifs de la formation des bulles, adimensionnel	
N_t	nombre total des pores, adimensionnel	
p	pression	Pa
p_g, p_b	pression de la phase gazeuse	Pa
p_h	pression hydrostatique de colonne de liquide	Pa
P	périmètre	m
Q	charge électrique	Cb
\dot{Q}	débit volumique	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Q_H	génération de chaleur per volume	$\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$
r	distance dans la direction radial	m
	rayon de la partie externe, ronde d'un disque arrondi	m
R_1, R_2	rayons de courbure d'une surface dans un point donné	m
$R (R_0)$	rayon d'une bulle (initial)	m
R_c	rayon d'un cylindre interne	m
$R_c, (R_{c,\text{max}})$	rayon de contact (maximal)	m
R_e	résistivité de l'électrolyte	ohm m
$Re, (Re_b)$	nombre de Reynolds (de la bulle), adimensionnel	
R_g	constant universelle des gaz	$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R_l	rayon de largeur de la bulle,	m
	rayon de largeur d'un disque arrondi	m
R_p	rayon du pore	m
$R_{p,\text{min}}$	limite inférieure du rayon de l'orifice des pores actifs	m
$R_{p,\text{max}}$	limite supérieure du rayon de l'orifice des pores actifs	m

R_{Ω}	résistance électrique	ohm
t	temps	s
t'	temps variable de l'intégral	s
$T (T_0)$	température absolue (initiale)	K
T_{eb}	température d'ébullition	K
x	variable temporaire, adimensionnel	
x, y	coordonnées cartésiennes	m
x_0, y_0	cordonnée d'un point sur le périmètre d'une ellipse	m
u	vitesse de l'écoulement de fluide	$m s^{-1}$
v	vitesse de déplacement d'une bulle de gaz	$m s^{-1}$
v_a, v_d	vitesse de l'adsorption et de désorption	$mol m^{-3} s^{-1}$
V	volume,	m^3
	volume spécifique des bulles de gaz sur l'anode,	$m^3 m^{-2}$
V_b	volume d'une bulle de gaz	m^3
V_c	volume d'un cylindre	m^3
V_e	volume de la partie externe d'un disque arrondi	m^3
V_m	volume molaire de gaz	$m^3 mol^{-1}$
V_{mas}	volume massique de gaz	$m^3 kg^{-1}$
V_{Σ}, V_T	volume total	m^3
w	travail	J
W	taille de l'anode dans la direction perpendiculaire à l'écoulement	m
z	nombre de charge, adimensionnel	

Symboles grecs

α	angle d'inclinaison de la semelle anodique par rapport à la direction horizontale, diffusivité thermique	radian $m^2 s^{-1}$
α_1	angle incident de la lumière	radians
α_2	angle de réfraction de la lumière	radian
β	demi-angle au sommet du cône représente un pore, constante de croissance d'une bulle, adimensionnel	radian
$\delta, \delta_2, \delta_3, \delta_4$	épaisseur d'une couche	m
Δp	surpression à l'intérieur d'une bulle	Pa
Δp_{const}	surpression constante à l'intérieur d'une bulle	Pa
ΔR_{Ω}	résistance ohmique de la couche gazeuse	ohm
ΔT_{sur}	surchauffe du liquide	K
ΔT_{paroi}	surchauffe de la paroi	K
ε	paramètre adimensionnel de constant de croissance, porosité	
ϕ	angle polaire de système coordonné cylindrique	radian
γ	la pente de l'interligne entre la couche gazeuse latérale et le vortex du bain dans le voisinage	radian
η, η_l	viscosité du liquide	Pa s
η_a	survoltage anodique	V
φ	paramètre adimensionnel de constant de croissance	
ϑ	inclinaison de l'axe de la bulle par rapport au normale de surface solide, fraction libre de la surface solide, adimensionnel	radian
V_{fg}	changement du volume lors de l'évaporation	$m^3 kg^{-1}$
θ_{av}	angle d'avancement d'une bulle inclinée	radian
θ_c	angle de contact d'une bulle	radian
θ_d	angle de contact dynamique d'une bulle	radian

θ_r	angle de recul d'une bulle inclinée	radian
Θ	fraction volumique des bulles dans la couche gazeuse	
ρ_g, ρ_v	densité du gaz ou vapeur	kg m^{-3}
ρ_l	densité du liquide	kg m^{-3}
$\sigma, \sigma_{g,l}, \sigma_{s,l}, \sigma_{s,g}$	tension superficielle	J m^{-2}
ω	fréquence de détachement des bulles	s^{-1}
ζ	facteur d'irrégularité, adimensionnel	
	longueur variable	m

Indices

0	initial
a	adsorption
av	avancement
A, B	phases "A" et "B"
b	bulle
c	contact
C	carbone
const	constant
d	dynamique désorption
g	phase gazeuse
h	hydrostatique
i	inerte
l	latent, liquide, largeur
max	maximum
min	minimum
normal	direction normal

p	pore
r	recul
sat	saturation
sur	surchauffe
t	t ^{ième} instant
T	total
tan	tangentiel
visc	visqueuse
vort	vortex
x, y	direction x, y
∞	intérieur de la phase liquide

Exposants

0	valeur ambiante
---	-----------------

Liste de nombres adimensionnels

Ja	nombre de Jacob	$Ja = \frac{\rho_l \cdot c_l \cdot \Delta T_{sur}}{\rho_v \cdot H_l}$
Sh	nombre de Sherwood	$Sh = \frac{h_{l,g} \cdot L}{D}$
Sc	nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\nu}{D}$

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I: PROCÉDÉ HALL-HÉROULT

- Figure 1.1:** Schéma de la cuve d'électrolyse d'aluminium. 26
- Figure 1.2:** Structure des anions complexes de $Al_2OF_6^{2-}$ et de $Al_2O_2F_4^{2-}$. 31
- Figure 1.3:** Schéma des réactions anodiques. 32
- Figure 1.4:** Variation du pourcentage molaire de CO dans les gaz anodiques avec la densité de courant appliquée, mesurée par Thonstad [15]. 35
- Figure 1.5:** Scénario possible de la formation de CO_2 durant l'électrolyse proposé par Dewing [4]. 36
- Figure 1.6:** Intermédiaires possibles durant la formation de CO_2 par l'électrolyse proposé par Thonstad [15]. 37
- Figure 1.7:** Distribution du rayon des pores dans l'anode précuite, déterminée par Øye [20]. 38
- Figure 1.8:** Fluctuations du voltage d'une cuve d'électrolyse d'aluminium, mesurées par Wang et Tabereaux [26], diamètre de l'anode est 15.2cm, densité de courant est $0.28Acm^{-2}$. 41
- Figure 1.9:** Variation de la fréquence et de l'amplitude du voltage d'une cuve d'électrolyse d'aluminium et du volume des bulles en fonction de la densité de courant anodique au début (cas "a, b") et après une longue période (cas "c, d") de l'électrolyse, mesurée par Wang et Tabereaux [26]. 44
- Figure 1.10:** Changement de la composition des gaz anodiques durant l'effet anodique. 46
- Figure 1.11:** Zone de valeur de la densité de courant limite pour initialiser l'effet anodique en fonction de la concentration d'alumine – mesurée par Thonstad et al. [35]. 47
- Figure 1.12:** Cycle de variation du courant en fonction du voltage dans une cuve d'électrolyse d'aluminium mesuré par Zhu and Sadoway [40], le taux de changement du voltage est $100mVs^{-1}$. 52

Figure 1.13: Variation du voltage de la cuve d'électrolyse d'aluminium lors de l'initialisation de l'effet anodique pour différents ampérages – mesuré par Zhu and Sadoway [40]. 53

Figure 1.14: Changement de la mouillabilité de l'anode lors du changement des pôles dans une cuve d'électrolyse – observé par Utigard et al. [37,42]. 55

CHAPITRE II: LA FORMATION DES BULLES

Figure 2.1: Régions des sites actifs et inactifs dépendant de la caractéristique du pore donné, théorie de Singh et al. [50] et de Yang et al. [51]. 61

Figure 2.2: Variation de la température dans une plaque de chauffage durant l'évolution d'une bulle par ébullition, filmée par Kenning et Yan [56]. 66

Figure 2.3: Interaction entre six sites de formation voisins (A-G) représentée par la variation de température durant l'ébullition dans le cas des trois différents flux de chaleurs appliqués, observée par Kenning et Yan [56]. 67

Figure 2.4: Croissance et effondrement d'une bulle de gaz. 69

Figure 2.5: Théorie de micro-couche. 73

Figure 2.6: Variation du coefficient de croissance en fonction des paramètres adimensionnels ϕ et ϵ , mesurée par Scriven [32]. 74

Figure 2.7: L'angle de contact d'équilibre d'une bulle située au-dessous d'une anode et l'angle d'avancement et de recul d'une bulle inclinée. 78

Figure 2.8a: Modèle simplifié d'une bulle attachée à la semelle anodique 80

Figure 2.8b: Montage de Winterton [65] pour mesurer la valeur de l'angle de contact d'avancement et de recul au moment du détachement. 80

Figure 2.9: Vue inférieure de la couche gazeuse située au-dessous d'une anode. 86

CHAPITRE III: MÉTHODOLOGIE DE LA MODÉLISATION

Figure 3.1: Approximation de la forme d'une bulle avec une ellipse. 93

Figure 3.2: Variation de l'angle de contact de la cryolite fondue sur un bloc de carbone avec la concentration d'alumine – publiée par différents chercheurs [18]. 93

<u>Figure 3.3:</u> Variation de l'angle de contact de la cryolite fondue sur un bloc de carbone avec la concentration d'alumine avant et après l'effet anodique – publiée par Zhemtsuzhina [18].	94
<u>Figure 3.4:</u> Croissance d'une bulle sous pression constante.	96
<u>Figure 3.5:</u> Diffusion de gaz à travers l'électrolyte.	97
<u>Figure 3.6:</u> Diffusion de gaz dans une anode poreuse.	99
<u>Figure 3.7:</u> Modèle physique simplifié du carbone poreux.	100
<u>Figure 3.8:</u> Modèle mathématique de l'absorption et de désorption des gaz sur la surface anodique.	103
<u>Figure 3.9:</u> Exemples de la forme en équilibre d'une bulle sessile avec un angle de contact de 70° , calculé par Hartland et Hartley [76].	105
<u>Figure 3.10:</u> Distribution des sites de formation de bulle et des volumes élémentaires, utilisés dans le modèle de l'adsorption.	107
<u>Figure 3.11a:</u> Distribution triangulaire (gauche) et distribution carrée et aléatoire (droit) des sites de formation. Dans le deuxième cas, on trouve quatre sites dans chacune des cellules.	110
<u>Figure 3.11b:</u> Déplacement des bulles avec écoulement de Couette	112
<u>Figure 3.12:</u> Variation de la pente de l'interligne entre la partie latérale de la couche gazeuse et le vortex du bain dans les canaux latéraux, déterminée par l'analyse des images du modèle aqueux de Denedde [45] pour deux différentes profondeurs de l'immersion de l'anode.	117
<u>Figure 3.13:</u> Échappement et élévation des bulles dans les canaux latéraux.	119
<u>Figures 3.14:</u> Le schéma du modèle expérimental de l'électrolyse.	121
<u>Figures 3.15:</u> Formes des blocs de l'anode, utilisés lors de l'expérimentation	122
<u>Figures 3.16:</u> Schéma de la réfraction et de la réflexion de la lumière par une interface.	125

CHAPITRE IV: RÉSULTATS

- Figure 4.1:** Variation du diamètre horizontal (dimension dans la direction parallèle à la semelle anodique) d'une bulle individuelle, au moment du détachement, en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement du bain pour différents déformations de l'angle de contact, durant le fonctionnement normal de la cuve. 127
- Figure 4.2:** Variation de la hauteur (dimension dans la direction perpendiculaire à la semelle anodique) d'une bulle individuelle, au moment du détachement, en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement du bain pour différents déformations de l'angle de contact, durant le fonctionnement normal de la cuve. 128
- Figure 4.3:** Variation du diamètre horizontal (dimension dans la direction parallèle à la semelle anodique) d'une bulle individuelle, au moment du détachement, en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement du bain pour différents déformations de l'angle de contact, durant l'effet anodique. 128
- Figure 4.4:** Variation de la hauteur (dimension dans la direction perpendiculaire à la semelle anodique) d'une bulle individuelle, au moment du détachement, en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement du bain pour différents déformations de l'angle de contact, durant l'effet anodique. 129
- Figure 4.5:** Courbes de collapse d'une bulle pour différents rayons initiales. 130
- Figure 4.6:** Courbes du taux de collapse d'une bulle pour différents rayons initiaux. 131
- Figure 4.7:** Courbes de croissance d'une bulle pour différents rayons initiaux. 132
- Figure 4.8:** Courbes de taux de croissance d'une bulle pour différents rayons initiaux. 133
- Figure 4.9:** Courbes de taux de croissance d'une bulle dans le cas des différents rayons initiaux, échelle logarithmique du temps. 134
- Figure 4.10:** Courbes de croissance d'une bulle dans le cas des différentes vitesses initiales, la croissance est contrôlée par la diffusion de gaz dans le bain. 135
- Figure 4.11:** Courbe de croissance d'une bulle contrôlée par la convection de gaz dans le bain vers la bulle, taille initiale de la bulle de gaz est $5\mu\text{m}$. 136
- Figure 4.12:** Un exemple de la distribution de concentration molaire (mol/m^3) de CO_2 dans l'anode, le long de la surface inférieure du segment choisi pour l'analyse. 137

- Figure 4.13:** Une exemple de distribution de la concentration molaire (mol/m^3) de CO_2 dans tout la profondeur de l'anode 138
- Figure 4.14:** Fluctuation de la concentration molaire de CO_2 au centre et à l'extrémité de la surface du volume élémentaire de l'anode à étudier. La légende indique le temps passé en secondes après l'apparition d'une bulle donnée. 138
- Figure 4.15:** Fluctuation de la concentration molaire de CO_2 autour de sa valeur moyenne au centre de la surface du volume élémentaire de l'anode à étudier. La légende montre le temps passé en secondes, après l'apparition d'une bulle donnée. 139
- Figure 4.16:** Fluctuation de la concentration molaire de CO_2 autour de sa valeur moyenne à l'extrémité de la surface du volume élémentaire de l'anode à étudier, légende montre le temps passé en secondes, après l'apparition d'une bulle donnée. 139
- Figure 4.17a:** Exemple de la variation de la concentration molaire de gaz au différent points de la surface anodique durant la période transitoire: 1) à l'extrémité de la zone d'influence, 2) au centre de la zone d'influence, 3) à une distance de la largeur maximal d'une bulle par rapport au centre. 140
- Figure 4.17b :** Variation de la concentration molaire de gaz dans l'anode lors de cycles de croissance 141
- Figure 4.18:** Évolution du volume d'une bulle individuelle en croissance, calculée pour différents rayons initiaux de bulle ($D_{0,1}=5 \cdot 10^{-6} \text{m}$, $D_{0,2}=10^{-4} \text{m}$) avec le modèle de diffusion de gaz dans l'anode poreuse. 142
- Figure 4.19:** Évolution du volume d'une bulle individuelle lors de sa croissance, calculée pour différents coefficients de transfert de masse entre l'anode et la bulle avec le modèle de diffusion de gaz dans l'anode poreuse; $h_1=400 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, $h_2=200 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, $h_3=50 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. 143
- Figure 4.20:** Courbes adimensionnelle de l'évolution du volume d'une bulle individuelle en croissance, calculée pour une anode non poreuse (référence) et avec le modèle de la diffusion de gaz dans l'anode poreuse pour différents coefficients de transfert de masse entre l'anode et la bulle; $h_1=400 \text{m} \text{s}^{-1}$, $h_2=200 \text{m} \text{s}^{-1}$, $h_3=50 \text{m} \text{s}^{-1}$. 144
- Figure 4.21:** Évolution des dimensions caractéristiques d'une bulle individuelle lors de sa croissance, calculée avec le modèle de diffusion de gaz dans l'anode poreuse; $h_1=200 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, $D_0=5 \cdot 10^{-6} \text{m}$, D_c est le diamètre de contact, D est la largeur, h est la hauteur de la bulle. 145

- Figure 4.22:** Vue inférieure de la couche des bulles, (a) image prise par Dervedde [45] sur un modèle physique à l'eau, de l'échelle industrielle, (b), (c), (d) patrons simulés. 146
- Figure 4.23:** Courbes de fluctuation du voltage de la cuve d'électrolyse d'aluminium, mesurées par Wang et Tabereaux [32], (a) dans une cellule laboratoire, diamètre de l'anode est 15.2cm courant est 0.28 Acm⁻², (b) dans une cuve industrielle. 147
- Figure 4.24:** Fluctuation du taux de couverture, calculée selon le scénario A, pour des différents géométries. 149
- Figure 4.25:** Fluctuation du taux de couverture, calculée selon le scénario B, pour différentes géométries. 151
- Figure 4.26:** Comparaison de la fluctuation du taux de couverture de l'anode avec la variation de la vitesse de l'écoulement du bain, calculées par la simulation. 152
- Figure 4.27:** Images prises sur le modèle physique de l'électrolyse de la solution de sulfate de cuivre; a) semelle anodique avant l'électrolyse, b) dégradation de l'anode au moment de l'initiation de l'électrolyse, c) apparition de petites bulles au début de l'électrolyse, d) couche gazeuse sous l'anode. 154
- Figure 4.28:** Structure de la surface de l'anode en graphite avant (gauche) et après (droite) l'électrolyse. 155
- Figure 4.29:** Structure de la surface de l'anode précurtée, utilisé dans l'industrie, avant (gauche) et après (droite) l'électrolyse. 155
- Figure 4.30:** Réfraction et réflexion des rayons de lumière par une bulle sphérique. 156
- Figure 4.31:** Réfraction et réflexion des rayons de lumière par une bulle ellipsoïde. 157
- Figure 4.32:** Réfraction et réflexion des rayons de lumière par une bulle en forme d'une ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Hérault). 157
- Figure 4.33:** Réfraction et réflexion des rayons de lumière par une bulle en forme d'une ellipse aplatie, tronquée. 157
- Figure 4.34:** Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle sphérique. 158

- Figure 4.35:** Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle elliptique. 159
- Figure 4.36:** Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle en forme d'une ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Hérault). 159
- Figure 4.37:** Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle en forme d'une ellipse aplatie. 160
- Figure 4.38:** Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation coïncidant avec l'axe de symétrie de la bulle d'ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Hérault). 160
- Figure 4.39:** Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle d'ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Hérault). 161
- Figure 4.40:** Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé derrière une bulle d'ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Hérault) à une distance de 5mm de l'axe de symétrie. 161
- Figure 4.41:** Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé derrière une bulle d'ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Hérault) à une distance de 30mm de l'axe de symétrie. 162

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1: PROCÉDÉ HALL-HÉROULT

<u>Tableau 1.1:</u> Additifs du procédé de l'électrolyse de l'aluminium et leurs influences.	30
<u>Tableau 1.2:</u> Variation de la valeur moyenne du taux de couverture en fonction de la densité de courant et de la concentration d'alumine, mesurée par Richards dans une cuve de laboratoire à 1010°C [10].	42
<u>Tableau 1.3:</u> Modèles pour estimer la résistance de la couche gazeuse [28].	43
<u>Tableau 1.4:</u> Variation de la densité de courant critique avec différents paramètres, mesurée par Qiu et al. [38].	47

CHAPITRE II: LA FORMATION DES BULLES

CHAPITRE III: MÉTHODOLOGIE DE LA MODÉLISATION

<u>Tableau 3.1:</u> Polynômes approximatifs décrivant la taille d'une bulle individuelle.	95
<u>Tableau 3.2:</u> Paramètres considérés et leurs limites étudiées dans l'analyse de la perméabilité du carbone.	102
<u>Tableau 3.3:</u> Variation de la pente de l'interligne entre la partie latérale de la couche gazeuse et le vortex du bain dans les canaux latéraux, déterminée par l'analyse des images du modèle aqueux de Dervedde [45], pour deux différentes profondeurs de l'immersion de l'anode.	116
<u>Tableau 3.4:</u> Propriétés physiques de l'eau et de la cryolite fondue.	120

CHAPITRE 4: RÉSULTATS

INTRODUCTION

La modélisation de la formation des bulles de gaz dans la cuve d'électrolyse d'aluminium est un des projets en cours de réalisation au sein du Groupe de Recherche en Ingénierie des Procédés et Systèmes (GRIPS) à l'Université du Québec à Chicoutimi en collaboration avec le Centre de recherche d'Alcan à Arvida. Ce groupe travaille depuis une vingtaine d'années sur les différents aspects scientifiques du domaine de la production d'alumine et d'aluminium. Le support financier de la recherche était assuré par le second mandat de la Chaire industrielle sur l'ingénierie des procédés (CRSNG-Alcan-UQAC).

De l'automne 1996 à l'automne 2000, une bourse d'excellence du Ministère de l'Éducation du Québec m'a permis de participer à ce travail dans le cadre de recherche doctorale, sous la direction des professeurs László István Kiss et Rung Tien Bui.

Le comportement de la couche gazeuse qui se forme dans la cuve d'électrolyse d'aluminium a été étudié depuis des décennies. Plusieurs aspects du sujet ont été déjà explicités. Cependant - selon notre connaissance - aucune description quantitative des détails de ce phénomène complexe et stochastique n'a encore été publiée. En effet, l'évolution des bulles dans les cuves industrielles est inaccessible à l'observation directe, ce qui rend difficile le développement de modèles mathématiques.

Notre objectif était donc une meilleure compréhension des détails de la formation des bulles de gaz au niveau de l'anode et la modélisation mathématique de toutes les étapes du phénomène, c'est à dire la germination, la loi de la croissance, les conditions de détachement, le mouvement sous la semelle anodique et l'échappement vers les canaux

latéraux de la cuve. Le modèle mathématique a été divisé en deux parties : la modélisation de la génération d'une bulle individuelle et la simulation de la variation de structure de l'ensemble des bulles.

Il nous a apparu clairement dès le début, que l'avancement de ce projet nécessitera de l'expérimentation physique. Toutefois, à cause d'un budget limité, seulement des expériences moins coûteuses ont été réalisées. Nous avons concentré nos efforts à la modélisation mathématique. En cours de réalisation, on a rencontré des questions controversées ainsi que des problèmes imprévus lors de la planification du projet. C'est ainsi que le plan de travail initial a dû être sensiblement modifié et de nouveaux éléments ajoutés.

La thèse est constituée de trois parties principales : la revue bibliographique, la présentation de la méthodologie des modélisations mathématique et physique, ainsi que les démonstrations et l'analyse des résultats. La revue bibliographique est séparée en deux chapitres. Le premier présente des phénomènes importants, ayant lieu dans la cuve d'électrolyse d'aluminium et relié à la formation des bulles. Le deuxième résume la recherche effectuée sur la génération et le comportement des bulles dans d'autres phénomènes, comme la cavitation, l'ébullition ou l'électrolyse à l'eau. Pour que l'étendue de la thèse puisse garder une structure claire et que la compréhension du texte soit plus abordable, dans la partie principale seulement les points essentiels de la méthodologie et les résultats les plus importants et caractéristiques sont présentés. Pour certains phénomènes reliés indirectement à la formation des bulles, la présentation des détails des modules de calcul ainsi qu'une grande partie des résultats se retrouvent dans les appendices.

En dernier lieu, une compréhension bienveillante du lecteur est sollicitée quant à la qualité linguistique du texte. N'ayant pas le français comme langue maternelle, sa maîtrise est encore loin d'être parfaite pour l'auteur.

CHAPITRE I

LE PROCÉDÉ HALL-HÉROULT

1.1 Généralités

Depuis plus d'un siècle on produit l'aluminium par la méthode Hall-Héroult dont le principe n'a pas changé depuis sa découverte. Ce procédé consiste à dissoudre l'alumine dans la cryolite fondue, et à la décomposer par électrolyse pour obtenir l'aluminium. Tout ce processus a lieu à l'intérieur d'une cuve d'électrolyse (figure 1.1).

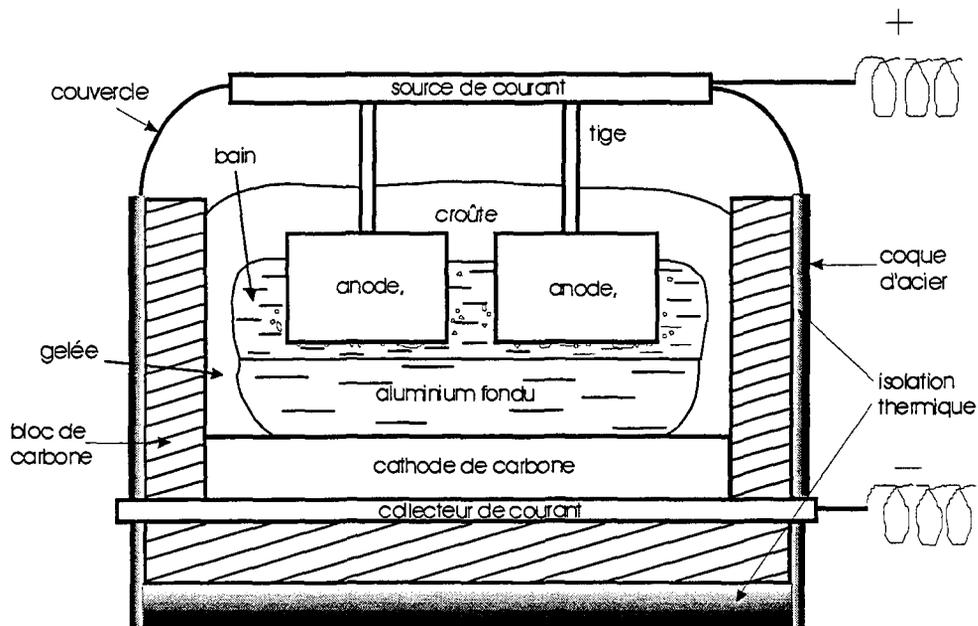


Figure 1.1 – Schéma de la cuve d'électrolyse d'aluminium

L'aluminium métallique est produit en état liquide au niveau de la cathode par la réduction des composés chimiques contenant de l'aluminium. Comme sa densité est plus grande que celle du bain, il s'accumule au fond de la cuve où il est siphonné en général une fois par jour. Cependant des bulles de gaz sont générées simultanément au niveau de

l'anode de carbone. Durant le fonctionnement normal de la cuve, ces bulles sont constituées en majorité de CO_2 et d'un peu de CO . Le problème de la mesure continue de la teneur d'alumine du bain n'est pas résolu, ainsi son contrôle reste difficile. Lorsque la concentration d'alumine diminue au-dessous d'une certaine valeur limite, le mécanisme des réactions électrochimiques change. Le gaz dont la composition est modifiée se colle à l'anode, créant un film continu et stable. Ce phénomène conduit la cuve à l'effet anodique, qui est extrêmement nuisible pour plusieurs raisons. Ce sujet sera discuté plus en détail à la section 1.6.

La présence et la dynamique des bulles ont une influence importante sur la conduite de la cuve :

- le détachement et le mouvement des bulles provoquent une circulation du liquide dans le bain. Cette circulation favorise la dispersion et la dissolution d'alumine et elle augmente le transfert de chaleur dans la cuve, assurant une meilleure distribution de la température. Elle affecte également la forme de la gelée et malheureusement elle provoque une déformation de l'interface entre le bain et le métal. Cette dernière favorise le retour de l'aluminium dans le bain où il peut être réoxydé par les gaz anodiques.
- la présence des bulles augmente la résistance du bain et le dynamisme de leur formation périodique cause une fluctuation du voltage. Comme la semelle de l'anode est partiellement couverte par les bulles, la densité locale du courant augmente dans la section réduite de la surface de l'anode, qui reste en contact avec le bain.

- le changement de la composition du gaz - dû à l'épuisement des composés chimiques et des ions complexes contenant de l'oxygène - peut conduire la cuve à l'effet anodique.

L'anode est constituée de grains de coke liés par une matrice de brai. Durant l'électrolyse, elle est consommée par les réactions électrochimiques. Cette perte est compensée soit par l'ajout régulier de pâte d'anode (technologie Soderberg), soit par le changement des blocs à tous les 15-20 jours d'utilisation (anode pré-cuite). Un bloc d'anthracite calciné sert de cathode. Il faut en même temps mentionner, que durant l'électrolyse, dans la réalité la réaction cathodique a lieu au niveau de l'interface entre le bain et le métal liquide. La distance entre l'anode et la cathode n'est que d'environ 4-5cm, ce qui est le résultat d'un compromis. D'un côté, plus cette distance est petite, plus la résistance ohmique du bain diminue. Par contre une diminution supplémentaire augmenterait l'agitation de la surface entre le bain et le métal, favorisant le retour de l'aluminium dans le bain, et sa réoxydation. Dans une cuve, les anodes sont connectées en parallèle, et les cuves sont connectées en série.

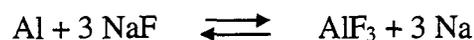
L'alumine est ajoutée régulièrement au bain avec un point d'alimentation (point feeder) selon un programme prédéfini. Une couche protectrice du bain solide (gelée) couvre les parois latérales, pour empêcher leur contact avec le bain corrosif, et ainsi prolonger la durée de vie de la cuve.

1.2 La composition du bain

Le composant majeur du bain est la cryolite (Na_3AlF_6), qui est un mélange eutectique de NaF et AlF_3 (c'est le seul composé chimique accessible en grande quantité, qui est

capable de dissoudre l'alumine et ainsi assurer un milieu liquide pour l'électrolyse de l'aluminium). Dans les cuves modernes, le rapport molaire de NaF/AlF₃ a été diminué de 3 à 2.0-2.5 pour plusieurs raisons [1] :

- un éloignement du rapport NaF/AlF₃ par rapport à la cryolite eutectique diminue le point de fusion du bain, ainsi la cuve peut fonctionner à une température plus basse,
- il y a un équilibre dans le bain entre l'aluminium et l'ion de sodium :



un surplus de AlF₃ peut réduire la perte d'aluminium et la concentration de sodium métallique [2,3]. Cette dernière détruit le bloc de cathode et affecte la qualité de l'aluminium [1,2,3,4].

Le sodium entre régulièrement dans le système, sous forme de Na₂O, comme impureté de l'alumine. Sa perte avec les vapeurs émises a diminué considérablement depuis l'utilisation de l'épuration sèche des gaz anodiques et des blocs de carbone plus durables. Alors, pour compenser l'accumulation du sodium et ainsi maintenir le rapport NaF/AlF₃ à une valeur constante, il faut ajouter AlF₃ régulièrement au système. En effet, une cuve moderne est "un producteur de bain" [2].

L'alumine est la matière primaire de la production de l'aluminium. Elle est ajoutée régulièrement avec un point d'alimentation (point feeder) selon un programme prédéfini. Avant d'être introduite dans le bain, elle est préchauffée dans une colonne d'épuration sèche de gaz, où elle absorbe en même temps des gaz de fluorure émis par la cuve. La récupération de ces gaz est avantageuse du point de vue économique, et elle diminue en

même temps l'émission nuisible des cuves. L'alumine est utilisée également comme un couvercle isolant des cuves, en vue de diminuer la perte de chaleur.

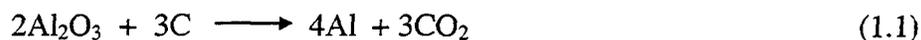
Le rôle des autres additifs et leur concentration typique dans le bain sont présentés au tableau 1.1 [1,5,6]. Tous les additifs réduisent le point de fusion du bain, mais malheureusement la plupart d'entre eux (sauf le KF) réduisent également la solubilité de l'alumine. Dans les cuves modernes, on n'utilise plus le fluorure de lithium, parce que depuis l'avènement de l'épuration sèche des gaz, les désavantages de son application ont surpassé les avantages.

Tableau 1.1 – Additifs du procédé de l'électrolyse de l'aluminium et leurs influences

Substance	Concentration de masse (%)	Influences	
		Avantageux	Désavantageux
CaF ₂	2-5	diminue la température de fusion du bain, aide la flottaison et ainsi la combustion des particules de coke dans le bain	augmente la densité et la résistance ohmique du bain, diminue la solubilité d'alumine
MgF ₂	0.1-6	diminue la température de fusion du bain, aide la flottaison et ainsi la combustion des particules de coke dans le bain	augmente la densité, la résistance ohmique et la tension superficielle du bain, et la pression de sa vapeur, diminuent la solubilité d'alumine
LiF (Li ₂ CO ₃)	0-8	augmente la conductivité, diminue la densité, la température de fusion du bain et la pression de la vapeur	détérioré la qualité de l'aluminium, prix coûteux, diminue la solubilité d'alumine
KF	0-2	diminue la température de fusion du bain, n'affecte pas la solubilité d'alumine	–

1.3 La réaction anodique

La réaction nette de la cuve est simple :



Par contre dans la réalité le mécanisme de la réaction anodique est très complexe et controversé. Il y a un grand nombre de composés chimiques, d'ions et de substance complexes présents dans le bain, ainsi que de nombreuses réactions et équilibres. A l'état liquide, la cryolite (Na_3AlF_6) se dissocie complètement en ions sodium (Na^+) et en ions de AlF_6^{3-} , AlF_5^{2-} , AlF_4^- , F^- . Il y a un consensus parmi les chercheurs, que ces anions forment des ions complexes avec l'alumine, qui servent ensuite à fournir l'oxygène pour l'électrolyse [2,3,4,7,8]. Dans ces ions complexes, il y a un "pont d'oxygène" entre deux atomes d'aluminium (Figure 1.2/a) [1,3]. Si la teneur d'alumine est élevée dans le bain, certains de ces ions comportent probablement un deuxième "pont d'oxygène" entre les mêmes atomes d'aluminium (Figure 1.2/b) [1,3]. Le nombre des atomes de fluor dans ces complexes est controversé [2,3,4,7,8].

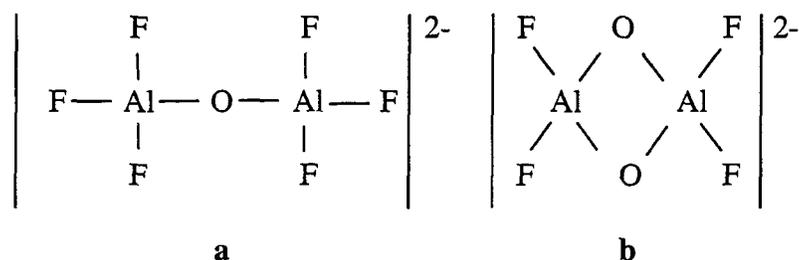


Figure 1.2 – Structure des anions complexes de $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ et de $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$

La vapeur du bain consiste principalement en NaAlF_4 qui se transforme en $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ et en AlF_3 lors de son refroidissement [1,4,5,7]. Elle comprend aussi un peu de HF [4], qui provient de la réaction de l'humidité d'alumine avec AlF_3 [4]. En présence de

l'aluminium liquide, on peut aussi observer un peu de sodium métallique, et AlF_3 . Pourtant la composition de la vapeur du bain n'a aucune importance dans le cas des cuves industrielles, parce que leur pression partielle est négligeable par rapport à la pression des gaz formés par la réaction anodique [1,5].

Le scénario, le plus généralement accepté de la chaîne des réactions chimiques et électrochimiques au niveau de l'anode est présentée à la figure 1.3 [1,3,8].

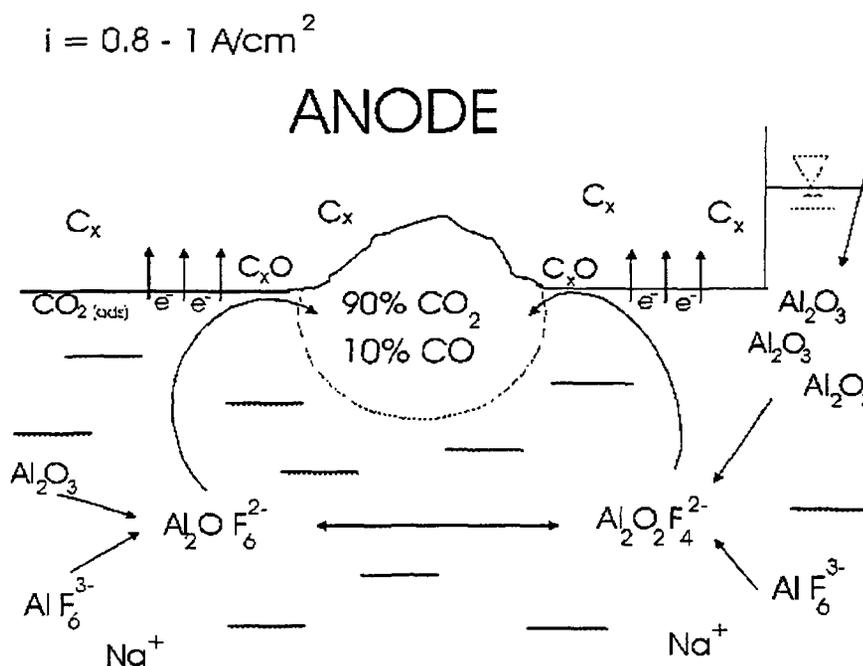


Figure 1.3 - Schéma des réactions anodiques

Le côté droit de la figure 1.3 montre un mécanisme possible de la réaction dominante, lorsque la teneur d'alumine est élevée dans le bain [1,8] :



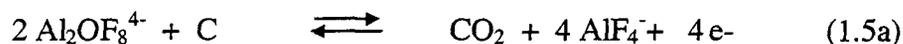
Les résultats de nouvelles recherches montrent que durant la décharge de $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, probablement seulement un atome d'oxygène est enlevé, parce que l'enlèvement du deuxième nécessiterait beaucoup plus d'énergie [3] :



Dans ce cas Al_2OF_4 , qui est le produit de cette réaction, assure un équilibre entre $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ et $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$:



Le côté gauche de la figure 1.3 montre le mécanisme primordial possible lorsque la teneur d'alumine est faible dans la cuve. Comme l'alumine est la seule source d'oxygène du bain, dû à son épuisement, la présence d'ions complexes ne comporte qu'un seul atome d'oxygène devient dominante dans le bain. [1,8].



Cette hypothèse peut donner une explication, pourquoi le survoltage anodique augmente avec la diminution de la concentration d'alumine dans le bain. Cependant il reste à expliquer pourquoi le survoltage anodique (0.4-0.6V) est beaucoup plus important que le survoltage cathodique (0.06-0.1V) [1,8,9,10], même si le bain est abondant en alumine. Probablement il est le résultat d'une barrière énergétique considérable de la réaction électrochimique due à l'énergie importante nécessaire pour rompre des liaisons chimiques entre les atomes de carbone dans l'anode [9]. Par conséquent la vitesse de la réaction anodique est faible.

Dans les conditions des cuves industrielles modernes (densité de courant $i \approx 0.8 - 1 \text{Acm}^{-2}$), la teneur de CO_2 du gaz anodique dépasse 90%. Cependant le produit

principal (99%) de la combustion purement chimique d'un morceau de carbone à haute température est le CO (équilibre de Boudouard) [3,4,11,12,13,14,15]. Si une densité de courant élevée est appliquée lors de l'électrolyse, une grande partie de CO se forme seulement dans les réactions secondaires [4,11,12,14,15] : durant la réoxydation de l'aluminium avec le CO₂ (équation 1.6) et avec la réduction de CO₂ par la mousse de carbone (équation 1.7) :



Le carbone dans l'équation 1.7 représente la mousse de carbone flottant dans le bain, qui se forme par la dégradation de l'anode due à la réactivité différente des grains de coke et du brai [1,16]. Thonstad [15] a démontré par ses expériences, que plus une anode a tendance à se dégrader, plus la concentration de CO est grande dans les gaz anodiques. Ce fait peut expliquer pourquoi les cuves fonctionnant avec des anodes Soderberg génèrent plus de CO que les cuves aux anodes précurées [11,12]. En effet, une anode Soderberg n'est pas seulement plus réactive, mais aussi elle se dégrade plus. Thonstad a prouvé expérimentalement, que le dioxyde de carbone étant dans la bulle ne peut pas entrer en réaction avec l'anode elle-même si la densité de courant est élevée [15]. La raison de ce fait est controversée.

Certains supposent, que la répulsion entre l'anode et le gaz empêche cette réaction [cité dans 15], mais l'explication de Thonstad nous semble plus adéquate. A une certaine densité de courant, la surface de l'anode devient complètement occupée par les différents complexes de C-O, formés au cours de la réaction électrochimique.

Ainsi il n'y a plus de place libre pour la réaction de Boudouard. Il faut noter en même temps qu'en diminuant la densité du courant, la teneur de CO augmente et devient dominante au-dessous d'environ $i = 0.1 Acm^{-2}$ [11,13,14,15] (figure 1.4)

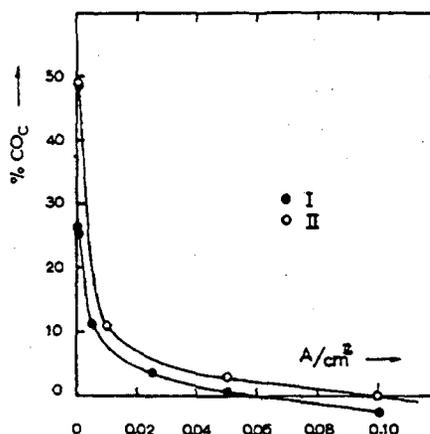


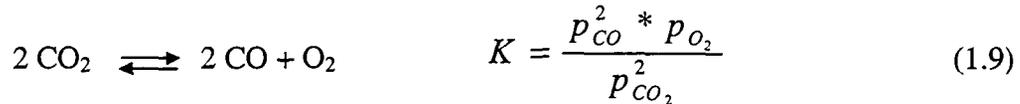
Figure 1.4 – Variation du pourcentage molaire de CO dans les gaz anodiques avec la densité de courant appliquée, mesurée par Thonstad [15]

La valeur négative de la concentration dans la figure 1.4 n'a aucun sens physique. Selon Thonstad, il s'agit tout simplement d'un déficit de gaz, dû à la réduction de CO par l'aluminium au niveau de la couche gazeuse dans le bain :



Les étapes de la formation de CO_2 ne sont pas connues en détail. Certains supposent [11,14,16] qu'il y a une décharge directe des ions oxygénés sur le carbone, celui-ci se comportant comme un matériau inerte, l'oxygène se libérant. La formation de CO_2 et de CO avec la combustion du carbone constituerait un processus secondaire, purement chimique. L'oxygène diffuse vers les sites actifs soit dans les pores du bloc anodique, soit dans le réseau cristallin [16]. Dans ce cas, la différence entre la tension de décomposition (2.1V) et la tension réelle (1.6-1.8V) s'expliquerait par une diminution de la pression

partielle de O_2 au moment où il se lie au carbone (Drossbach et al.) [cité dans 14]. La vitesse de combustion du bloc de carbone est très faible, l'équilibre de Boudouard ne peut avoir lieu qu'avec une poudre de carbone disséminée dans le bain. En même temps il existe un autre équilibre :



"p" indique ici la pression partielle des différents gaz. Il est évident qu'en appliquant une densité de courant élevée, l'oxygène sera accumulé (le taux de production d'oxygène est grand alors que la vitesse de l'oxydation du carbone est basse [1,3,14]). Par conséquent le produit principal est le CO_2 .

Si on considère que l'oxygène n'a jamais été identifié dans les gaz anodiques sortant des cuves durant leur fonctionnement normal, l'explication de Mashovetz ([cité dans 14]), Dewing [4] et Thonstad [15] est probablement plus proche de la réalité. Selon leur théorie il y a une seule étape pour la réaction électrochimique, l'oxygène n'apparaît même pas comme intermédiaire. La première étape est la formation du groupe carbonyle sur la surface de l'anode, l'atome de carbone restant lié au réseau du coke ou du brai (premier pas de la figure 1.5).

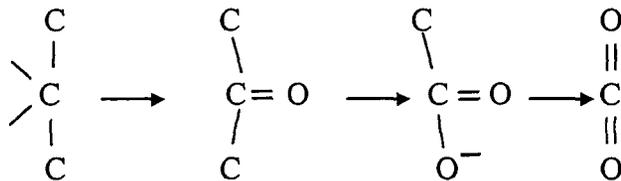


Figure 1.5 – Scénario possible de la formation de CO_2 durant l'électrolyse proposé par Dewing [4]

Le taux maximal de la "libération" de CO sous les conditions des cuves industrielles correspond à la formation du gaz avec une densité de courant de $2-20\text{mAcm}^{-2}$. Puisque dans la réalité une valeur beaucoup plus élevée (d'environ 1Acm^{-2}) est appliquée, il est inévitable qu'un deuxième atome d'oxygène soit déchargé au même atome de carbone (figure 1.5) et qu'ainsi le CO_2 soit le produit principal.

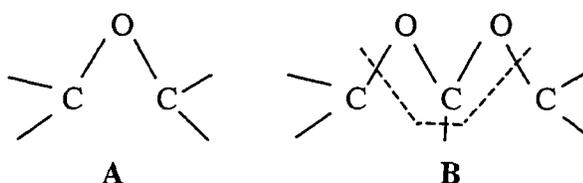


Figure 1.6 – Intermédiaires possibles durant la formation de CO_2 par l'électrolyse, proposés par Thonstad [15]

Thonstad suppose la formation des groupes formés sur la surface de l'anode, tel que présentés à la figure 1.6. Le groupe "A" doit être beaucoup plus stable que le groupe "B", ainsi la formation de CO est peu probable.

1.4 La porosité de l'anode

Les anodes d'une cuve industrielle de l'électrolyse d'aluminium sont constituées de grains de coke, liés par une matrice de brai. Ces anodes sont inhomogènes et poreuses. De plus, leur porosité augmente au cours de l'électrolyse [16], parce que le brai est plus réactif que les grains de coke. Il en résulte que, le brai est consommé autour du coke et ce dernier tombe ensuite dans le bain. La porosité de l'anode (distribution de la taille des pores, leur connectivité, et leur distribution dans l'anode) influence largement la formation des bulles ainsi que la perméabilité de l'anode :

- grâce aux pores, la surface accessible aux différents gaz est au moins 5 ordres de grandeur plus élevée que la surface spécifique nominale de l'anode [2]
- une anode poreuse et perméable peut participer au transport et au stockage du gaz anodique,
- des bulles se forment plus probablement dans les pores microscopiques qu'à l'intérieur du bain,
- l'observation de la variation de la structure anodique peut aider à une meilleure compréhension du mécanisme de la germination des bulles,
- la présence des pores peut influencer l'angle de contact de la bulle (une dénivellation pointue sur la surface peut empêcher la détente de la bulle, même si celle-ci n'est que de quelques microns [17].)
- une porosité élevée de l'anode favorise l'initialisation de l'effet anodique [18]

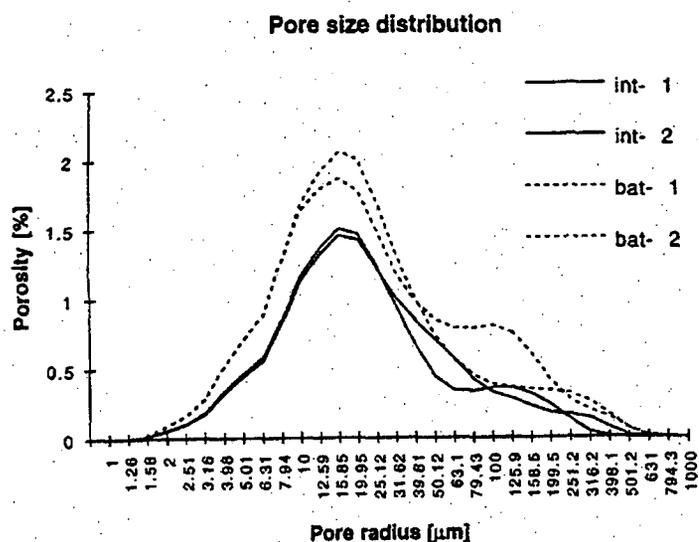


Figure 1.7 – Distribution du rayon des pores dans l'anode précuite, déterminée par Øye [20]

La porosité peut être mesurée avec la méthode du porosimétrie au mercure ou de l'analyse d'images [19,20]). Øye et al. ont examiné la porosité de différentes anodes précuites (voire figure 1.7, [19]).

L'indice 1 dans la légende de la figure 1.7 indique un échantillon avant la cuisson, alors que l'indice 2 indique un échantillon précuit. Les abréviations "int" et "bat" indiquent les instruments avec lesquels le coke et le brai ont été mélangés durant la préparation de l'anode ("intensive mixer" et "batch mixer" respectivement).

L'anode peut emmagasiner du gaz dans ses pores, qui occupent 15-20% du volume total [21,22]. La diffusion de CO₂ dans le matériel de l'anode a été examinée par Golovina [23]. Elle propose une équation empirique, qui donne la valeur approximative du coefficient de diffusion de CO₂ dans le carbone, en unité cm²/s, en fonction de la température :

$$D = 2.2 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T}{293.15} \right)^{1.34} \quad (1.10)$$

Cette équation donne une valeur d'environ 1.5·10⁻² cm²/s à la température de la cuve d'électrolyse d'aluminium (~1233K).

Le changement de la structure des pores a été examiné par plusieurs chercheurs [16]. Ils ont trouvé que l'irrégularité de la surface est beaucoup plus considérable dans le cas de l'application d'une densité de courant plus modérée. Un polissage de l'anode effectué pendant l'effet anodique a été également observé [14,16]. Il est probable que des pics sur la surface servent comme points de départ des arcs électriques, se consommant eux-mêmes. La turbulence dans le bain favorise également le polissage de la semelle. Les chercheurs

ont aussi découvert qu'une couche mince (épaisseur maximale 15mm) proche de la semelle de l'anode devient plus fragile et plus poreuse, que le reste du bloc de l'anode. Cette couche est plus épaisse, directement après l'effet anodique et par la suite elle s'amincit lorsque l'anode est consommée. Elle peut se former soit dû à la surchauffe du système, ou à cause de l'attaque du gaz.

S. Zuca et al. [22] ont constaté que la croissance du volume total des pores plus grands que $7.5\mu\text{m}$ augmente la teneur de CO dans le gaz anodique et elle favorise également l'initialisation de l'effet anodique. Cependant, des pores plus petits n'ont aucune influence.

1.5 L'influence de la couche gazeuse sur le voltage de la cuve

Les bulles de gaz sont électriquement isolantes. Ainsi la dynamique de la couche gazeuse (épaisseur de 4-5mm) située sous l'anode cause des fluctuations du voltage de la cuve. En effet, la résistance de la couche gazeuse (et ainsi le voltage) varie avec le taux de couverture de l'anode par les bulles, le changement se fait de façon monotone, mais non-linéaire. Dans le cas d'une anode industrielle, plusieurs bulles se forment simultanément. Elles représentent un volume de $0.15\text{-}0.5\text{cm}^3/\text{cm}^2$ sous l'anode [9,24]. Après leur détachement, elles se déplacent vers les extrémités de l'anode et elles peuvent se coalescer.

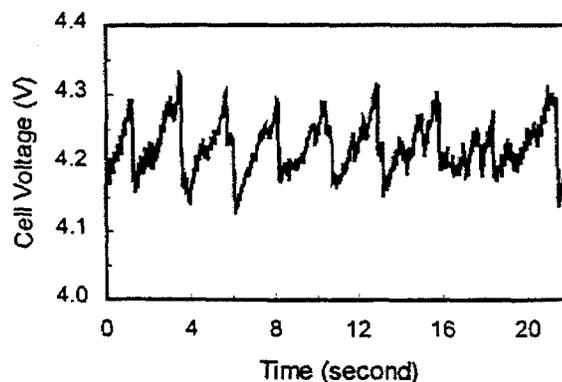


Figure 1.8 – Fluctuations du voltage d’une cuve d’électrolyse d’aluminium, mesurées par Wang et Tabereaux [26], diamètre de l’anode est 15.2cm, densité de courant est 0.28Acm^{-2}

Plusieurs bulles fusionnées forment ensemble des grandes nappes de gaz (volume entre $100\text{-}1000\text{cm}^3$, [10]) dont la séparation de la semelle anodique cause une chute du voltage de la cuve (figure 1.8). La croissance du voltage correspond à la croissance des bulles. Des pics secondaires sont superposés sur la courbe de voltage. Ils sont probablement causés par les coalescences [25] et par l’échappement régulier des petites bulles. Alors la fréquence des fluctuations du voltage correspond au rythme de l’échappement des nappes de gaz [1,24,25].

L’amplitude des fluctuations varie autour de $0.05\text{-}0.2\text{V}$ [1,9,10], dépendant des conditions d’opération de la cuve. Elle augmente avec la densité de courant et diminue avec la température ainsi qu’avec la concentration d’alumine dans le bain. En effet, une augmentation de la température ou de la concentration d’alumine diminue la tension superficielle du liquide, (appendice A). Dans ce cas, le bain mouille mieux la surface anodique, ce qui réduit la taille des bulles.

Tableau 1.2 – Variation de la valeur moyenne du taux de couverture en fonction de la densité de courant et de la concentration d'alumine, mesurée par Richards dans une cuve de laboratoire à 1010°C [10]

Concentration d'alumine [% de mass]	Densité de courant apparente [Acm^{-2}]				
	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
0.4	36	48	62	76	88
2	28	45	52	69	83
4	21	40	53	67	81
9	-	-	32	52	72

Le taux de couverture instantané varie généralement entre 30 et 80% avec une valeur moyenne de 50% [4]. Les données du tableau 1.2 correspondent au cas d'un modèle de laboratoire où la taille de l'anode est beaucoup plus petite que dans les cuves industrielles. La diminution de la taille anodique diminue considérablement la concentration critique de l'alumine à laquelle l'effet anodique s'initialise [18]. Cette observation explique pourquoi l'effet anodique (accompagné par une valeur moyenne du taux de couverture au moins 80%) s'initialise seulement à une densité de courant plus élevée et une concentration de l'alumine plus faible dans la cellule de Richard que dans les cuves industrielles.

La durée de l'utilisation de l'anode diminue également l'amplitude des fluctuations du voltage (avec les fluctuations du taux de couverture) mais elle augmente sa fréquence. En effet, la forme de la face inférieure d'un bloc d'anode est plate au début, mais elle devient graduellement arrondie durant l'utilisation [26], grâce à la densité de courant locale plus élevée aux coins droits et à l'érosion de la surface par le mouvement de la couche gazeuse. Une inclinaison par rapport à l'horizontale amplifie l'influence de la poussée d'Archimède sur toute la surface anodique et ainsi elle augmente la fréquence de

détachement des bulles individuelles. Elle diminue également la taille moyenne des bulles et accélère l'écoulement de la couche gazeuse.

Tableau 1.3 – Modèles pour estimer la résistance de la couche gazeuse [28]

Nom du chercheur	Équation
Maxwell	$\Delta R_{\Omega} = R_e \cdot ACD \cdot \left[\frac{(1 + \Theta/2)}{1 - \Theta} - 1 \right] / A$
Bruggeman	$\Delta R_{\Omega} = R_e \cdot ACD \cdot \left[(1 - \Theta)^{-1.5} - 1 \right] / A$
Haupin	$\Delta R_{\Omega} = R_e \cdot \left[(d_b - d_e) \cdot (1 - \Theta)^{-1.5} + d_e \cdot (1 - 1.26f) - 1 - d_b \right] / A$
Thonstad	$\Delta R_{\Omega} = R_e \cdot ACD \cdot \left[\frac{d_b}{ACD} (1 - \Theta)^{-1.5} - \frac{1}{\Theta} \right] / A$
Vogt	$\Delta R_{\Omega} = R_e \cdot d_b \cdot \left[(1 - \Theta)^{-1.5} - 2 \right] / A$
Dorwood	$\Delta R_{\Omega} = R_e \cdot ACD \cdot \left[\frac{d_b}{ACD} \left\{ \left(1 - \frac{V}{d_b} \right)^{-1.5} - 1 \right\} \right] / A$
Sides	$\Delta R_{\Omega} = R_e \cdot ACD \cdot 1.3524\Theta / A$

Plusieurs modèles semi-empiriques ont été publiés, pour estimer la résistance de la couche gazeuse en fonction de sa structure, de la distance interpolaire (D) et de la résistance du bain sans bulle (R_e) (tableau 1.3), [28,29,30].

Un désavantage important de ces équations est que les tailles caractéristiques des bulles individuelles ainsi que la structure de la couche gazeuse ne sont pas bien connues, car elles sont inaccessibles à l'observation directe.

La fréquence des fluctuations du voltage varie entre 0.5-3Hz [24,26,31] dépendant des conditions d'opération de la cuve. La fréquence caractéristique des pics superposés varie entre 3-7Hz [31]. Pour un ensemble donné des conditions d'opération, la fréquence et l'amplitude des fluctuations du voltage ont une distribution normale.

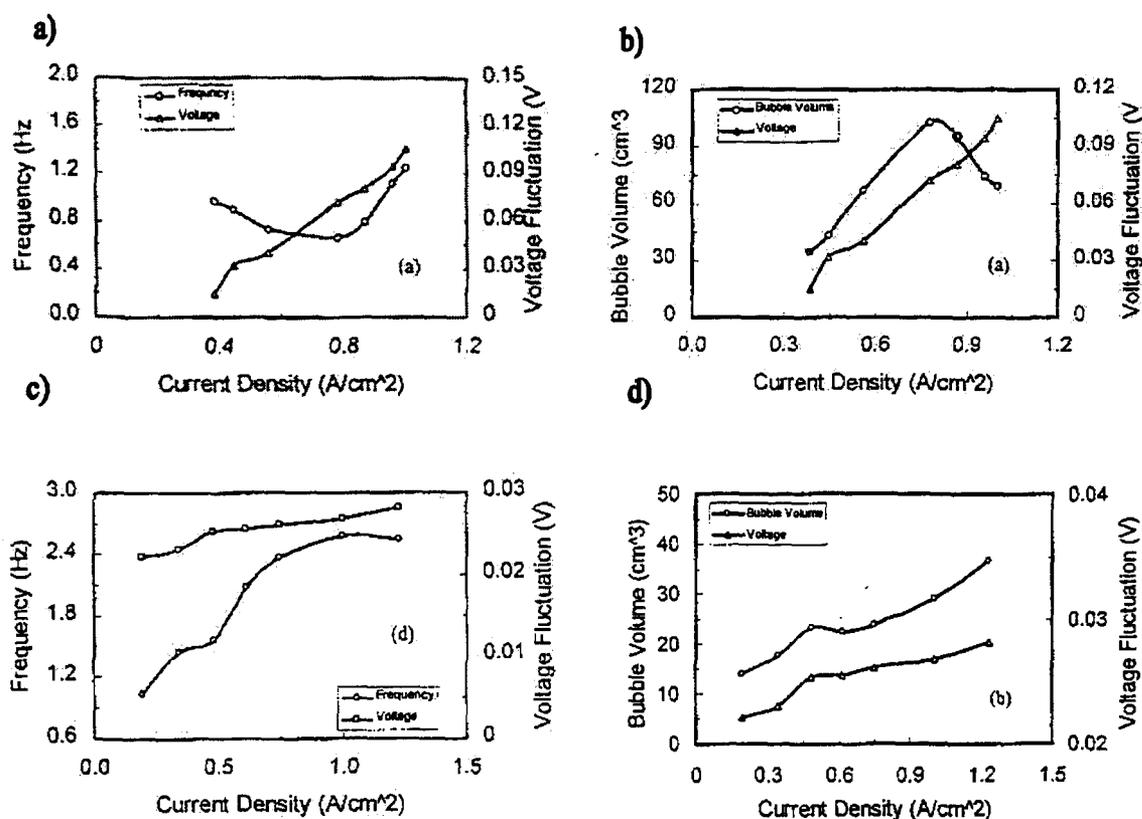


Figure 1.9 – Variation de la fréquence et de l'amplitude du voltage d'une cuve d'électrolyse d'aluminium et du volume des bulles en fonction de la densité de courant anodique au début (cas "a, b") et après une longue période (cas "c, d") de l'électrolyse, mesurée par Wang et Tabereaux [26]

Des observations faites sur la génération des bulles de gaz par électrolyse dans les solutions aqueuses montrent que la densité de courant accélère la croissance des bulles et ainsi elle augmente la fréquence des fluctuations du voltage [32,33,34]. Dans le cas de la production d'aluminium, Wang et Tabereaux [26] ont étudié cette problématique avec une anode de 15cm de diamètre et ont trouvé une relation un peu plus complexe. Selon eux, lorsque la face de l'anode est plate, la fréquence diminue, atteint un minimum et elle augmente ensuite avec la densité de courant (figure 1.9a).

La variation du volume des bulles est inverse à celle de la fréquence dans ce cas (figure 1.9b). Par contre si l'anode est arrondie, la fréquence et la taille augmentent

également de façon monotone avec la densité de courant (figure 1.9c,d). Une explication pour la première observation n'a pas encore été donnée, mais elle peut être au moins partiellement reliée à la modification de la composition de gaz anodique et ainsi au changement du nombre de charges participant dans la réaction anodique [11,13,14,15] (voir figure 1.4).

1.6 L'effet anodique

1.6.1 Généralités

Lorsque la teneur d'alumine (et ainsi l'activité de l'oxygène) diminue dans le bain, le survoltage anodique augmente selon l'équation 1.11 [9] :

$$\frac{d\eta_{an}}{d \log(\% Al_2O_3)} = -0.14 \quad (1.11)$$

La croissance du voltage de la cuve diminue la mouillabilité de l'anode par le bain (effet de la capillarité électrique), ainsi les bulles deviennent de plus en plus larges [3,14,27], et couvrent une partie de plus en plus grande de la semelle de l'anode. Par conséquent, la densité de courant augmente aux parties de l'anode non recouvertes, ce qui augmente en même temps le voltage [3,14,18,35]. Lorsque la teneur d'alumine en dessous d'une valeur limite (1-1.5% de masse d'alumine) dans le bain, (autrement dit la densité du courant critique correspondant à la composition du bain devient plus petite que celle appliquée dans la cuve) le scénario de la réaction anodique change. Dû à l'épuisement de l'oxygène, le fluorure se décharge au niveau de l'anode et ainsi des fluorures de carbone

apparaissent dans le gaz produit (CF_4 et un peu de C_2F_6 au début) [1,3,9,12,18,35,36,37,38,39,40,41,42].

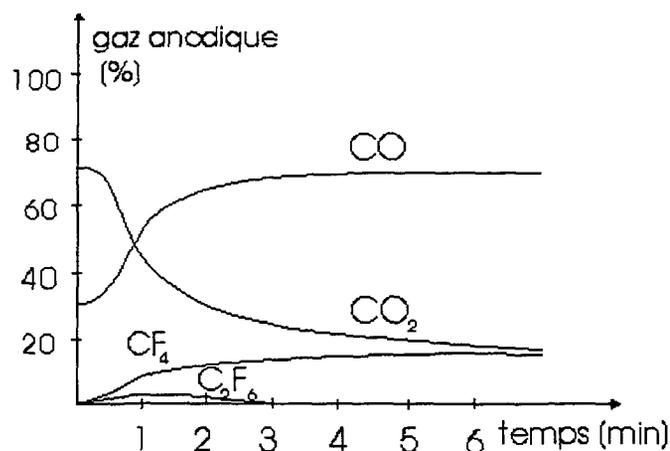


Figure 1.10 – Changement de la composition des gaz anodiques durant l’effet anodique

Cependant le CO devient le produit principal, alors que le taux de production de CO_2 diminue considérablement (figure 1.10). Le C_2F_6 est seulement un produit transitoire, qui disparaît après environ 3 minutes [12,13,35,39]. Ce mélange de gaz adhère fortement à l’anode [14], créant un film de gaz continu et stable au-dessous de la semelle. L’existence de COF_2 dans le gaz anodique est controversée [39,40,41]. Toutefois, si sa formation est possible au début de l’effet anodique, il est instable sous les conditions de la cuve [41], ce qui peut expliquer des résultats différents de l’analyse du gaz anodique:



Le tableau 1.4 [38] et la figure 1.11 [35] montrent la densité du courant nécessaire pour initialiser l’effet anodique. Les résultats présentés ont été obtenus à une température de 1050°C . Ils représentent la moyenne de 2-3 mesures, dont la variation n’a jamais été

plus grande que 5%. Les valeurs critiques de la densité de courant sont toutes plus grandes que la densité de courant appliquée dans les cuves industrielles (0.8-1 A/cm²).

Tableau 1.4 – Variation de la densité de courant critique avec différents paramètres, mesurée par Qiu et al. [38]

Al ₂ O ₃ [% de masse]	Densité de courant critique [A/cm ²]			
	Aluminium est présent dans la cuve		Aluminium n'est pas présent	
	Nouvelle anode	Anode ayant déjà subi un EA	Nouvelle anode	Anode ayant déjà subi un EA
0.5	3.2	2.8	2.7	1.8
2.5	6.2	5.2	4.8	3.8
4.5	8.4	7.4	5.8	5.0
6.5	10.0	8.4	6.7	5.8
8.5	11.0	9.8	7.5	6.2
10.5	11.6	10.3	7.8	6.3
12.4	11.8	10.3	7.8	6.2
15.4	10.0	9.6	7.2	5.9
20.4	7.8	7.0	2.5	2.2
2.5% Al ₂ O ₃ et 2% poudre de carbone	3.0	2.5	2.6	1.5

Il ne faut pas oublier en même temps, que ces dernières sont des valeurs nominales, et dû à l'occupation partielle de la semelle anodique par les bulles, la densité de courant locale peut être beaucoup plus élevée [38].

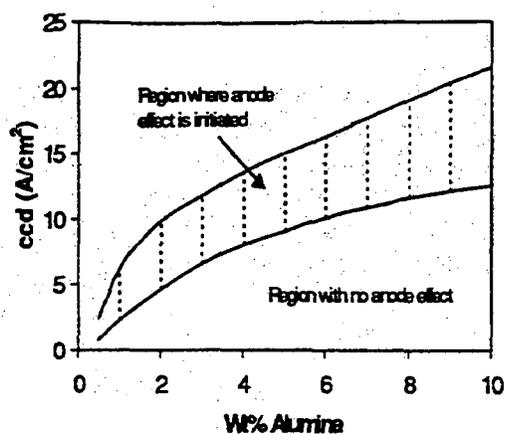


Figure 1.11 – Zone de valeur de la densité de courant limite pour initialiser l'effet anodique en fonction de la concentration d'alumine, mesurée par Thonstad et al. [35]

Comme il s'agit d'une région plutôt qu'une valeur précise, la prédiction de la concentration de l'alumine nécessaire pour initialiser l'effet anodique (figure 1.11) est difficile. Plus la concentration de l'alumine est faible au moment du commencement de l'effet anodique, plus l'opération de la cuve est considérée être bonne.

Le tableau 1.4 montre clairement que la densité de courant critique monte avec la concentration d'alumine tant et aussi longtemps que le bain ne devient pas sursaturé et ainsi l'alumine flottant n'apparaît pas. La présence de poudre de carbone et/ou de l'aluminium liquide dans la cuve a la même influence que l'alumine non dissous. Il est intéressant de noter que d'autres oxydes tels que CaO, MgO, SiO₂, BeO ont la même influence que l'alumine [14,27]. Des anodes "gardent en mémoire" les effets anodiques précédents, ce qui confirme l'hypothèse de la formation d'une couche superficielle particulière sur l'anode durant l'effet anodique [18,35,42]. La valeur limite du courant dépend également un peu de l'agitation du bain.

1.6.2 L'effet de la présence d'un film de gaz continu sous l'anode

Le film de gaz - formé sous l'anode durant l'effet anodique - a une épaisseur d'environ 3mm [35,36,37]. Comme ce film est isolant, il bloque le passage du courant et ainsi le voltage augmente par un ordre de grandeur, notamment d'une valeur de 4.5V qui correspond au fonctionnement normal, à 25-45V dans le cas de l'anode précuite et 60-80V pour l'anode Soderberg [9,35]. Si le voltage augmente plus faiblement, il s'agit d'une anode trop rugueuse, d'une distance interpolaire insuffisante ou une température trop élevée du bain [35]. Une plus grande profondeur de l'immersion de l'anode diminue également le

voltage de la cuve car une partie du courant peut passer à travers la paroi latérale de l'anode [35]. En présence du film de gaz continu, la plupart du courant passe par des arcs électriques. Des arcs sont initiés dans les pics au bas de l'anode [37,42], principalement près des extrémités de la semelle, car ici le film de gaz est plus mince [4]. Les arcs "se promènent" le long de la semelle [14,38], en effet, un arc disparaît dès qu'il aura "neutralisé" une partie donnée de l'anode alors qu'un autre peut réapparaître ailleurs. Les arcs deviennent encore plus grands si l'aluminium est présent, ce qui est le cas dans les cuves industrielles. Ces arcs agitent de façon violente le bain, ce qui peut même interrompre localement le film de gaz pour une fraction de seconde [27]. Le transfert de charge doit avoir lieu à l'interface du film de gaz et du bain [3,27,36]. Probablement le gaz de fluorure et d'oxygène se forme à ce niveau. Dans ce cas, des petits morceaux de carbone peuvent être transportés à cette interface par des étincelles, ou des molécules de ces gaz diffusent vers l'anode [3]. Le CF_4 est produit d'une façon purement chimique à travers des composés fluorés superficiels (groupe CF_2 dont l'atome de carbone est connecté à la surface du coke) [4,35,40]. Certains chercheurs supposent que la formation de CO serait due à une réaction secondaire de CF_4 avec l'alumine [35].

Dans les cuves Soderberg on peut rencontrer plus d'un effet anodique par jour. L'application de l'alimentation par point diminue cette fréquence à une valeur de 0.4-0.5/jour. Dans les cuves modernes, équipés avec les anodes précurtes, l'effet anodique s'initialise seulement à tous les 20-30 jours. Cet événement est nuisible parce que :

- la croissance de la résistance de la cuve due au film de gaz augmente la consommation d'énergie
- l'apparition des arcs surchauffe le bain, la cuve subit un choc thermique, la gelée protectrice de la cuve s'amincit (ou elle peut même disparaître), ainsi le bain corrosif peut pénétrer dans la paroi de la cuve, et réduire sa durée de vie
- le dynamisme des arcs agite l'interface du métal-liquide, ce qui favorise la réoxydation de l'aluminium et peut causer un court circuit
- l'émission des fluorures de carbone cause l'effet de serre (CF_4 est 6500 fois et C_2F_6 est 9200 fois plus nuisible que le CO_2 [35])

D'autre part il faut noter que l'effet anodique entraîne un genre de nettoyage dans la cuve et il assure les opérateurs que la cellule n'est pas suralimentée en alumine. Les effets anodiques ont été également observés durant l'électrolyse d'autres sels fondus [35,42].

Dès que ce phénomène est initialisé, il faut l'arrêter le plus vite possible. Malheureusement l'introduction de l'alumine dans la cuve dans ce but n'est pas suffisante. Il faut agiter en même temps le bain pour enlever le film de gaz anodique. Auparavant, ceci se faisait en introduisant un morceau de bois ou en injectant d'air comprimé. Aujourd'hui on applique plutôt un arrêt automatisé. Notamment, on fait pencher l'anode ou on la fait bouger dans un mouvement de va-et-vient de haut en bas pour provoquer un court circuit et pour permettre au film de partir. Avec ces nouvelles techniques, la suppression de l'effet anodique prend seulement 40-80 secondes au lieu de quelques minutes.

1.6.3 Hypothèses sur la cause de l'effet anodique

La formation de la couche continue de gaz sous l'anode est plutôt la conséquence et non la cause de l'effet anodique. Jusqu'à présent, une véritable explication de ce phénomène n'a pas encore été donnée. On trouve cependant de nombreuses hypothèses (ou encore une combinaison d'hypothèses) dans la littérature:

1. vaporisation du solvant [cité par 35,42]
2. diminution brusque du mouillage de l'anode par le bain [3,14,18,35,38,42]
3. actions électrostatiques [38, cité par 42]
4. effets hydrodynamiques [18,35]

La vaporisation du bain pourrait être causée par l'effet Joule, dû à l'élévation de la densité de courant dans les parties de l'anode non couvertes par les bulles. Dans la réalité, la température du bain augmente seulement faiblement lors de l'effet anodique [42]. Des calculs d'Utigard montrent que la production d'énergie pour la vaporisation nécessite beaucoup plus de temps que la durée instantanée de la formation du film de gaz [42]. De plus, la cryolite peut bouillir seulement au-dessus d'un voltage de 70V, ce qui est rarement atteint dans les cuves industrielles. Il faut noter également que l'effet anodique s'est produit dans les modèles physiques à l'échelle laboratoire, même en appliquant seulement une impulsion galvanostatique, ce qui ne permet que la production de quelques mono-couches d'atomes. La différence déjà mentionnée entre le comportement des nouvelles anodes et des anodes ayant déjà subi un effet anodique s'oppose aussi cette hypothèse [35,38].

La diminution du mouillage de l'anode par le bain joue un rôle important. Elle peut être causée par la passivation de l'anode due à des composés fluorés superficiels et par le

gaz de CF_4 qui s'absorbe très bien sur le carbone [14]. Cette théorie est supportée par le fait que même si l'anode est plongée dans un autre bain, abondant en alumine, l'effet anodique subsiste [14]. De plus, il est difficile de plonger une telle anode dans le bain. Il est intéressant de mentionner qu'une électrolyse effectuée préalablement par la polarisation cathodique du bloc de carbone cause un délai de 30-40 secondes de l'initialisation de l'effet anodique [6] et la diminution de la densité de courant critique [21]. La formation d'une couche superficielle brillante sur la surface de l'anode durant l'effet anodique a été observée par Mergault [cité par 14] qui utilisait la méthode de la diffraction des rayons X.

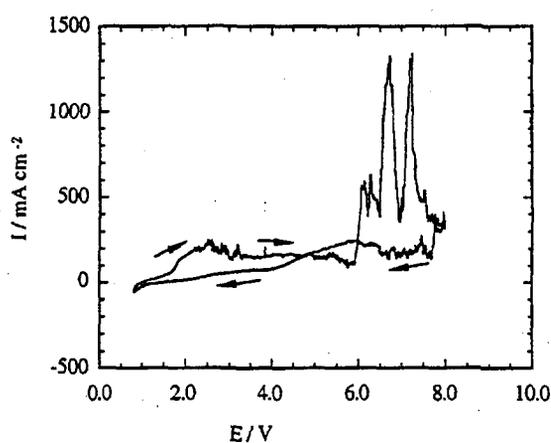


Figure 1. 12 – Cycle de variation du courant en fonction du voltage dans une cuve d'électrolyse d'aluminium mesuré par Zhu and Sadoway [40], le taux de changement du voltage est 100mVs^{-1}

Ces observations nous permettent de penser qu'il y a une modification chimique de la surface notamment la formation de différentes molécules de CF_x adsorbées. Alors la formation supplémentaire de CF_4 est lente, parce que le fluorure de carbone adsorbé bloque la surface. Zhu and Sadoway [40] ont prouvé que la formation des composés CF_x est irréversible. Ils ont observé un hystérésis lorsqu'ils ont tracé des courbes de courant en fonction du voltage de la cuve (figure 1.12). En augmentant le voltage, ils ont observé des

pics de courant, qui indiquent l'existence des réactions électrochimiques. Ces pics ne se répètent pas lors de la diminution du voltage.

CO et CO₂ se forment à un voltage au-dessous de 1.5V. Un film de fluorures de carbone commence à se former sur la surface anodique au-dessus de 2.2V. La formation intensive des fluorures de carbone a lieu seulement au-dessus de 6V. La croissance du courant appliqué diminue la durée de la transition vers l'effet anodique (figure 1.13). Elle augmente cependant le plateau du voltage [40].

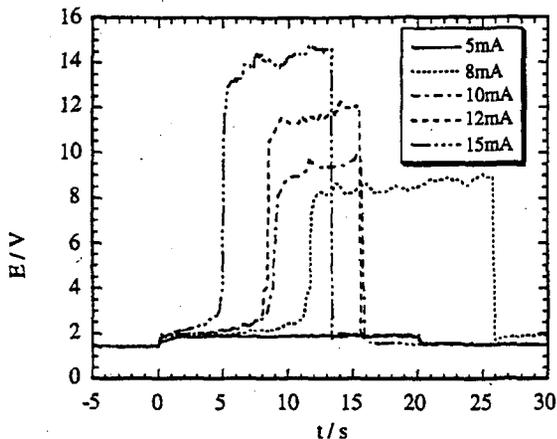


Figure 1.13 – Variation du voltage de la cuve d'électrolyse d'aluminium lors de l'initialisation de l'effet anodique pour différents ampérages – mesurée par Zhu and Sadoway [40]

Dewing et Kouwe [43] ont démontré que la densité de courant critique pour initialiser l'effet anodique augmente par un ordre de grandeur si on remplace l'anode de carbone avec une anode de platine ou d'or. Dans ces derniers cas on ne peut plus parler de la formation d'une couche superficielle de composition différente mais plutôt d'un taux de génération très élevé, qui empêche l'accès du bain à l'anode [cité par 18 et 35,43].

L'influence de la composition du bain et du gaz anodique sur l'angle de contact à la rencontre des trois phases a été également examinée [cité par 14]. Dans ce but, une

gouttelette du bain mise sur un bloc de carbone a été observée et filmée. La présence de l'oxygène dans l'atmosphère et l'alumine dissous dans le bain promeut la mouillabilité, alors que F_2 et HF ont une influence contraire. L'effet du rapport de cryolite est différent, dépendant si le courant passe à travers de la cellule d'électrolyse.

En l'absence de courant, c'est la composition de la cryolite ($NaF : AlF_3$, 3 :1) qui mouille le moins le carbone. La mouillabilité s'améliore considérablement par addition de NaF, et faiblement par addition de AlF_3 . Les phénomènes sont totalement différents pendant le passage du courant : le mouillage du carbone s'améliore par addition de AlF_3 . La direction du courant appliqué n'intervient pas. Ils ont observé également que le bain mouille mieux les blocs de carbone industriels que les anodes en graphite, utilisé lors des expériences laboratoires..

Utigard [35,37,42] a injecté plusieurs composés gazeux, à travers le film de gaz créé par l'effet anodique. Il n'était capable d'observer aucune bulle, formée sous l'anode, mais seulement une vibration du film de gaz vers les extrémités de la semelle de l'anode. Il a supposé que ce gaz s'échappait à travers un film d'environ $30\mu m$, collé à la paroi verticale de l'anode. Aucun gaz appliqué (H_2-N_2 , CO, CO_2 , Ar, CF_4) n'avait d'influence ni sur l'initiation, ni sur le comportement de l'effet anodique. Seulement le gaz de fluorure semble de promouvoir l'effet anodique et changer le voltage de la cellule [37,42].

L'action électrostatique peut être un mécanisme additionnel [18,37,42]. Ce mécanisme est supporté par l'expérience d'Utigard. Lorsqu'il a renversé la polarité des électrodes dans la cuve, le film de gaz sous l'anode s'est transformé instantanément en

bulle, et cette bulle est séparée de l'anode par une couche mince de bain [37,42] (figure 1.14).

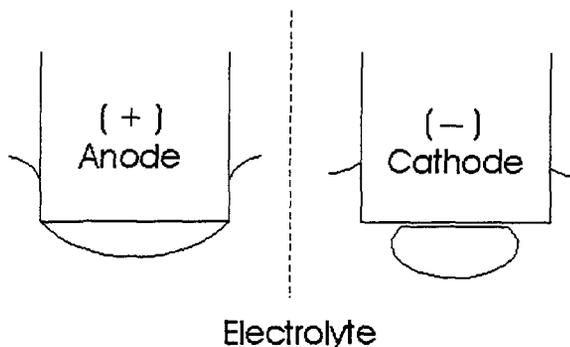


Figure 1.14 – Changement de la mouillabilité de l'anode lors du changement des pôles dans une cuve d'électrolyse – observé par Utigard et al. [37,42]

De plus, en l'absence de l'aluminium liquide, Utigard a été également capable de provoquer un effet anodique sur le conteneur en graphite, lorsqu'il l'a connecté comme l'anode. Le bain a été séparé instantanément du réservoir par une couche gazeuse d'une épaisseur d'environ une millimètre, peu importe si le fond du réservoir est plat ou conique vers le bas [37,42]. Zhemtsuzhina [44] donne une explication détaillée d'un mécanisme possible des actions électrostatiques comme suit.

L'anode par sa charge positive attire des ions négatifs du sel fondu, qui sont accompagnés par les cations. Comme conséquence, derrière une mono-couche d'anions, située au voisinage de la surface anodique, les cations s'accumulent. Les deux forment ensemble une couche électrolytique double. La couche de cations représente un champ électrique positif, qui est séparé de l'anode positive par l'effet d'ombrage créé par l'ensemble des anions. Plus la densité du courant est élevée, plus cette couche double est mince et plus la consommation des anions complexes par la réaction anodique est rapide. Il

en résulte une limite à la densité de courant, lorsque l'isolation entre les deux champs électriques positifs devient insuffisante. Leur interactions cause alors la croissance brutale de la tension superficielle de l'interface entre le bain et l'anode.

La diminution de la concentration d'alumine du bain diminue également la valeur critique de la densité de courant parce que la probabilité de la formation des complexes portant des atomes d'oxygène et d'aluminium devient plus petite. Ces larges complexes peuvent assurer une meilleure séparation des deux champs électriques positifs que ne peut le faire des anions simples (F^-). De plus, la probabilité de la formation des cations peu mobiles comme Al^{3+} augmente dans ce cas.

Quelques phénomènes supplémentaires ont été observés, qui ne peuvent pas être expliqués uniquement par le changement de mouillabilité ou par l'action électrostatique [18,42] :

- la densité de courant critique est plus élevée sur une anode verticale que sur la face inférieure d'une anode horizontale, même si toutes les autres conditions sont identiques,
- l'inclinaison ou la vibration de la surface anodique et l'écoulement forcé du bain retarde l'initialisation de l'effet anodique

Ces observations rendent évidente l'importance de l'aspect hydrodynamique de la cuve, qui peut modifier considérablement le taux de couverture de l'anode. Malgré les résultats importants présentés ci-dessus, une compréhension de ce phénomène n'est pas complètement connue et une poursuite des recherches s'avère nécessaire.

CHAPITRE II.

LA FORMATION DES BULLES

2.1 Généralités

Des bulles de gaz peuvent se développer par ébullition dans les liquides, par cavitation, ou – comme dans le cas de la production d'aluminium – au cours de l'électrolyse. L'observation directe de la formation des bulles dans les cuves industrielles du procédé Hall-Héroult est quasiment impossible pour les raisons suivantes :

- les cuves sont opaques
- le bain est très chaud (à peu près 1000°C) et fortement corrosif, ce qui rend impossible l'utilisation d'un capteur à long terme dans le bain

Par conséquent, - malgré l'intérêt évident de l'industrie - ce phénomène n'a pas encore été étudié à fond et les détails ne sont pas bien compris. Jusqu'à maintenant aucune description mathématique de ce problème n'a été publiée. Cependant, certains chercheurs ont construit des modèles aqueux à l'échelle industrielle [37,45,46] ou des modèles à haute température à échelle réduite [27,24] en vue de faire des observations et filmer le comportement de la couche gazeuse. Malgré la différence considérable entre ces modèles et la réalité, la modélisation physique nous permet de comprendre et de clarifier certains aspects de la formation des bulles durant l'électrolyse d'aluminium. Les résultats des études réalisées sur l'ébullition, sur la cavitation ou sur l'électrolyse dans les systèmes aqueux peuvent également nous aider à développer un modèle mathématique basé sur la similitude

avec le procédé en question. Dans cette optique, les études sur la formation des bulles lors de ces autres procédés sont résumées dans ce chapitre.

L'évolution des bulles est un phénomène dynamique et périodique. Une période complète - dont la durée est l'inverse de la fréquence de détachement des bulles - est composée généralement d'une période de "temps d'attente" [47] et d'une période de croissance. La première correspond au temps nécessaire pour rétablir des conditions exigées par la germination à un site de formation donné, après le détachement préalable d'une bulle. Cependant la période de croissance est un phénomène complexe dont les étapes sont les suivantes :

1. génération du gaz
2. stockage et transport du gaz entre la surface de génération et les sites de formation des bulles
3. formation des germes de gaz
4. croissance des bulles, déformation de leur forme due aux forces agissant sur elles
5. détachement des bulles de leur site de formation

Ces différents points seront discutés plus en détail dans ce chapitre.

2.2 La génération de gaz

Dans le cas de l'électrolyse d'aluminium, le gaz est généré sur une partie de la surface de l'anode, qui est en contact avec le bain. Le taux de génération de gaz (n/t) est déterminé par le courant électrique ($i \cdot A$) selon la loi de Faraday :

$$i \cdot A \cdot t = Q = n \cdot z \cdot F \quad (2.1)$$

A une densité de courant faible, il y a des sites plus réactifs que d'autres. Par contre, lorsque la densité de courant est augmentée jusqu'aux valeurs appliquées dans l'industrie, toute la surface participe à la réaction électrochimique [13,16].

2.3 La germination des bulles de gaz

2.3.1 Germination homogène et hétérogène

La germination homogène - c'est à dire la formation d'un germe de bulle à l'intérieur d'un liquide - nécessite beaucoup d'énergie (surchauffe de l'eau pour l'ébullition, sursaturation du bain durant l'électrolyse) ou la diminution de la pression locale (cavitation) en vue de vaincre la barrière énergétique de la création d'une nouvelle interface entre la phase liquide et la phase gazeuse. Dans un liquide pur, un tel germe peut se former dû au mouvement moléculaire, mais sa taille reste très petite et ainsi la durée de son existence est très courte. En effet, la courbure de la surface d'un germe microscopique est très grande, ce qui augmente énormément la "hauteur" de la barrière énergétique de sa formation. Alors elle peut être stable ou capable de s'agrandir seulement à une pression très élevée de la phase gazeuse [48] :

$$\Delta p = p_g - p^0 - p_h \geq \frac{2\sigma}{R_0} \quad (2.2)$$

Δp est la surpression nécessaire pour créer une bulle avec une rayon initiale R_0 , p^0 est la pression ambiante, p_h est la pression hydrostatique, p_g est la pression dans la phase gazeuse. Des fissures et surtout des pores [47,49,50,51,52] d'une surface rugueuse sont capables de capter des résidus de gaz. Ces résidus se comportent comme un germe d'une taille finie et

ainsi ils facilitent la formation des bulles (germination hétérogène). Autrement dit, des bulles se forment plutôt dans les pores de l'anode que dans le bain [47,50,51,52,53,54,55,56]. Des pores qui contribuent à la production des bulles sont souvent appelés des sites actifs ou centres de formation.

2.3.2 Sites actifs

La détermination de la distribution des sites de formation par observation directe est difficile dû à des raisons de nature optique (réfraction de la lumière par la couche gazeuse) et dynamique (turbulence). Plusieurs techniques ont été développées pour le cas d'ébullition afin de pallier à ces problèmes :

1. observation directe de côté arrière un bloc solide (plaque transparente dont la surface est couverte avec une couche très mince d'un substrat conducteur qui n'empêche pas la vision) [54]
2. observation de la distribution de la température sur la face arrière d'une plaque de chauffage avec une caméra infrarouge [53]
3. visualisation de la variation de température sur la face arrière d'une plaque de chauffage avec des cristaux liquides (voir appendice B) [56,57]

Les techniques 2 et 3 sont basées sur le fait que durant l'ébullition, lors de leur croissance, les bulles refroidissent la plaque dans leur voisinage dû à leur besoin de chaleur pour l'évaporation. Cependant, au milieu des larges bulles, le contact entre le gaz et le mur diminue le transfert de chaleur, ce qui peut augmenter la température locale dans le solide. Évidemment, ces techniques ne sont pas applicables pour le cas de l'électrolyse.

Des bulles se forment sur toute la surface, mais la distribution des centres de formation est aléatoire et elle dépend de la rugosité de la surface solide, ainsi que de la mouillabilité du mur par le liquide. En effet, ce n'est pas tous les pores qui contribuent à la formation des bulles. Il existe plusieurs critères, qui limitent le nombre de sites actifs de germination (figure 2.1).

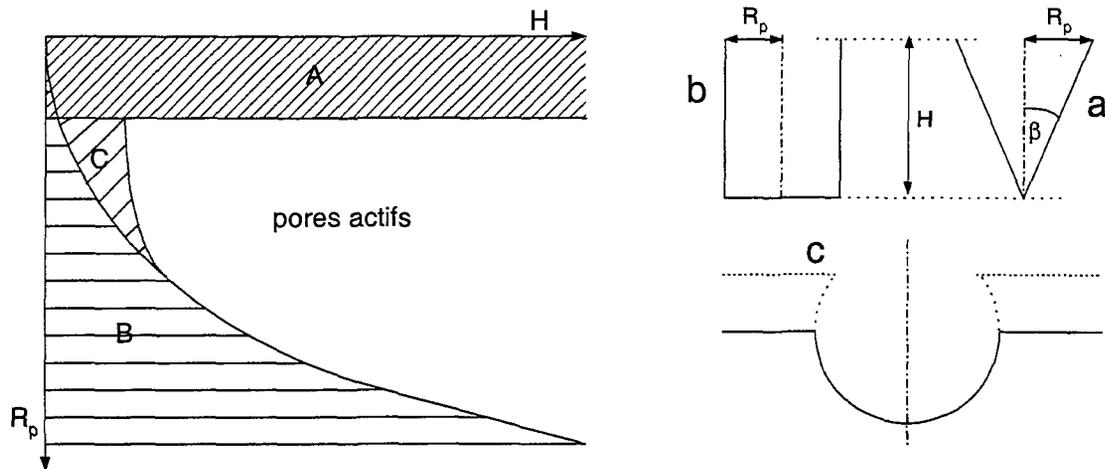


Figure 2.1 – Régions des sites actifs et inactifs dépendant de la caractéristique du pore donné, théorie de Singh et al. [50] et de Yang et al. [51]

L'équation 2.2 démontre le fait qu'un pore plus grand a plus de probabilité de former des bulles, parce qu'il peut capter plus de gaz. Si le germe était trop petit, la courbure de l'interphase liquide-gaz deviendrait plus grande, ce qui nécessiterait une surpression très élevée du côté de la phase gazeuse. Par conséquent, un tel pore reste inactif (région A sur la figure 2.1). La limite inférieure du rayon de l'orifice des pores actifs diminue avec la croissance de la surchauffe de la paroi durant l'ébullition [50,51] :

$$R_{p,\min} = \frac{2\sigma \cdot T_{\text{éb}} \cdot v_{fg}}{H_l \cdot \Delta T_{\text{sur}}} \quad (2.3)$$

ou avec la sursaturation du bain durant l'électrolyse, si le gaz est fondamentalement absorbé et transporté par le bain. Ce deuxième cas est plus complexe, parce que le taux local de génération de gaz change avec la couverture de la surface solide par les bulles, ainsi p_g dans l'équation 2.2 peut varier fortement. L'équation 2.3 est l'application de la formule de Clausius-Clapeyron pour la masse de gaz enfermée dans une bulle

Il existe également une limite supérieure pour la taille des pores actifs. En effet, le liquide est capable de mouiller complètement les pores trop larges, qui ainsi ne sont pas capables de retenir le gaz. Cette limite ne dépend que de l'angle de contact au point de rencontre des trois phases pour une forme donnée du pore.

- a. pores en forme de cône : si l'angle au sommet du cône (2β) est plus grand que l'angle de contact (θ_c), le liquide mouille complètement le pore [49,51] :

$$2 \cdot \beta \leq \theta_c \quad (2.4)$$

- b. pores en forme cylindrique : si un pore est trop large par rapport à sa profondeur, le liquide peut y pénétrer. Ainsi il n'est plus capable de capter le gaz (région B) [50]
- c. pores en forme demi sphérique : même si le liquide ne mouille que faiblement le solide, seulement les pores hémisphériques peuvent capter le gaz. [49]

L'effet dynamique diminue l'angle de contact, et ainsi il rend certains pores inactifs, ceux qui autrement satisferaient les deux conditions présentées auparavant (zone C).

Lorsque la formation des bulles a lieu sur une surface supérieure, il existe un autre critère supplémentaire. Si le pore est très grand, l'équilibre entre la poussée d'Archimède et la tension superficielle ne peut pas être maintenue et ainsi le germe de la bulle quitte le site

de formation avant de pouvoir s'agrandir [51]. Mais généralement, cette taille limite est beaucoup plus grande que la taille de la plupart des pores.

En considérant toutes ces limites, Yang a estimé la densité des sites actifs sur une surface poreuse quelconque [51] :

$$N_{actif} = N_T \cdot \int_0^{\theta/2} f(\beta) d\beta \cdot \int_{R_{p,min}}^{R_{p,max}} f(R_b) dR_b \quad (2.5)$$

$f(\beta)$ et $f(R_b)$ sont les fonctions de densité de probabilité du rayon d'orifice et de l'angle de cône respectivement. Elles peuvent être déterminées ensemble avec le nombre total des pores en analysant des résultats obtenus par la méthode DIC ("differential interference contrast microscope"). Cette méthode optique détermine la profondeur et la largeur de chaque pore un par un et ensuite elle donne les courbes de distribution de ces paramètres pour toute la surface étudiée, sous la forme d'un histogramme. Les limites des intégrales représentent les critères d'activation d'un site, discutés ci-dessus.

2.2.3 Le comportement des sites de formation et l'interaction entre eux

Même si les critères présentés donnent une première approximation acceptable, les différentes déviations observées montrent que la réalité est encore plus complexe, probablement à cause d'interactions entre les sites actifs. Ce problème a été étudié en détail dans le cas de l'ébullition :

- Sgheiza et Myers [53] ont observé des sites actifs et inactifs dont la forme et la taille paraissaient semblables.

- le phénomène d'hystérésis a été également observé. Notamment, lorsque le taux de génération de vapeur est augmenté ou diminué par le changement de flux de chaleur, le nombre des sites actifs augmente ou baisse graduellement (pendant plusieurs heures) avant d'atteindre un nouvel équilibre [53].
- la formation des agglomérats des bulles a été souvent observée [53,54,55]. Certains attribuent ce phénomène à l'activation des pores par des bulles dans leur voisinage, lorsque le film liquide sous la bulle en question s'évapore complètement (dryout) [Lawdass cité par 53]. Sgheiza et Myers [53] ont démontré que la disparition du film liquide est possible seulement à un flux de chaleur très élevé ou à une pression plus faible que la pression ambiante. Sultan et Judd [55] ont proposé un autre mécanisme. Durant la période de croissance, la bulle déplace le film sursaturé se trouvant sous elle dans la direction radiale et ainsi assure des conditions favorables à l'activation des sites dans son voisinage.
- certains sites restent actifs constamment, alors que d'autres produisent des bulles de façon intermittente. Les sites transitoires produisent généralement des bulles plus grandes [56,57] mais ils contribuent seulement très peu à la production totale des bulles [53,54,56,57].
- la croissance du taux de génération de gaz active des nouveaux sites, augmente l'activité des sites transitoires et elle transforme les sites transitoires en sites constamment actifs. Cependant, elle peut désactiver certains autres sites par des chaînes d'interaction complexes [53,56,57].

- la diminution de la mouillabilité du solide par le liquide augmente également le nombre des sites régulièrement actifs [57].

Les différentes conditions sur la surface solide peuvent être assurées par un traitement physique (nettoyage avec différents substrats) ou par le changement du liquide. L'un ou l'autre permet de changer l'angle de contact, et de garder en même temps la structure poreuse de la plaque.

La technique des cristaux liquide a prouvé qu'il y a une large fluctuation de la température dans la plaque de chauffage dans la direction latérale et aussi dans le temps (20-160% dans le cas observé avec une surchauffe moyenne de 20K [56,57]). La distribution de température change avec la mouillabilité mais la valeur moyenne de la surchauffe de mur demeure constante. Cette observation donne une explication aux interactions observées et elle peut être intéressante surtout pour le cas d'une anode poreuse où la diffusion de gaz peut avoir lieu au moins partiellement à l'intérieur de l'anode.

Selon le résultat de l'analyse de l'image des cristaux liquides derrière la plaque de chauffage, une bulle refroidit le mur dans une région circulaire dont la grandeur correspond à la taille maximale de la bulle (figure 2.2). Les chiffres inscrits en haut à droite indiquent le temps en millisecondes.

Évidemment, la croissance de la diffusivité de chaleur du solide peut augmenter le diamètre de cette zone d'influence, dont la valeur observée lors des expériences était beaucoup plus petite que celles estimées préalablement par différents chercheurs [56].

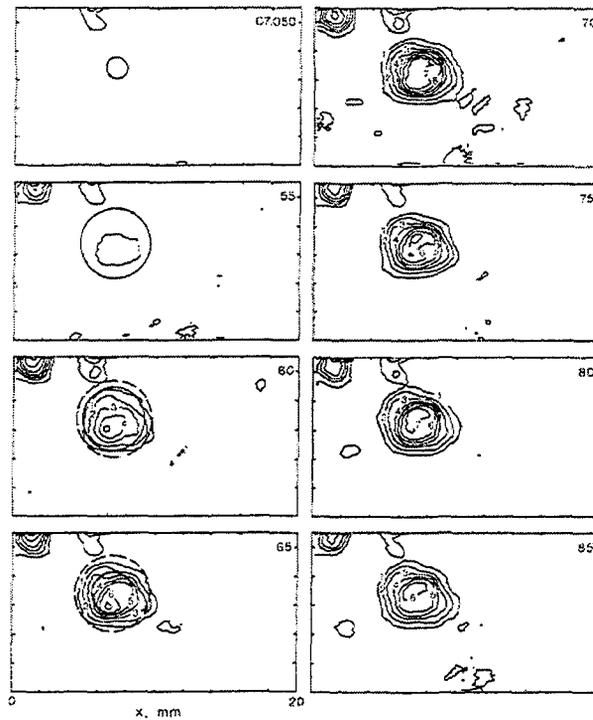


Figure 2.2 – Déplacement des isothermes dans une plaque de chauffage durant l'évolution d'une bulle par ébullition, filmée par Kenning et Yan [56]

La distance moyenne entre les sites de germination voisins varie entre 0.5-10mm dans les systèmes industriels et expérimentaux de l'ébullition. Cependant, l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration de la fluctuation de température dans le solide est estimé par la formule $\sqrt{\alpha/\omega}$ [57].

En plus de la formation des agglomérats, d'autres sortes d'interactions ont été également observées parmi les sites voisins (figure 2.3). Des lignes verticales montrent le moment de la germination d'une bulle à un site de formation donné. Des lignes continues montrent que la température diminue dû à l'évaporation du liquide après l'apparition d'une bulle, et qu'elle augmente ensuite car les larges bulles isolent la surface. La température

redescend après le détachement, dès que le liquide touche la surface solide et elle remonte de nouveau jusqu'à l'apparition d'une prochaine bulle.

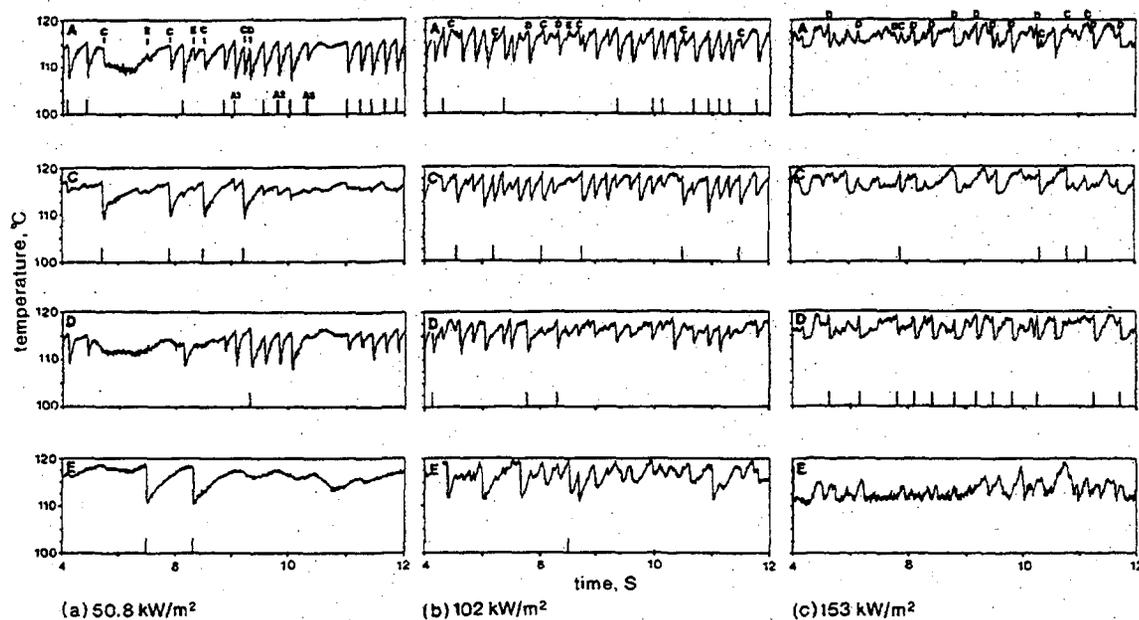
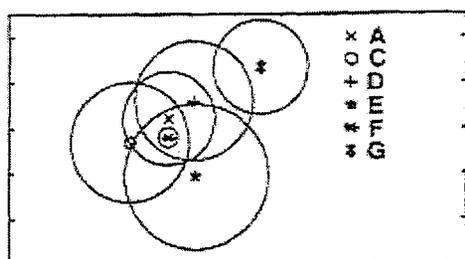


Figure 2.3 – Interaction entre six sites de formation voisins (A-G) représentée par la variation de la température durant l'ébullition dans le cas des trois différents flux de chaleurs appliqués, observée par Kenning et Yan [56]

Certains sites actifs peuvent arrêter un autre dans leur voisinage (effet de compétition des sites pour l'énergie), ce qui peut activer en même temps un troisième site à côté du deuxième [56,57]. Ces interactions causent des intermittences dans la formation des bulles. Cependant dans un groupe de sites il y a toujours un centre qui est dominant [56]. La position d'un tel site primaire peut changer avec les changements du taux de production de

gaz ou de vapeur [56]. Même si le nombre total des sites actifs augmente avec production de gaz, certains sites peuvent être désactivés (figure 2.3 , [56]).

Finalement, il faut souligner qu'il y a une grande différence entre les circonstances de l'ébullition et de l'électrolyse. Dans ce deuxième procédé, la partie de la surface solide qui est occupée par les bulles, ne contribue pas à la production de gaz, mais le taux de production de gaz augmente avec la densité de courant locale dans la section libre. Cependant, le terme source de chaleur reste constant partout dans la plaque de chauffage durant l'ébullition.

2.4 La condition d'initiation de la croissance aux sites actifs

Il y a toujours une période d'attente lors de l'ébullition, entre le détachement d'une bulle et l'initialisation de la croissance d'une bulle suivante. Il faut que le fluide plus froid, venant de l'intérieur de la phase liquide pour remplacer une bulle préalable, soit assez réchauffé pour maintenir l'évaporation vers le germe. Autrement, celle-ci s'effondrerait tout de suite après sa naissance. De plus, le liquide doit être surchauffé non seulement dans le pore, mais aussi dans une couche assez large au voisinage de la paroi. Autrement après une croissance initiale, la bulle rencontrerait le liquide froid et elle commencerait à rapetisser jusqu'à sa disparition. Ainsi la période d'attente observée est souvent longue (durant l'ébullition, parfois elle est beaucoup plus longue que la période de croissance [47,57] et elle est souvent sous-estimée par les modèles mathématiques [47,53]). Par contre, ce critère a un rôle beaucoup moins important durant l'électrolyse de l'aluminium car la solubilité du CO_2 dans le bain est très faible [14], ainsi le bain doit être toujours

sursaturé. De plus, l'anode est poreuse, ce qui rend possible le transport de gaz au travers l'anode.

2.5 La croissance

Si la pression de la phase gazeuse devient plus grande que la pression d'équilibre correspondant à la taille donnée d'un germe (la somme des pressions du côté liquide et la pression due à la courbure de l'interphase, dans l'équation 2.2), la bulle commence à s'agrandir, autrement elle s'effondre (figure 2.4).

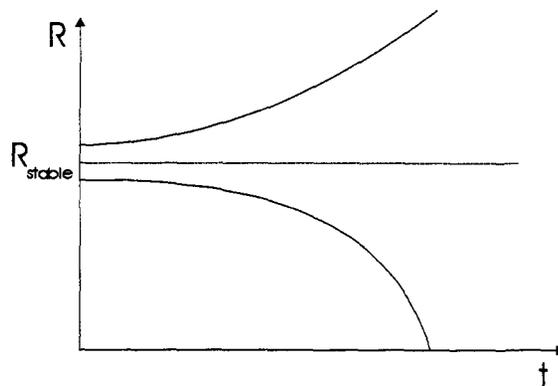


Figure 2.4 – Croissance et effondrement d'une bulle de gaz

La dynamique de la croissance ou de l'affaissement est décrit par l'équation de Rayleigh [32,48,58], dans le cas d'une bulle parfaitement sphérique, qui est complètement entourée avec le liquide (c'est à dire qu'elle n'a aucun contact avec une surface solide) :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{\Delta p}{\rho_L} - \frac{2\sigma}{\rho_L R} - \frac{4\eta\dot{R}}{\rho_L R} \quad (2.6)$$

Les termes du côté gauche représentent l'accélération locale de l'interphase gaz-liquide et ... Du côté droit on trouve les termes de surpression dans la bulle (force motrice de la croissance), de tension superficielle et de viscosité dans cette ordre. Cette formule

vient de l'équation de mouvement de l'interphase liquide-gaz, qui a été simplifiée par les hypothèses suivantes :

1. le liquide n'est pas compressible
2. la variation des propriétés physiques du liquide et du gaz en fonction de la température et de la concentration est négligeable
3. le gradient de température, de pression et de concentration à l'intérieur de la bulle est zéro

Le premier terme du côté droit dans l'équation 2.6 correspond à la surpression dans la bulle, ce qui représente la force motrice de la croissance. Scriven a résolu l'équation de Rayleigh pour le cas de l'ébullition avec les conditions initiales et aux limites suivantes [48] :

1. la valeur de la pression initiale dans la bulle correspond à la pression partielle du composé volatil lors de l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase liquide à la surface de la bulle
2. la vitesse initiale de la croissance est zéro (cependant l'accélération initiale évidemment n'est pas zéro)

$$\dot{R}(0) = 0 \quad (2.7)$$

3. le champ de température et de concentration est homogène dans le liquide avant l'apparition de la bulle

$$T(r,0) = T_0 \quad (2.8a)$$

$$C(r,0) = C_0 \quad (2.8b)$$

4. la concentration reste constante dans la masse du liquide assez loin de la bulle et la température change seulement en vertu du terme source

$$T(\infty, t) = T_0 + \frac{1}{\rho_l \cdot c_l} \int_0^t Q_H(\infty, t') dt' \quad (2.9a)$$

$$C(\infty, t) = C_0 \quad (2.9b)$$

La deuxième condition peut être utilisée dans tous les cas, mais les conditions 3-4 sont applicables seulement si l'emmagasinement et le transport de gaz ont lieu dans la phase liquide. Dans le cas de l'ébullition, le bilan de chaleur doit être résolu simultanément avec l'équation de Rayleigh [48,58]

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \dot{R} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{k_l}{\rho_l \cdot c_l} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{Q_H}{\rho_l \cdot c_l} \quad (2.10)$$

L'électrolyse est un procédé généralement isotherme, ainsi l'équation 2.10 n'intervient pas. Dans ce cas, le bilan de chaleur est remplacé par un bilan de masse [32] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \dot{R} \frac{\partial C}{\partial r} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.11)$$

En général, on peut distinguer deux régimes différents, lors de la période complète de croissance [58, 59]. Durant une période initiale et courte (souvent de l'ordre de grandeur de 0.01s) l'agrandissement est contrôlé par trois facteurs : la surpression à l'intérieur de la bulle, l'inertie du liquide et la tension superficielle. Dans ce cas, la variation du rayon de la bulle en fonction du temps est linéaire [48,58] :

$$R(t) = \sqrt{\frac{2\Delta p(0)}{3\rho_l}} \cdot t = \sqrt{\frac{2\rho_g \cdot H_l \cdot \Delta T_{sur,0}}{3\rho_l \cdot T}} \cdot t \quad (2.12)$$

La surchauffe du mur et du liquide autour des pores est supposée être identique dans cette équation ($\Delta T_{sur,0} = \Delta T_{paroi,0}$).

Après la période initiale, l'importance des trois facteurs mentionnés diminue graduellement. Finalement, ils deviennent négligeables lorsque la bulle devient assez grande. A ce moment, la croissance devient contrôlée par la diffusion de chaleur (ébullition) ou de masse (électrolyse) ou des deux (ébullition d'un système de plusieurs composants). Dans ce cas, le rayon change de façon proportionnelle à la racine carrée du temps [48,58,59 p. 177-180] :

$$R(t) = 2\beta \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (2.13)$$

La constante du taux de croissance (β) dépend de la grandeur du nombre de Jacob (Ja) [48, 58], ce qui nous montre à quel point le liquide est surchauffé dans le voisinage d'un centre de formation donné.

$$Ja = \frac{\rho_l \cdot c_l \cdot \Delta T_{sur}}{\rho_v \cdot H_l} \quad (2.14)$$

Lorsque la surchauffe (et ainsi le nombre de Jacob) est grande :

$$Ja \cong 2\beta^2$$

$$R(t) = \sqrt{2 \cdot Ja \cdot D \cdot t} \quad (2.15)$$

Autrement :

$$Ja \cong \sqrt{\frac{\pi}{3}} \beta$$

$$R(t) = 2\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot Ja \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (2.16)$$

Il est important de mentionner que l'hypothèse de l'existence d'une couche liquide mince entre la bulle et la solide est généralement acceptée dans le cas de l'ébullition [58,60]. Cette couche mince surchauffée contribue largement à l'agrandissement des bulles, qui reste en contact direct avec le mur solide seulement autour de leur axe de symétrie (figure 2.5).

Dans les cuves industrielles d'électrolyse de l'aluminium on applique une densité de courant très élevée ($0.8-1 \text{ Acm}^{-2}$). Comme conséquence, le taux de réaction chimique est capable de fournir une quantité de gaz suffisante pour l'évolution des bulles.

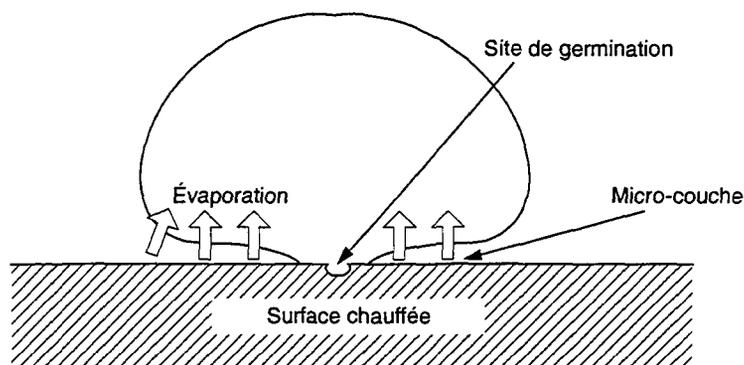


Figure 2.5 – Théorie de micro-couche

En effet, la croissance des bulles est déterminée probablement par la capacité et la perméabilité du milieu qui emmagasine et transporte le gaz entre la surface de génération et les sites de formation.

Malheureusement, il n'y a pas de consensus parmi les chercheurs sur la nature de ce milieu. Il peut être soit le bain, soit une couche mince dans l'anode poreuse, le long de la semelle. Dans le cas de l'électrolyse sur une électrode non-poreuse, l'adsorption et la désorption peuvent jouer également un rôle important (appendice C).

Certains supposent [32] qu'au début de la période de croissance, directement après l'apparition d'un germe, le gaz peut être directement injecté dans la bulle et le taux de croissance est contrôlé purement par la loi de Faraday. Par contre, pour la reste de la période de croissance de la bulle, générée par l'électrolyse dans une solution aqueuse, on peut utiliser la formule de Scriven [48] si elle est modifiée pour le cas du transfert de masse :

$$R(t) = 2\beta \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (2.17)$$

Scriven [48] et Westerheide et al. [32] ont déterminé la valeur de β en fonction de deux paramètres adimensionnels : φ et ε (figure 2.6) :

$$\varphi = \frac{\rho_l \cdot C_\infty - C_{sat}}{\rho_g \cdot \rho_l - C_{sat}}$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_l}$$

$$\varphi = 2\beta \cdot \exp(\beta^2 + 2\varepsilon \cdot \beta^2) \cdot \int_{\beta}^{\infty} x^{-2} \cdot \exp\left(-x^2 - \frac{2\varepsilon \cdot \beta^3}{x}\right) dx \quad (2.18)$$

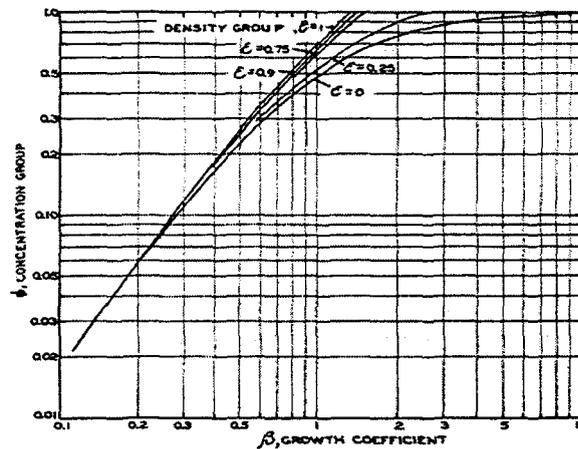


Figure 2.6 – Variation du coefficient de croissance en fonction des paramètres adimensionnels φ et ε , mesurée par Scriven [32]

Westerheide et al. [32] ont tracé des courbes de φ en fonction de β pour différentes valeurs de ε (figure 2.6). Ils ont filmé ensuite avec une caméra à haute vitesse la croissance des bulles d'hydrogène formées dans une solution aqueuse de l'acide sulfurique sur une cathode de platine en forme d'aiguille verticale, pointée vers le haut avec un diamètre de 0.005 pouce

L'angle de contact variait entre 5-15°. Les bulles étaient petites et elles gardaient tout le temps une forme sphérique tronquée. La cellule était alimentée avec une source de courant de voltage constant. Sous certaines conditions, seulement une seule bulle était générée sur le bout du platine. Dans ce cas, l'augmentation du diamètre était souvent proportionnelle à la racine carrée du temps (loi de Scriven). Par contre, lorsque plusieurs bulles se formaient en même temps, la valeur de l'exposant du temps dans la formule de Scriven a baissé de 0.5 à 0.23. En effet, l'apparition d'une deuxième bulle peut accélérer ou ralentir la vitesse de croissance de la première. Ce phénomène cause une ondulation dans les courbes de croissance [32]. Lorsque les bulles sont petites, la turbulence causée par l'apparition d'une nouvelle bulle pousse le liquide riche en solvant vers la première bulle et ainsi accélère sa croissance. Lorsque les bulles deviennent plus grandes, l'effet de compétition entre les deux bulles pour le gaz dissout devient plus important, ce qui ralentit la croissance des deux bulles en question. Cependant, la coalescence cause des sauts instantanés dans les courbes. Les volumes s'additionnent exactement selon l'observation de Westerheide [32].

Durant la période de croissance, l'aire de surface de contact de la bulle avec l'électrode augmente de façon monotone alors que l'angle de contact reste plus ou moins constant. Westerheide a même observé une glissade faible des bulles sur la surface.

Lors des expériences, la croissance de la densité de courant et la diminution du pH ont fait augmenter le taux de croissance des bulles. De plus, on a noté certaines déviations par rapport aux courbes de Scriven, notamment l'augmentation de l'exposant du temps dans l'équation 2.17. La concentration de l'hydrogène calculée par Westerheide et al. était 8-24 fois plus grande que la concentration de saturation.

Finalement, il faut mentionner que la situation dans la cuve d'électrolyse d'aluminium est différente par rapport à celle du modèle de Westerheide. Les bulles au dessous de l'anode sont beaucoup plus grandes, la source de courant assure un courant constant et l'anode volumineuse et poreuse est capable d'emmagasiner une partie considérable du gaz anodique.

2.6 Le détachement

Lorsque les bulles atteignent une certaine taille, elles quittent leur site de formation. Dans la littérature, cette problématique a été étudiée en liaison avec l'ébullition, où le liquide est chauffé en général par une plaque de chauffage à résistance. Dans les cas examinés, les bulles se formaient toujours à la surface supérieure d'une plaque horizontale ou parfois sur une paroi verticale. La phase liquide elle-même peut être globalement immobile ou forcée à s'écouler dans une direction donnée.

Dans le plupart des modèles, le moment du détachement et la taille de la bulle à ce moment sont déterminés par un bilan de forces [59 p.180-184,61,62,63,64,65,66,67]. L'importance relative des forces participantes dans ce procédé est différente dans chacun des cas ainsi que dans chacune des directions de l'espace.

Certaines forces adhésives retiennent les bulles au niveau du mur (forces négatives) alors que d'autres essaient de les entraîner (forces positives). Lorsqu'une bulle s'agrandit, les forces positives augmentent rapidement et à un moment donné, elles deviennent plus grandes que les forces adhésives. Au moment du détachement, la somme des forces est supposée être nulle. Geld [68] a avancé une hypothèse différente. Il raisonna que le résultant des forces devait être zéro à chaque instant avant le détachement pour que la deuxième loi de Newton soit satisfaite. Il supposa qu'une bulle se détache lorsque le changement de sa forme - due à la séparation de la paroi - est favorable du point de vue énergétique.

Si la masse globale du liquide est stagnante, il faut utiliser un bilan de forces perpendiculaire à la surface horizontale (direction verticale dans la figure 2.7). Dans le cas des cuves d'électrolyse d'aluminium, une circulation est provoquée dans le bain par la dynamique des bulles de gaz (le long de la semelle anodique et dans les canaux latéraux), et par le champ électromagnétique de la cuve. Par conséquent, les bulles tendent à se déplacer vers la résistance la plus faible, notamment dans la direction parallèle à la surface solide, au moment de leur détachement [62,64,65,66]. Seul le modèle de Prisyakov néglige ce mécanisme [67].

Il existe deux forces qui tentent de maintenir la bulle sur la surface, il s'agit de la tension superficielle et l'inertie du liquide, qui est accéléré par la bulle en croissance. De l'autre côté, il y a de nombreuses forces qui veulent éloigner la bulle de la surface solide.

2.6.1 La force de la tension superficielle

L'origine et la nature de la force de tension superficielle sont présentées en détail dans l'appendice A. Cette force agit toujours dans la direction parallèle à la surface de la bulle, c'est-à-dire à la direction tangentielle à l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse (figure 2.7)

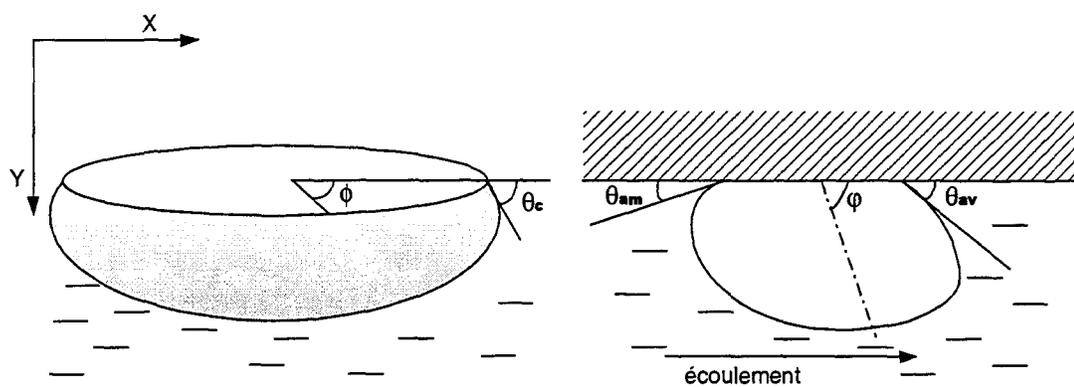


Figure 2.7 – L'angle de contact d'équilibre d'une bulle située au-dessous d'une anode et l'angle d'avancement et de recul d'une bulle inclinée

Sa composante perpendiculaire à la surface solide (direction y dans la figure 2.7) peut être écrite comme le suit [59 p. 184, 61,62,63,64,67] :

$$F_{\sigma,y} = 2 \cdot R_c \cdot \pi \cdot \sigma \cdot \sin(\theta_c) \quad (2.19a)$$

Si la bulle est tordue dû à la circulation du bain, (l'angle de contact varie entre l'angle de l'avancement (θ_{am}) et l'angle de recul (θ_{av}) le long de la ligne de contact), la tension

superficielle agit également dans la direction horizontale, mais avec une intensité plus faible [62,65,66] :

$$F_{\sigma,x} = -\int_0^{\pi} 2 \cdot R_c \cdot \pi \cdot \sigma \cdot \cos(\theta_c(\phi)) \cdot \cos(\phi) \cdot d\phi \quad (2.19b)$$

Autrement, son composant parallèle à la surface solide (direction x) le long du périmètre de contact de la bulle est contrebalancer à cause de la symétrie axiale de la bulle. Dans la littérature on peut trouver plusieurs expressions approximatives pour estimer cette variation de l'angle de contact. Klausner et al. [62] proposent un polynôme de troisième ordre :

$$\theta(\phi) = \theta_{av} + (\theta_r - \theta_{av}) \cdot \left[3 \left(\frac{\phi}{\pi} \right)^2 - 2 \left(\frac{\phi}{\pi} \right)^3 \right] \quad 0 \leq \phi \leq \pi \quad (2.20)$$

Comme on ne peut trouver aucune solution fermée avec ce polynôme, finalement Klausner a utilisé une forme simplifiée :

$$\theta_c(\phi) = \theta_{av} + (\theta_r - \theta_{av}) \cdot \left[\frac{\phi}{\pi} \right] \quad (2.21)$$

Fortin [69] a utilisé une équation trigonométrique qu'il pouvait résoudre sans aucune simplification additionnelle :

$$\theta_c(\phi) = \theta_{av} + (\theta_r - \theta_{av}) \cdot \cos(\phi) \quad (2.22)$$

Winterton [65] et Al-Hayes et al. [66] proposent que cette force soit proportionnelle à la différence des cosinus des deux angles extrêmes pour une sphère tronquée :

$$F_{\sigma} = 0.5 \cdot \pi \cdot R_c \cdot \sigma \cdot (\cos \theta_r - \sin \theta_{av}) \quad (2.23)$$

Lorsque Winterton [65] a comparé son modèle avec ses résultats expérimentaux, il a dû multiplier le terme de tension superficielle par un facteur empirique, qui est une fonction de l'angle de contact :

$$F(\theta_c) = \frac{58}{\theta_c - 5} + 0.14 \quad (2.24)$$

Ce facteur considère probablement le fait que dans la réalité, la bulle n'a pas une forme de sphère tronquée, comme le voulait la supposition du modèle lorsqu'ils ont déterminé le rayon de contact à partir du rayon de largeur (R_l) de la bulle (figure 2.8) :

$$R_c = R_l \cdot \sin \theta_c \quad (2.25)$$

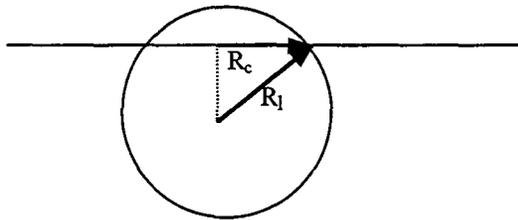


Figure 2.8a – Modèle simplifié d'une bulle attachée à la semelle anodique

Ces formules nécessitent la connaissance des valeurs extrêmes de l'angle de contact qui peuvent être mesurées avec le montage présenté par Winterton [64] (figure 2.8).

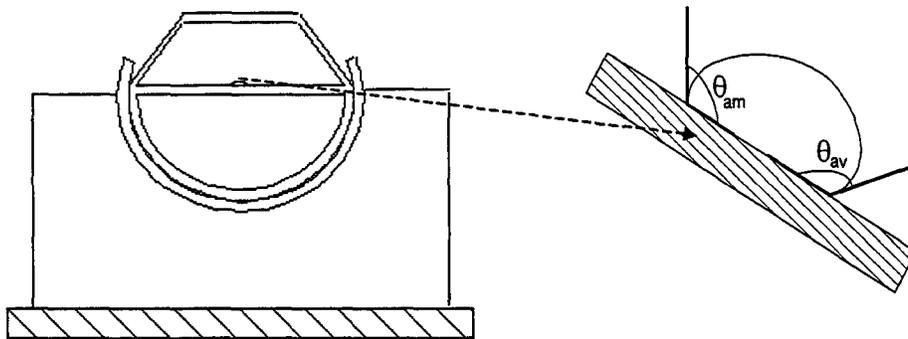


Figure 2.8b – Montage de Winterton [65] pour mesurer la valeur de l'angle de contact d'avancement et de recul au moment du détachement

Ce montage est constitué d'une plaque chauffée, dont l'inclinaison peut varier de façon infinitésimale avec une vitesse très faible. La plaque se trouve dans un contenant transparent, dont l'atmosphère peut être changée. Lors de l'expérience, il faut augmenter graduellement la pente de la plaque et observer quel est l'angle de contact (du côté liquide) d'une gouttelette de bain sur la plaque, directement avant son amorce. Les résultats de cette expérience correspondent au cas de la formation des bulles dans le bain sous une plaque solide, grâce à la similitude entre les deux phénomènes. En effet, l'angle de contact ne dépend que de la qualité des trois phases, qui sont les mêmes dans les deux cas. La seule différence est dans le fait que la gouttelette laisse un résidu de liquide derrière elle sur la surface solide, alors qu'un tel phénomène pareil ne peut arriver lors du déplacement des bulles sous l'anode.

Un montage similaire à celui de Winterton a été utilisé par Hansman et al. [70] pour déterminer la taille des gouttelettes d'eau sur les ailes des avions. Il a utilisé une pente constante de 30° et cependant il a augmenté graduellement le volume de la gouttelette

Zeng et al [63,64] proposent de négliger le terme de la tension superficielle dans le bilan de forces, disant que le contact ($2\pi R_c$) entre la bulle et le solide devient très petit durant le détachement (l'ébullition sur une surface inférieure de plaque horizontale). En même temps il ne donne aucun support théorique pour cette hypothèse. De plus, cette opinion contredit l'observation de Westerheide et de Westwater [32] : lorsque ces derniers généraient des bulles de gaz d'hydrogène par électrolyse, l'aire de contact des bulles augmentait de façon monotone durant la période de croissance. Ils ont souligné que "les bulles ne s'agrandissaient pas de la même façon qu'un ballon qui se gonfle." Quant à notre

opinion sur ce sujet, durant le procédé de détachement – qui est un mécanisme presque instantané - c'est seulement au dernier moment que l'aire de contact devient petite (ce qui rend négligeable la force de la tension superficielle). Par contre, la tension superficielle doit influencer largement l'ensemble de ce phénomène, surtout si la bulle se trouve au-dessous d'une paroi horizontale, ce qui est le cas dans la cuve d'électrolyse d'aluminium.

2.6.2 La force d'inertie du liquide

La bulle en croissance accélère le liquide dans son voisinage. Cette force est souvent appelée force d'inertie du liquide ou quelquefois force de traînée exercée par la bulle sur le liquide. Elle aide à maintenir la bulle sur le mur. Elle joue un rôle important dans la direction perpendiculaire à la surface solide, lorsque la phase liquide est stagnante. Cependant, dû à la symétrie axiale de la bulle elle est nulle dans la direction parallèle à la paroi, sauf si la bulle est inclinée dû à l'écoulement du liquide [61,62,63,67] :

$$F_i = A_b \cdot \rho_l \cdot \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) \cdot \sin(\vartheta) \quad (2.28)$$

L'angle d'inclinaison (ϑ) est traité comme une constante empirique qu'il faut déterminer expérimentalement. Lorsque le liquide est en écoulement turbulent, l'effet d'accélération de la bulle est probablement beaucoup moins important que dans un milieu stagnant.

2.6.3 La force de traînée du liquide

La force de traînée du liquide joue un rôle important dans une direction parallèle à la surface solide, lorsque le liquide est en écoulement. Cette force tend à pousser la bulle vers l'aval de l'écoulement. De plus, dû à l'existence d'un profil de vitesse variable du liquide, elle désaxe la bulle en modifiant son angle de contact. L'effet de l'oscillation dans l'écoulement peut être négligé ici, puisqu'elle change rapidement d'amplitude et de direction, pour cette raison elle ne peut pas déterminer la taille des bulles au moment du détachement. Elle peut causer seulement une certaine variation du temps de détachement et de la taille maximale des bulles. La forme de la force de traînée stationnaire est la suivante :

$$F_t = 0.5 \cdot C_d \cdot \rho \cdot u^2 \cdot A_{\perp} \quad (2.27)$$

C_d est le coefficient de traînée décrit par une fonction empirique du nombre de Reynolds [62,64,65,66,67]. Comme la vitesse varie dans la direction normale à la surface solide, et la surface de la bulle est en même temps en expansion, la détermination de la vitesse relative de l'écoulement, par rapport à la vitesse de déplacement du centre de masse d'une bulle, est difficile. En général, on utilise un profil parabolique de la vitesse pour l'écoulement laminaire [65] ou une vitesse moyenne en assumant que l'écoulement est complètement turbulent et que les bulles n'affectent pas cet écoulement [62,66].

La forme de la section perpendiculaire à l'écoulement de la bulle est souvent supposée être un cercle tronqué [62,64,65,67]. Dans le cas des bulles larges et plates se situant sous la face inférieure d'une anode, il est préférable de supposer une forme d'ellipse tronquée.

Lorsque la bulle n'est pas sphérique ou elle est attachée au mur solide, l'écoulement autour de la bulle n'est pas symétrique. Dans les régions où la vitesse d'écoulement est plus grande, la pression locale devient plus petite. Cette différence de pression - qui tend à éloigner la bulle de la surface solide –est appelée la force de montée (lift force [[62,63,64]]). Sa formule est identique à celle de la force de traînée (équation 2.27), seulement le coefficient de traînée doit être remplacé par un coefficient de montée. Vu que la force de montée agit dans la direction perpendiculaire à la surface solide, son importance dans le procédé de détachement est négligeable, lorsque la bulle se trouve au-dessous de cette surface.

2.6.4 La poussée d'Archimède

La poussée d'Archimède vient du fait que la pression du côté du liquide varie le long du contour de la bulle avec la pression hydrostatique. Elle correspond au poids du volume du liquide remplacé par la bulle :

$$F_b = (\rho_l - \rho_b) \cdot g \cdot V_b \quad (2.29)$$

Dans la plupart des modèles, on suppose que la bulle une forme sphérique ou de sphère tronquée. Ces hypothèses rendent plus facile l'estimation du volume de la bulle. La deuxième approximation est acceptable, lorsque la bulle se forme sur une surface supérieure ou verticale d'une paroi, parce que la bulle qui se détache dans ces cas est généralement encore petite. Dans notre cas, des bulles se trouvent au-dessous de la semelle anodique quasi- horizontale (horizontale au milieu, une pente faible dans les coins de l'anode, qui sont arrondis par l'érosion et par la densité de courant plus élevée). En

conséquence, la poussée d'Archimède est au moins partiellement balancée par la surface solide. Ainsi des bulles deviennent beaucoup plus grandes et larges, avec une forme plutôt ellipsoïde tronquée. Dans ce cas, la poussée d'Archimède joue un rôle important seulement aux coins arrondis de l'anode et dans les canaux latéraux où elle accélère la couche de gaz.

2.6.5 L'influence des bulles en montée

La bulle qui monte accélère le liquide dans la direction verticale, ce qui agit sur les bulles encore attachées à la surface solide [63]. Mais dans la cuve d'électrolyse d'aluminium cette force influence seulement indirectement le détachement des bulles en accélérant la couche gazeuse (force de traînée).

2.6.6 La force de pression de contact et la force hydrodynamique

L'importance de ces forces est controversée. Klausner et al. [62] ont défini la force de pression de contact comme résultat de la différence de pression, exercé par le gaz (à l'intérieur de la bulle) et par le liquide (à l'extérieur de la bulle) sur la surface solide, le long de la surface de contact. Autrement dit, elle exprime l'interaction de la bulle avec le mur. La force hydrodynamique selon la définition de Klausner représente l'asymétrie de la pression dynamique de l'écoulement dû au contact de la bulle avec la surface solide. Même si la séparation de ces forces de la force de tension superficielle et de la force de traînée est acceptable, elles agissent contre le mur dans la direction normale à la surface solide, ainsi elles ne peuvent jouer aucun rôle durant le détachement des bulles dans la cuve d'électrolyse d'aluminium. De plus, les bulles situées sous les anodes deviennent larges.

Leur courbure est faible, et ainsi la différence de pression mentionnée ci-dessus devient très petite. Ces forces ont été négligées même dans le cas examiné par Klausner.

2.7 Interaction entre les bulles, comportement de la couche gazeuse sous une anode

Durant l'électrolyse d'aluminium, les bulles sont générées au-dessous d'une surface solide. Dans ce cas, elles forment une mono-couche gazeuse, c'est-à-dire qu'une bulle ne peut pas se situer au-dessous d'une autre [45,71]. Dans une telle couche on trouve de nombreuses interactions différentes entre les bulles (figure 2.9).

Certaines petites bulles individuelles peuvent se trouver assez proches pour qu'elles puissent se toucher et se fusionner ensuite au cours de leur agrandissement (A). Cependant il est évident que le transport de gaz reste la raison principale de leur croissance. Ceci veut dire que des bulles consomment le gaz autour d'elles ce qui diminue la probabilité de l'activation d'un autre site de formation dans leur proximité [54,55,56,57,72]. Cette probabilité peut être augmentée par la croissance de la densité de courant.

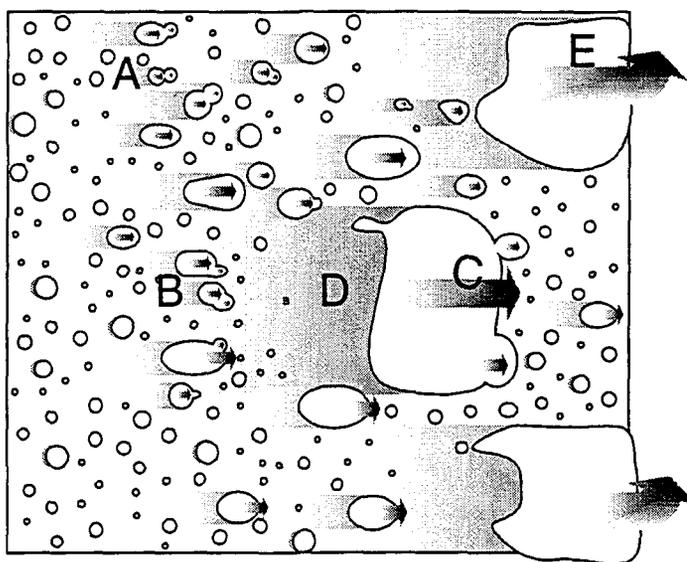


Figure 2.9 – Vue inférieure de la couche gazeuse située au-dessous d'une anode

Après le détachement, des bulles se déplacent vers les extrémités de la semelle anodique. Leur cheminement n'est pas tout à fait droit, elles entrent en collision avec des autres bulles, et elles se fusionnent (B). Après plusieurs coalescences, des larges nappes de gaz se forment (C), qui effectuent un "balayage" de la surface en collectant des petites bulles, situées sur leur trajet (D). Ces nappes de gaz se séparent de l'anode aux extrémités de la semelle anodique.

CHAPITRE III.

MÉTHODOLOGIE DE LA MODÉLISATION

3.1 Généralités

Pour la modélisation mathématique, l'évolution de la couche gazeuse doit être divisée en deux étapes. La première étape représente la formation des bulles individuelles. Cette partie du modèle mathématique doit décrire la variation de la taille et de la forme d'une bulle individuelle durant une période de croissance. Elle doit également estimer la durée d'une telle période. Une deuxième partie décrit le comportement et les caractéristiques de la couche gazeuse. Les deux sont couplées, notamment les résultats obtenus en sortie de la première partie servent de données d'entrée à la deuxième.

3.2 Modèles mathématiques de la formation des bulles individuelles

Certains détails de nos modèles ont déjà été publiés [73,74,75]. Ce chapitre présente le développement du modèle dans sa totalité.

3.2.1 Génération des gaz anodiques

Le gaz est généré sur une partie de la surface anodique qui est en contact avec le bain. Lorsque la densité de courant est faible, certains sites sont plus réactifs que les autres. Par contre, si la densité de courant augmente jusqu'à une valeur appliquée dans l'industrie, toute la surface participe à la réaction électrochimique [13,16].

Le taux de génération de gaz est déterminé par le courant électrique selon la loi de Faraday :

$$n \cdot z \cdot F = i \cdot A \cdot t \quad (3.1)$$

n représente le nombre molaire des molécules, produit par la réaction électrochimique, F est le constant de Faraday, A est la surface efficace de l'anode, t est le temps. Le nombre de charge (z) est déterminé par la réaction électrochimique. Sous les conditions dominantes dans les cuves industrielles modernes (densité de courant $i = 0.8 - 1 \text{ Acm}^{-2}$), le gaz anodique comprend plus de 90% de CO_2 et un peu de CO (Chapitre I.) [3,4,11,12,13,14,15]. Le produit principal de la réaction électrochimique est le CO_2 alors que le CO se forme seulement dans les réactions secondaires, notamment durant la réduction de CO_2 par l'aluminium et par la poudre de carbone flottant dans le bain [4,11,12,14,15]. La première réaction ne change pas la quantité des molécules dans la phase gazeuse. La deuxième est beaucoup moins importante et de plus, elle a lieu seulement dans les canaux latéraux de la cuve [4,11,12,14,15]. Par conséquent, elle n'a aucune influence sur la couche gazeuse située sous l'anode.

Dans le développement du modèle mathématique, il a été décidé de négliger la présence de CO dans les bulles et d'attribuer au nombre de charge la valeur de 4.

3.2.2 Mécanisme du transport des gaz anodiques et conditions aux limites du modèle

Des bulles se forment dans certains pores de l'anode (sites de germination, voir chapitre II.) d'une raison énergétique [47,50,51,52,53,54,55,56]. La distribution des centres de formation est aléatoire sur la surface, mais les sites doivent garder une distance

minimale entre elles. Cette distance dépend de la densité de courant de façon monotone mais non linéaire. En effet, la densité de courant augmente le nombre des sites actifs, ainsi que la fréquence de détachement des bulles individuelles [26,32,33,34].

Malheureusement, le milieu de l'emmagasinage et le mécanisme du transport du gaz entre la surface solide et les centres de formations ne sont pas encore connus. En théorie, il y a trois possibilités :

- diffusion et convection du gaz à travers le bain
- diffusion du gaz dans une couche mince de l'anode poreuse le long de la semelle
- adsorption et désorption chimique ou physique du gaz sur la surface anodique

Dans l'industrie une densité de courant élevée est appliquée. Dans ce cas, le taux de génération du gaz est grand, et ainsi probablement c'est le mécanisme de transport qui détermine la croissance des bulles selon l'équation de Rayleigh (équation 2.6) :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{\Delta p}{\rho_L} - \frac{2\sigma}{\rho_L R} - \frac{4\eta\dot{R}}{\rho_L R} \quad (3.2)$$

La solution numérique de l'équation de Rayleigh nécessite plusieurs hypothèses :

1. La taille initiale d'une bulle doit être dans l'ordre de grandeur d'un pore. Le rayon des pores d'un bloc de l'anode précuite varie entre 3-200 μm selon une distribution normale [20]. La valeur locale de la densité de courant varie énormément avec le taux de couverture de l'anode. De plus, on trouve des interactions importantes entre les sites de germination. Alors probablement une vaste variété de pores de différentes tailles peuvent contribuer à la génération des bulles. Ainsi la taille initiale des bulles a été choisie comme une variable de nos modèles :

$$R(0) = 5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ m} \quad (3.3)$$

2. Selon Westerheide [32] et Scriven [48] la vitesse initiale de la croissance d'une bulle est zéro :

$$\dot{R}(0) = 0 \quad (3.4)$$

Cependant, l'accélération initiale a évidemment une valeur positive. Pour le développement du modèle mathématique on doit connaître également la taille de détachement des bulles individuelles. Lorsque des bulles se forment sur une surface supérieure, leur diamètre de détachement varie entre 0.020-2mm durant l'ébullition [47,56,57,61,62] et 0.1-0.4mm durant l'électrolyse [32,52]. Des bulles formées sur une face inférieure doivent être plus grandes. Comme l'observation directe de la couche gazeuse dans la cuve Hall-Héroult n'est pas possible, il faut examiner cette problématique plus en détail. Dû au manque de moyens, il n'a pas été possible de réaliser les expériences présentées dans le chapitre 2. Par contre, une étude paramétrique de cette problématique a été préparée.

3.2.3 Étude paramétrique du détachement d'une bulle individuelle

Lorsque le liquide est en écoulement, les bulles commencent à se déplacer dans la direction parallèle à la semelle anodique au moment du détachement. Ainsi, dans le modèle mathématique, on ne doit considérer que les forces agissant dans cette direction.

Si la bulle se forme sous la semelle anodique, la taille de détachement est déterminée par l'équilibre entre les forces de traînée (F_T), de tension superficielle (F_σ), de l'inertie du bain (F_i) et la poussée d'Archimède (F_b) :

$$F_i + F_b \cdot \sin \alpha = F_i + F_\sigma \quad (3.5)$$

La semelle anodique est horizontale au début, mais elle devient arrondie durant l'utilisation [26]. Vu qu'on n'avait aucune information disponible sur la forme d'une anode usagée, en première approximation on a considéré une semelle parfaitement horizontale sur toute la longueur. Dans ce cas, le terme de poussée d'Archimède peut être négligé. Cette simplification surestime un peu la taille maximale des bulles.

L'effet de l'inertie du liquide est négligé également ici pour plusieurs raisons :

- la croissance des bulles durant l'électrolyse est plus lente que durant l'ébullition
- l'effet d'inertie est important surtout lorsque la bulle est petite (face supérieure de l'anode) [32,48,59] et lorsque le liquide est stagnant (l'écoulement du bain est quasi-turbulent dans la cuve)
- dans la direction parallèle au mur, l'effet de la force d'inertie est compensé complètement (bulle en équilibre) ou partiellement (bulle inclinée par l'écoulement du liquide) dû à la symétrie axiale des bulles

En conséquence l'équation 3.5 prend une forme simplifiée comme suit :

$$F_T = F_\sigma$$

$$0.5 \cdot C_d \cdot \rho_l \cdot u^2 \cdot A_\perp = 0.5 \cdot \sigma \cdot \pi \cdot R_c \cdot (\cos \theta_{av} - \cos \theta_r)$$

$$\begin{array}{ll} \text{si } 4 < \text{Re} < 20 & C_d = 24/\text{Re} \\ 20 \leq \text{Re} < 400 & C_d = 1.22 \end{array} \quad (3.6)$$

Différentes vitesses moyennes de l'écoulement du liquide (u) ont été utilisées comme paramètres de l'équation 3.6.

La plupart des modèles supposent une forme sphérique ou de sphère tronquée de la bulle. Par contre, si la bulle est située sous une anode, sa forme se rapproche plutôt d'une ellipse tronquée (figure 3.1) dont l'aire de coupe transversale est comme suit:

$$\begin{aligned}
 A_{\perp} &= \pi \cdot R_l \cdot h - 2 \frac{R_l \cdot h}{2} \arccos \frac{x}{h} + \frac{2R_c \cdot x}{2} & \text{si } \theta_c \leq 90^\circ \\
 A_{\perp} &= 2 \frac{R_l \cdot h}{2} \arccos \frac{x}{h} - \frac{2R_c \cdot x}{2} & \text{si } \theta_c > 90^\circ
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

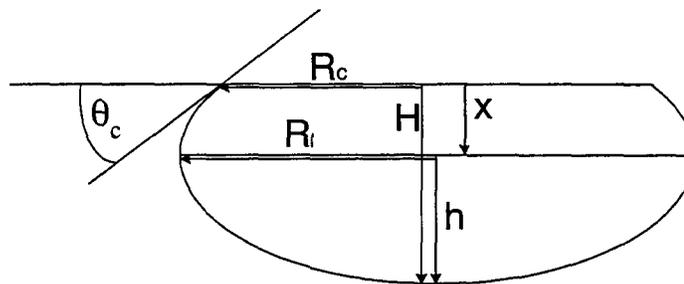


Figure 3.1 – Approximation de la forme d'une bulle par une ellipse

La forme d'une bulle sessile en état d'équilibre a été déterminée d'une façon numérique pour différents angles de contact par Hartland et Hartley [76].

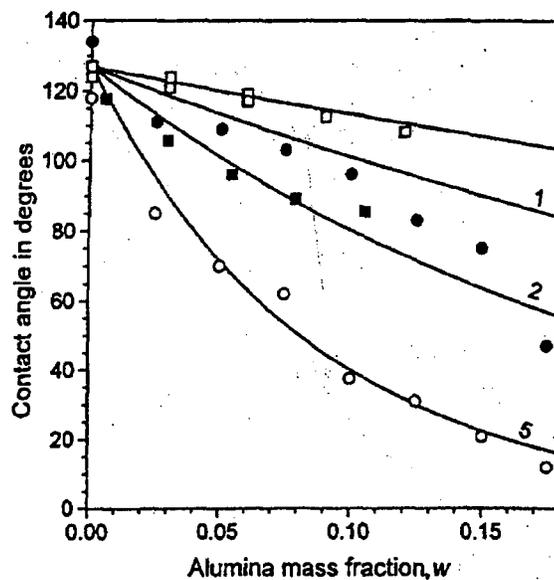


Figure 3.2 – Variation de l'angle de contact de la cryolite fondue sur un bloc de carbone avec la concentration d'alumine – publiée par différents chercheurs [18]

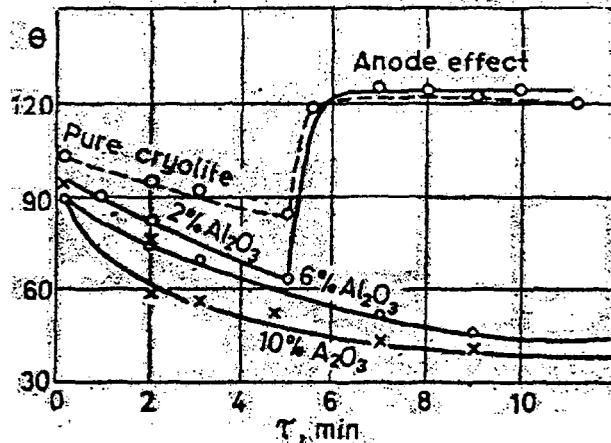


Figure 3.3 - Variation de l'angle de contact de la cryolite fondue sur un bloc de carbone avec la concentration d'alumine avant et après l'effet anodique – publiée par Zhemtsuzhina [18]

Évidemment la forme d'une bulle en équilibre est différente de celle qui varie de façon dynamique lors de la croissance, mais cette approximation est quand même meilleure que n'importe quelle autre trouvée dans la littérature. Lors de l'analyse, on a supposé un angle de contact de 70° et 120° , pour le cas de fonctionnement normal de la cuve et de l'effet anodique respectivement (figure 3.2 [18] et 3.3 [44]). L'angle de 70° est une valeur moyenne, parce que l'angle de contact durant le fonctionnement normal varie fortement avec la composition et la température du bain et avec la qualité de l'anode. De plus, les résultats de différents chercheurs diffèrent considérablement.

Les tableaux de Hartland et Hartley donnent la valeur du rayon de contact, la longueur et la hauteur de la bulle en fonction du volume pour différents angles de contact. Pour cette étude, on a approché la variation de différentes tailles caractéristiques (notamment R_l , R_c , h , x , H) en fonction des longueurs (R_l , R_c) avec des polynômes (tableau 3.1).

Il faut noter également que l'importance de la tension superficielle doit être plus grande dans le cas de la cuve d'électrolyse que dans celui de l'ébullition de l'eau. En effet l'aire de contact entre la bulle et l'anode est plus grande, parce que la cryolite mouille moins bien le carbone que l'eau mouille des plaques de chauffage généralement utilisées. De plus, une bulle située au-dessous d'un solide est poussée contre le mur par la poussée d'Archimède, sa forme est plutôt plate, ainsi l'existence de micro-couches entre les bulles et le solide (voir l'ébullition dans le chapitre 2) est peu probable.

Tableau 3.1 – Polynômes approximatifs décrivant la taille d'une bulle individuelle

	Polynômes approximatifs
Fonctionnement normal ($\theta_c=70^\circ$)	$H = h + x$ $h = -140242 \cdot R_l^4 + 6850.2 \cdot R_l^3 - 129.92 \cdot R_l^2 + 1.434 \cdot R_l - 4 \cdot 10^{-5}$ $x = -6 \cdot 10^8 \cdot R_l^6 + 4 \cdot 10^7 \cdot R_l^5 - 10^6 \cdot R_l^4 + 16503 \cdot R_l^3 - 117.1 \cdot R_l^2 + 0.4227 \cdot R_l - 10^{-5}$ $R_c = 0.9957 \cdot R_l - 6 \cdot 10^{-5}$
Effet anodique ($\theta_c=120^\circ$)	$H = -35062 \cdot R_c^4 + 2407.5 \cdot R_c^3 - 61.471 \cdot R_c^2 + 0.6864 \cdot R_c - 4 \cdot 10^{-5}$ $h = 6948000 \cdot R_c^5 - 479905 \cdot R_c^4 + 13134 \cdot R_c^3 - 181.5 \cdot R_c^2 + 1.2978 \cdot R_c - 3 \cdot 10^{-5}$ $x = h - H = -392620000 \cdot R_c^6 + 32345000 \cdot R_c^5 - 1065300 \cdot R_c^4 + 17789 \cdot R_c^3 - 157.02 \cdot R_c^2 + 0.6853 \cdot R_c - 2 \cdot 10^{-5}$ $R_l = 1.0096 \cdot R_c + 2 \cdot 10^{-4}$

Les paramètres du modèle sont la vitesse moyenne de l'écoulement et la déformation de l'angle de contact. Des calculs numériques ont été exécutés avec le code de programmation symbolique et mathématique Maple.

3.2.4 Modèle mathématique d'une bulle formée sous une surpression constante

Une des difficultés qu'on a rencontrées lors de la solution de l'équation de Rayleigh (3.2) est que la taille et la pression de la bulle changent ensemble, c'est-à-dire ces deux paramètres sont reliés. L'hypothèse de la surpression constante à l'intérieur de la bulle simplifie la solution numérique, mais elle ne représente pas la réalité dans le cas de l'électrolyse.

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{\Delta p}{\rho_L} - \frac{2\sigma}{\rho_L R} - \frac{4\eta\dot{R}}{\rho_L R}$$

$$\Delta p = \Delta p_{const} = \frac{2\sigma}{R_0} \quad (3.8)$$

Cette hypothèse correspond plutôt aux modèles physiques aqueux, où des bulles sont générées par l'injection de gaz dans le bain à travers une anode perforée. Le gaz est fourni à partir d'un grand réservoir, ainsi la pression dans la bulle - qui est évidemment en contact direct avec ce dernier - reste constante durant plusieurs périodes (figure 3.4).

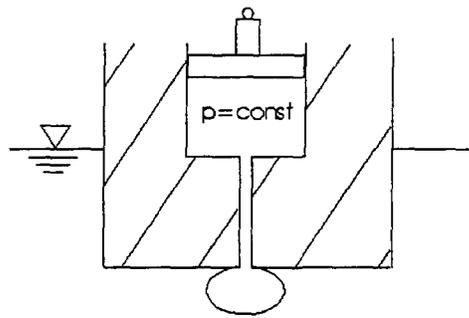


Figure 3.4 – Croissance d'une bulle sous pression constante

Cette analyse nous permet de montrer la différence entre la dynamique de la formation des bulles lors de l'électrolyse et de l'injection de gaz. Une analyse paramétrique

a été effectué, notamment en choisissant quatre pores de différentes tailles, couvrant tout l'intervalle possible [20]. Pour chaque rayon du pore, 10 rayons initiaux ont été choisis (5 plus petits et 5 plus grands), qui correspondent aux pressions constantes .

3.2.5 Modèle mathématique de la diffusion et de la convection du gaz dans le bain

Dans la plupart des cas d'électrolyse on utilise des anodes non poreuses, où l'emmagasinement et le transport du gaz généré sur la surface ont lieu dans l'électrolyte (Figure 3.5).

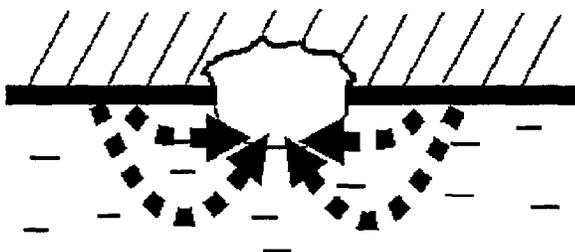


Figure 3.5 – Diffusion de gaz à travers l'électrolyte

Comme la solubilité de CO_2 dans la cryolite fondue est très faible ($3\text{-}5 \text{ mol/m}^3$ [14]), le bain devient rapidement sursaturé et les bulles peuvent germer dans certains pores. Le coefficient de diffusion de CO_2 dans la cryolite est également petit ($10^{-5}\text{-}10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ selon différentes publications [cité par 14]), ainsi un large gradient de concentration doit s'installer autour de chaque bulle. Dans ce cas, la surpression dans l'équation de Rayleigh peut être déterminée par la diffusion ou par la convection de gaz dans le bain :

$$\frac{p_b \cdot \dot{V}_b}{R_g \cdot T \cdot A_b} = \frac{4 \cdot p \cdot \dot{R}}{R_g \cdot T} = J_m = \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \cdot (C_{b,l} - C_{\infty,l}) \quad (3.9)$$

$$J_m = h_{l,g} \cdot (C_{b,l} - C_{\infty,l}) \quad (3.10)$$

La turbulence causée par la dynamique des bulles supporte l'hypothèse du transport de gaz dans le bain par convection. Cependant, on trouve toujours un film mince laminaire le long des interphases, ce qui appuie l'utilisation du modèle de diffusion.

Pour estimer le taux de diffusion, le profil radial de la concentration du gaz dans le bain a été approché avec la fonction d'erreur. L'équation de diffusion est écrite en coordonnées sphériques. La concentration de CO₂ directement à la surface de la bulle, du côté liquide ($C_{b,l}$) est supposée être la concentration de saturation. La concentration de CO₂ à l'intérieur du bain garde constamment la valeur de sursaturation nécessaire pour la germination d'une bulle initiale ($C_{\infty,l}$). Cette dernière peut être déterminée par la formule de Bagotzky [72] :

$$\frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{mas}}{R_g \cdot T} \cdot \frac{1}{R_0} = \ln \left(\frac{C_{b,l}}{C_{\infty,l}} \right) \quad (3.11)$$

La taille initiale des bulles (R_0) correspond à la taille des pores. La valeur du coefficient de transfert de gaz entre le bain et la bulle ($h_{l,g}$) est estimée par l'utilisation de l'équation adimensionnelle empirique de l'écoulement liquide autour d'un objet solide, en forme sphérique [77] :

$$\begin{aligned} \text{Re} < 1 & \quad Sh = \frac{h_{l,g} \cdot L}{D} = 2 \\ 1 < \text{Re} < 2000 & \quad Sh = \frac{h_{l,g} \cdot L}{D} = (0.97 + 0.68 \cdot \text{Re}^{0.5}) Sc^{0.3} \end{aligned} \quad (3.12)$$

3.2.6 Analyse de la diffusivité de CO₂ dans l'anode

Vu que le volume des pores correspond à 15-25% du volume de l'anode utilisée dans le procédé Hall-Héroult [21,78], et que ces pores sont reliés en réseau, ils peuvent contribuer à l'emmagasinage et au transport de gaz vers les sites de formation (figure 3.6).



Figure 3.6 - Diffusion de gaz dans une anode poreuse

De plus, la pression élevée des gaz générés au niveau de la semelle anodique force le CO₂ dans les pores [11]. Le fait observé que le bain n'est pas capable de pénétrer dans les pores durant l'électrolyse, confirme également cette hypothèse [31]. A l'intérieur de l'anode le gaz peut être transporté par diffusion :

$$D_{CO_2,c} \nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.13)$$

Dans ce cas, la pression du gaz varie d'une façon régulière dans une couche mince le long de la semelle anodique. Le transfert de masse de gaz vers le bain est négligé, par rapport au transfert vers la bulle :

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = h_{s,g} (C_w - C_b) \quad (3.14)$$

Dans la littérature il a été possible de trouver seulement une publication de Golovina sur la variation du coefficient de diffusion de CO₂ dans un bloc de carbone poreux en

fonction de la température. Une courbe a été tracée sur les points obtenus expérimentalement [79] :

$$D_{CO_2,C} = 2.2 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T}{293.15} \right)^{1.34} \quad (3.15)$$

Cette équation donne une valeur de $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ à la température de la cuve industrielle ($\sim 1233\text{K}$), cette valeur est beaucoup plus grande que la diffusivité de CO_2 dans le bain.

Des valeurs publiées de la perméabilité du carbone ont été également trouvées. Puisqu'il n'y avait pas de cohérence entre elles il a été décidé de faire une analyse paramétrique de la diffusion de CO_2 à travers un cube de carbone perforé avec des canaux microscopiques (figure 3.7). La similitude d'un tel modèle avec la réalité est supportée par le fait que seulement des réseaux de pores connectés à la surface extérieure peuvent contribuer de façon significative à la diffusion du gaz.

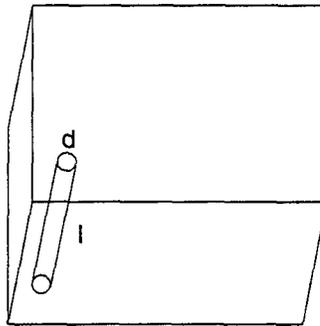


Figure 3.7 – Modèle physique simplifié du carbone poreux

L'équation de l'écoulement laminaire d'un fluide forcé par une différence de pression (Δp) à travers un tuyau prend la forme suivante :

$$\Delta p = f \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{2} \cdot \frac{l}{d} = \frac{64}{Re} \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{2} \cdot \frac{l}{d} = 32 \frac{\eta \cdot l \cdot u}{d^2} \quad (3.16)$$

Si le tuyau est circulaire :

$$\frac{\dot{Q}}{\frac{d^2 \cdot \pi}{4}} = u = \frac{d^2 \cdot \Delta p}{32 \cdot \eta \cdot l}$$

$$\dot{Q} = \frac{d^4 \cdot \pi \cdot \Delta p}{128 \cdot \eta \cdot l} \quad (3.17)$$

Pour N tuyaux :

$$\dot{Q} = N \frac{d^4 \cdot \pi \cdot \Delta p}{128 \cdot \eta \cdot l} \quad (3.18)$$

Dans la réalité, un réseau de pores n'est jamais aussi rectiligne que le tuyau présenté à la figure 3.7. Ce fait doit être pris en compte par un facteur d'irrégularité (ζ) et la longueur nominale (l) doit être remplacée par une longueur effective (l_{eff}) dans l'équation 3.18 :

$$l_{eff} = \zeta \cdot l \quad (3.19)$$

Pour éliminer le nombre de canaux (n) dont la valeur n'est pas connue, on introduit également la porosité (ε) dans l'équation 3.18

$$\varepsilon = \frac{N \cdot d^2 \cdot \pi \cdot l_{eff}}{4 \cdot V_{\Sigma}} \quad (3.20)$$

Vu que l'unité de nombre la perméabilité utilisée dans l'industrie est le 1nPerm, ce qui correspond à 10^{-4}m^2 , dans cette étude on a considéré un bloc de carbone avec un volume total (V_{Σ}) de 10^{-6}m^3 ($10^{-2} \text{m} \cdot 10^{-2} \text{m} \cdot 10^{-2} \text{m}$) et avec une longueur nominale (l) de 10^{-2} m. Après insertion des équations 3.19 et 3.20 dans l'équation 3.18 on obtient :

$$\dot{Q} = N \frac{d^4 \cdot \pi \cdot \Delta p}{128 \cdot \eta \cdot l_{eff}} = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{128} \frac{d^2 \cdot \varepsilon \cdot \Delta p}{\eta \cdot 0.01^2 \cdot \zeta^2} = \frac{1}{3.2 \cdot 10^3} \frac{d^2 \cdot \varepsilon \cdot \Delta p}{\eta \cdot \zeta^2} \quad (3.21)$$

Les limites des intervalles considérés des paramètres de cette analyse sont présentées au tableau 3.2

Tableau 3.2 – Paramètres considérés et leurs limites étudiées dans l’analyse de la perméabilité du carbone

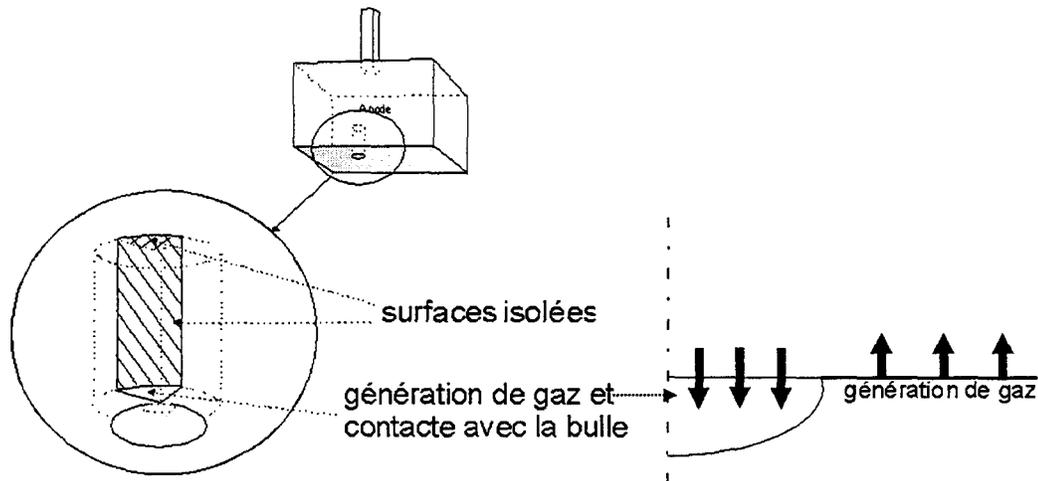
Différence de la pression (ΔP) [MPa]	0.00187 – 0.187
Facteur d’irrégularité (ξ)	1-10
Porosité (ε)	0.15-0.25
Diamètre des tuyau (d) [m]	$3 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-4}$
Viscosité (η) [Pas] (température)	$4.358 \cdot 10^{-5}$ (T=850°C) - $4.778 \cdot 10^{-5}$ (T=1008°C)

Les résultats de cette analyse sont présentés dans l’appendice D. L’intervalle de la température considéré ici est beaucoup plus large que la variation de la température dans les cuves industrielles pour démontrer que son effet sur la diffusivité est négligeable par rapport à l’influence des autres paramètres. Évidemment le taux de diffusion augmente avec la différence de la pression, avec le diamètre moyen des canaux, avec la porosité et il diminue avec le facteur d’irrégularité. La valeur du coefficient de diffusion de CO₂ dans le carbone publiée par Golovina [79] se situe entre les valeurs extrêmes obtenues par cette analyse. Par conséquent, il est raisonnable de considérer que son utilisation dans le modèle de diffusion de gaz dans l’anode est acceptable.

3.2.7 Modèle mathématique de la diffusion des gaz anodiques dans l’anode

La diffusion à l’intérieur de l’anode, autour d’un site de formation de la bulle a été calculé avec la méthode des éléments finis. Des calculs numériques ont été exécutés avec le système d’analyse d’éléments finis de COSMOS. Pour faire cette analyse, on a choisi un

volume élémentaire en forme cylindrique pour la zone d'influence (champ de chasse) d'un centre de formation de bulle de gaz (figure 3.8). La bulle apparaît toujours au milieu de la face inférieure d'un tel cylindre.



3.8 - Modèle mathématique de l'absorption et de désorption des gaz sur la surface anodique

Grâce à la symétrie axiale de la forme choisie, il est suffisant de considérer seulement un segment de ce cylindre. Cette simplification accélère les calculs en réduisant le nombre des éléments du maillage. Elle assure également une meilleure représentation des résultats. Nous avons choisit un maillage avec à peu près 10000 nœuds. Ce nombre permet de calculer la distribution de la concentration de gaz dans l'anode avec une bonne précision sans augmenter trop la durée des calculs. En effet, celui-ci augmente d'une façon exponentielle avec le nombre des éléments du maillage. Dans notre cas, l'exécution du calcul d'une boucle a duré à peu près 2 minutes.

Le diamètre du cylindre (dans notre cas il était 11mm) et ainsi l'aire de surface contribuant à la production de gaz est déterminée par l'équation de Faraday avec les considérations suivantes :

- Le courant est forcé à travers la cuve et il ne change pas lors de fonctionnement normal de la cuve. En conséquence, la vitesse de la réaction électrochimique et le taux de génération de gaz sont constants et indépendants du taux de couverture de l'anode. Ce dernier change seulement la densité locale du courant.
- Le gaz ne s'accumule ni s'épuise sous l'anode. Par conséquent, on peut supposer, que la bulle évacue tout le gaz qui avait été généré durant la période de son évolution
- Pour un courant donné, on peut déterminer la fréquence de détachement des bulles et ainsi la durée d'une période d'évolution de bulle par l'analyse de Fourier de la fluctuation de voltage.

On peut alors estimer le volume maximal des bulles, ce qu'elles atteignent directement avant leur détachement. La quantité de gaz dans un tel volume – ce qui est produit durant une période - peut être déterminée en utilisant l'équation de gaz parfait, comme le CO_2 à la température de la cuve ($\sim 1233\text{K}$) se comporte comme un gaz idéal :

$$P \cdot V = n \cdot R_g \cdot T \quad (3.22)$$

La détermination de la hauteur du volume élémentaire en forme du cylindre nous a obligé de faire des calculs préliminaires pour trouver la profondeur dans l'anode où la concentration reste plus ou moins constante. Après une analyse, on a choisit une hauteur de 170mm. L'échange de gaz avec les éléments voisins a été négligé (faces isolées dans la figure 3.8). Des conditions aux limites sur la face inférieure changent avec l'apparition et

l'agrandissement de la bulle. Les éléments du maillage, qui sont couverts par la bulle participent au transfert de masse vers la phase gazeuse alors que les autres contribuent à la génération de gaz. La variation de la densité de courant avec le changement de la section libre de l'anode a été considérée dans le modèle.

Pour contrôler ce problème et pour calculer la taille et la forme de la bulle à chaque instant, on a développé un module de calcul externe couplé aux COSMOS. Comme première estimation, le rayon d'une sphère équivalente à la bulle a été calculé avec l'équation de Rayleigh. Les vraies tailles caractéristiques (rayon de contact, largeur, hauteur) de la bulle en croissance ont été déduites ensuite de la forme d'une bulle sessile en équilibre (Figure 3.9, [76]).

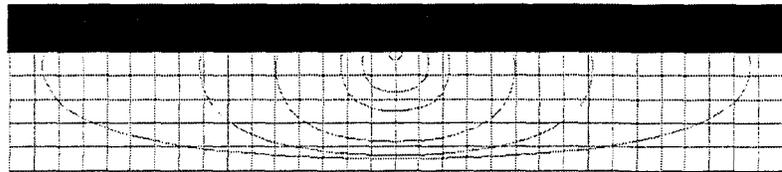


Figure 3.9 – Exemples de la forme en équilibre d'une bulle sessile avec un angle de contact de 70°, calculés par Hartland et Hartley [76]

Le transport de gaz vers le bain a été négligé. Malheureusement, le coefficient de transfert de masse de gaz entre l'anode et la bulle n'est pas connu. Des modèles de l'écoulement interne d'un fluide ne sont pas applicables ici, à cause des différences considérables entre les échelles des surfaces de transfert et entre les directions du débit de gaz par rapport à la surface solide.

En théorie, le coefficient de transfert du gaz doit être constant lorsque la bulle est petite et tous les mouvements internes peuvent être négligés. Par contre, dans les grandes

bulles il existe un mouvement intérieur, qui favorise le transfert de masse entre les phases solide et gazeuse. Le coefficient de transfert du gaz a été choisit comme une variable dans la modélisation.

Ce modèle peut vérifier si la reproduction de la fréquence de détachement des bulles est possible avec l'hypothèse de diffusion de gaz dans l'anode sans avoir une pression trop élevée dans les pores. Des détails supplémentaires du module de calcul sont présentés dans l'appendice E.

3.2.8 Modèle de l'adsorption / désorption de gaz par l'anode

Lorsque l'anode n'est pas capable d'absorber des gaz en volume ou l'absorption est très faible, on peut supposer que le gaz est emmagasiné sur la surface solide durant le cycle de génération des bulles. Parmi d'autres substrats, le carbone est capable d'adsorber le dioxyde de carbone [1,16]. Le mécanisme de l'adsorption est décrit en détail dans l'appendice B.

Un modèle mathématique de l'absorption/désorption a été établi pour étudier ce phénomène. Cependant, dû à la durée limitée de mes études doctorales, ce modèle n'a pas été analysé et évalué en détail.

Ce problème peut être résolu avec la méthode des éléments finis. Des sites de formation sont distribués sur une surface solide selon un arrangement régulier et triangulaire (figure 3.10) Pour des raisons de la symétrie, il est suffisant de considérer seulement une surface triangulaire (figure 3.10) pour cette analyse.

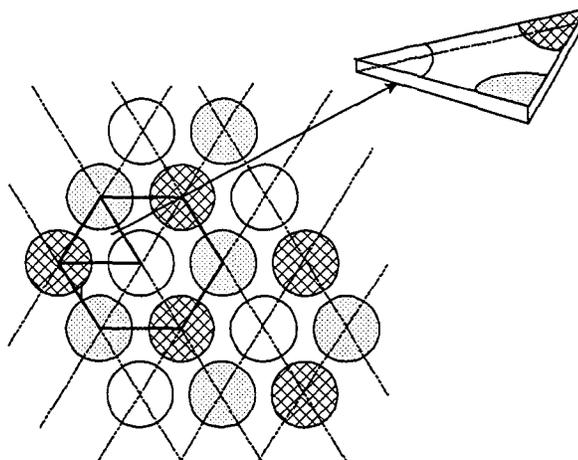


Figure 3.10 – Distribution des sites de formation de bulle et des volumes élémentaires, utilisés dans le modèle de l'adsorption

Dans la direction normale à la surface, la valeur du coefficient de diffusion peut rester la même que celle que nous avons utilisé dans le modèle de diffusion de gaz dans l'anode (chapitre 3.2.7). Dans les autres directions, il doit être zéro. La capacité de l'emmagasinage de gaz doit être choisit plus grande au moins par un ordre de grandeur. Ce changement diminue remarquablement la mobilité des molécules de gaz (ce qui est tout à fait normal lors de l'adsorption) et ainsi le gradient de pression entre les parties couvertes et non-couvertes de l'anode par la bulle augmentent considérablement. Dans ce cas, la croissance de la pression locale de gaz peut activer des sites de formation supplémentaires, ainsi un mécanisme alternant de la formation des bulles peut être proposé. Les cercles ayant les même motifs dans la figure 3.10 indiquent des sites qui sont initialisés en même temps. La durée de déphasage entre l'initialisation des sites voisins peut être $1/3$ et $2/3$ de la période totale de la génération d'une bulle.

3.3 Simulation de la couche gazeuse

Nous avons développé plusieurs modèles mathématiques en vue de décrire le comportement de la couche gazeuse. Dans ces modèles, des bulles sont générées d'une façon périodique aux sites de formation choisis. Leur "vie" est suivie durant leur déplacement le long de la semelle anodique et aussi dans les canaux latéraux jusqu'à ce qu'elles perdent leur propre "identité" en se fusionnant avec une autre bulle ou qu'elles sortent du bain. Les simulations avancent dans le temps en appliquant une méthode pas-à-pas. Cependant, la position et les tailles caractéristiques (volume, hauteur, diamètre horizontale, rayon de contact) de toutes les bulles formées sur la partie considérée de la surface anodique sont déterminés à chaque instant. Des modèles estiment également la variation du taux de couverture de la même surface. Toutes ces données sont enregistrées dans les tableaux, et les résultats sont présentés d'une façon graphique, comme une vue inférieure de la semelle anodique. De cette façon il était possible de créer une séquence de vidéo qui pouvait simuler l'évolution de la structure de la couche gazeuse. Les clips de vidéo simulés ont été comparés avec le film pris par Dervedde [45] sur un modèle physique aqueux, à échelle industrielle de la cuve d'électrolyse d'aluminium. La variation calculée du taux de couverture de la semelle anodique a été également comparée avec la variation du voltage, mesurée dans les cuves industrielles et de laboratoire. Les modules de calculs ont été développés en Fortran 90. Pour la représentation graphique nous avons utilisé l'application de QuickWin.

Premièrement, la vitesse moyenne de la couche gazeuse a été mise constante, avec une valeur imposée. Ensuite dans la deuxième étape de la modélisation, la considération du

mouvement vertical de bulles dans les canaux latéraux a été ajoutée. Ceci nous a permis calculer la variation de la vitesse de la couche gazeuse, au lieu d'imposer d'une valeur constante.

Dans ces modèles on a divisé une partie donnée de la semelle anodique en plusieurs cellules élémentaires, qui représentaient des zones d'influence autour des centres de formation des bulles. La taille de ces surfaces élémentaires était déterminée par un bilan massique entre le gaz généré sur la surface anodique et le gaz évacué par les bulles. L'équation du bilan de masse peut être écrite par la combinaison de la loi de Faraday et l'équation d'état de gaz parfait (voir le modèle mathématique de diffusion de gaz anodiques dans l'anode dans le chapitre 3.2.7) :

$$n \cdot z \cdot F = \frac{p \cdot V}{R_g \cdot T} \cdot z \cdot F = i \cdot A \cdot t \quad (3.23)$$

L'équation 3.23 montre que l'aire des surfaces élémentaires diminue lorsque la densité du courant augmente. Par conséquent, la densité de courant doit être une donnée à entrer du modèle avec le pas du temps et la durée totale de l'expérience numérique.

Dans la plupart des modèles on a supposé que les bulles se forment toujours au même sites (chapitre 2). Puisque la position exacte des centres de formation n'est pas connue, nous avons utilisé trois différents patrons :

1. distribution régulière, des centres de formation sont sur les sommets des triangles équilatéraux ou autrement dit au centre des hexagones (figure 3.11, gauche)
2. déviation aléatoire autour des centres des hexagones du cas 1
3. quatre bulles dans chaque cellule en forme de carré (figure 3.11, droit)

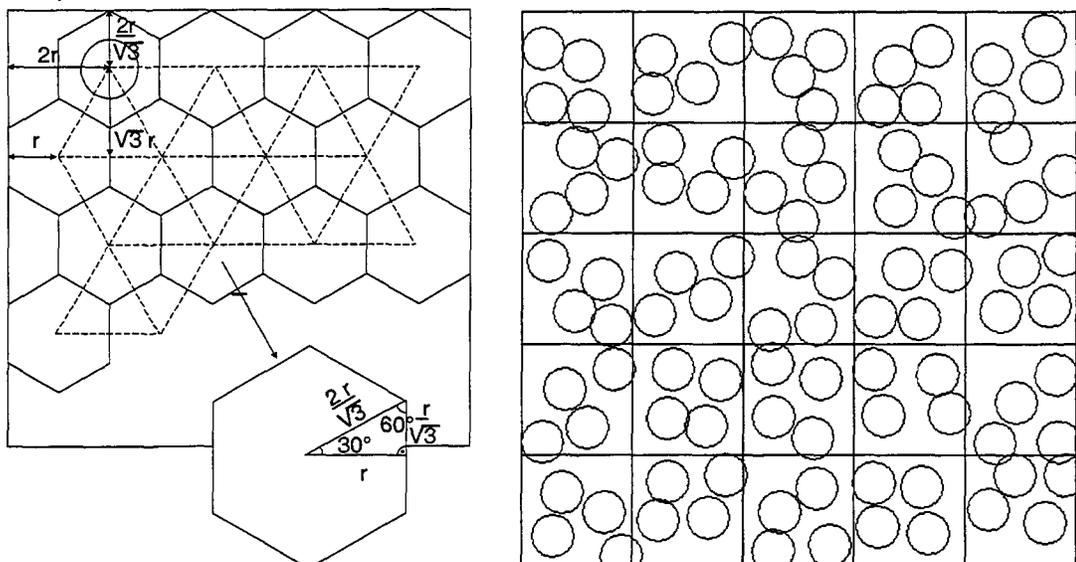


Figure 3.11a - Distribution triangulaire (gauche) et distribution carrée et aléatoire (droite) des sites de formation. Dans le deuxième cas, on trouve quatre sites dans chacune des cellules.

Les cas 2 et 3, - dans lesquels la position change d'une façon aléatoire - correspondent probablement mieux à la réalité, ce qui est plus ou moins stochastique.

En même temps une distance minimale entre les sites a été gardée. Cette distance correspond à 90% du diamètre des bulles au moment du détachement, car ces dernières "consomment" le gaz emmagasiné dans leur alentour, ce qui diminue la probabilité de la formation d'une deuxième bulle tout proche de la première. Au début de la simulation, la croissance des bulles a été initiée à l'aide de la génération des nombres aléatoires et en même temps le bilan de masse totale a été respecté.

La fréquence de détachement et la loi de la variation de la taille et de la forme des bulles en croissance, utilisé par cette simulation vient du modèle des bulles individuelles. La forme de la bulle après le détachement est considérée comme un disque arrondi.

Dans ce modèle nous avons fait plusieurs simplifications et hypothèses :

- la semelle anodique est horizontale
- l'écoulement du bain est unidirectionnel
- les bulles accélèrent instantanément à la vitesse de déplacement après leur détachement
- les bulles se déplacent avec l'écoulement de Couette le long de la semelle anodique
- les bulles se fusionnent instantanément dès qu'elles se touchent, durant la fusion on garde la bulle la plus grande et l'autre disparaît. La nouvelle position de la bulle est calculée à l'aide d'une loi du rapport inverse de la taille des bulles en question [71]
- les bulles se séparent de l'anode lorsque le minimum 50% de leur diamètre sort du bas de l'anode

Dans certains cas, la vitesse de l'écoulement du bain a été considérée constante. Dans les autres cas, elle variait selon l'hydrodynamique des bulles en montée dans les canaux latéraux.

La vitesse des bulles dépend du bilan des différentes forces qui exercent une influence sur elles. La force de traînée (F_t) due à l'écoulement du bain accélère la bulle :

$$F_t = 0.5 \cdot C_d \cdot \rho_l \cdot \left(\left(\frac{H}{2} \right)^2 \cdot \pi + H \cdot (2R_l - H) \right) \cdot (u - v)^2 \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} C_d &= 24/Re_b & \text{si } 4 < Re_b \leq 20 \\ C_d &= 1.22 & \text{si } 20 < Re_b < 400 \end{aligned}$$

La section perpendiculaire à l'écoulement de la bulle est calculée dans l'équation 3.24 avec l'hypothèse que les bulles ont une forme proche d'un disque arrondi lorsqu'elles se déplacent au-dessous de l'anode (la détermination du volume d'un disque arrondi est décrit

dans l'appendice F). Cependant les bulles sont ralenties par la force de déformation et les forces visqueuses. L'importance relative de ces deux dernières n'est pas encore tout à fait claire. L'observation des autres procédés incluant la formation des bulles [71] et nos observations sur notre modèle d'électrolyse de sulfate de cuivre peut nous permettre de supposer que les bulles se séparent complètement de la surface anodique après le détachement de leurs sites de formation et ensuite elles se déplacent sur un film de liquide. Si c'est le cas dans une cuve réelle, la force de déformation joue un rôle important seulement durant le détachement.

Il faut mentionner en même temps que la vitesse d'une nappe de gaz peut atteindre une valeur critique. A ce moment là, une onde d'amplitude finie peut se former dans la bulle. Ce phénomène est accompagné par une dissipation importante de l'énergie cinétique de la bulle. La détermination de cette dissipation est très compliquée. Dans notre modèle, nous avons négligé toutes les autres forces à part la force visqueuse (F_{visc}). Ainsi des bulles se déplacent avec l'écoulement de Couette (figure 3.11b) [80]. La vitesse relativement élevée des bulles, proche de la vitesse de l'écoulement du liquide confirme cette hypothèse.

$$F_{visc} = R_c^2 \cdot \pi \cdot \eta_l \cdot \frac{v}{\delta} \quad (3.25)$$

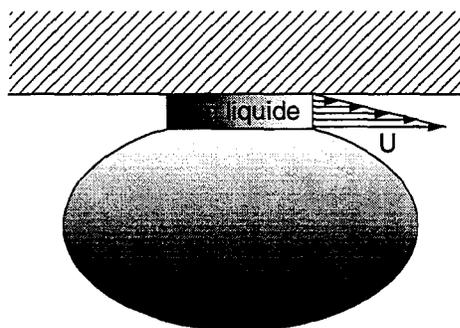


Figure 3.11b – Déplacement des bulles avec écoulement de Couette

L'estimation de l'épaisseur du film (δ) entre les bulles et la surface anodique est difficile. On a supposé qu'elle soit proportionnelle à la hauteur des bulles :

$$\delta = 0.05 \cdot H \quad (3.26)$$

Cette estimation donne une valeur proche de celle qui a été observée par Cheung et Haddad [71]. Lorsque deux bulles se fusionnent, leur nouvelle position dépend du rapport de masse des liquides accélérés par les deux bulles et ainsi du rapport de leur surfaces. Par contre, la hauteur des grandes bulles est plus ou moins constante. Ainsi la loi qui détermine cette nouvelle position n'est pas tout à fait claire. Pour déterminer si la nouvelle position dépend du rapport des largeurs horizontales des bulles ou du carré des celles-ci, nous avons analysé des images prises d'un film sur le modèle expérimental de Dervedde [45] ainsi que sur le modèle physique que nous avons construit. Il était difficile de tirer une conclusion, à cause du comportement stochastique de l'écoulement bi-phasique, notamment l'influence variable des bulles voisines et du bain aux alentours. Lors de fusion des deux larges bulles, celles-ci se sont rapprochées l'une à l'autre. Par ailleurs les larges semblaient aspirer les petites sans se déplacer. Cheung et Haddad [71] ont fait des observations similaires. Finalement on a choisit d'utiliser un rapport inverse des diamètres lors de la simulation.

L'hypothèse de l'écoulement Couette entraîne un autre problème de la modélisation mathématique : la germination des bulles est possible dans le film liquide entre la semelle anodique et des grandes bulles en déplacement. Les germes commencent à agrandir jusqu'à ce que leur diamètre atteigne l'épaisseur du film et qu'elles touchent une grande bulle. Le scénario après une telle collision n'est pas tout à fait clair. On a établi quatre hypothèses :

- A. Lorsque les bulles se touchent, elles se fusionnent. La petite bulle disparaît et après le temps de délai habituel (temps d'attente, venant du modèle de l'évolution des bulles individuelles) une nouvelle bulle se forme au même site de formation.
- B. Le centre de formation de la petite bulle continue "nourrir" la nappe de gaz après la collision jusqu'à ce que cette dernière le couvre. Au moment, où la nappe quitte ce site, le reste du gaz – qui est nécessaire pour compléter un cycle de croissance – entre dans la nappe en question
- C. Cette hypothèse ressemble au scénario B, sauf que le reste du gaz mentionné ci-dessus est partagé entre les sites de formation
- D. Un grand nombre de sites potentiels de formation avait été choisis avant l'exécution de la simulation, mais seulement une partie d'eux est restée active à n'importe quel instant. Si un centre de formation donné est couvert par une nappe au moment de l'initialisation d'une prochaine bulle, ce centre est déplacé d'une façon aléatoire à un des sites choisis préalablement sur la surface anodique, qui est libre de bulles.

Quant au scénario A, le bilan global de masse n'est pas tout à fait respecté parce que le nombre des périodes inactives (temps d'attente) est plus grand que dans la réalité et lors des fusions, la fin des périodes de croissance est perdue. Ceci peut causer un problème, parce que les bulles ne s'agrandissent pas d'une façon linéaire. Les scénarios B et C respectent la bilan global. De plus, les canaux de gaz mentionnés, qui nourrissent des larges bulles ont été observés par Cheung et Haddad [71] sous le fond d'un réacteur chaud, refroidi par l'ébullition de l'eau. De l'autre côté, le bilan local de masse n'est pas tout à fait respecté au moment où les larges bulles quittent le site de formation en question. Ainsi

certaines bulles s'agrandissent plus vite dans le modèle que dans la réalité, ce qui augmente également le nombre de leur fusion avec d'autres bulles. En conséquence, des nappes peuvent devenir plus grandes que dans la réalité. La réalisation de scénario D est difficile et nécessite beaucoup d'attention. Dans le cadre de mon travail de doctorat les scénarios A et B ont été réalisés et analysés. Un travail complémentaire est nécessaire pour élaborer les scénarios C et D.

3.3.1 Module de calcul de la vitesse variable de la couche gazeuse

Chacun des modèles précédemment présentés a été complété avec un module qui détermine la variation de la vitesse de la couche gazeuse en utilisant l'équation de bilan de quantité de mouvement, au lieu d'imposer une valeur moyenne, constante. Notre modèle simplifié suppose que les bulles qui montent dans les canaux latéraux accélèrent la couche gazeuse. Cependant, les autres bulles situées au-dessus de l'anode sont accélérées par le liquide de la même couche. Autrement dit, le lien entre la partie horizontale et la partie verticale de la couche des bulles est le bain dont la vitesse est supposée être constante partout (la couche gazeuse bouge comme un tapis qui est tiré).

Nous n'avons pas analysé l'accélération verticale des bulles. Par contre, nous avons supposé, que la somme des forces de traînée exercées par les bulles sur le liquide est égale à la somme des poussées d'Archimède agissant sur les bulles dans les canaux latéraux. Cette approximation correspond à l'utilisation d'une densité apparente de la partie verticale de la couche gazeuse. La poussée d'Archimède doit accélérer non seulement la masse de toute la couche gazeuse, mais aussi la masse couplée du bain (m_{total}). Elle doit également vaincre la

friction avec la surface anodique (F_{l-s}), avec le bain au-dessous de la couche gazeuse (F_{l-l}) et compenser la force de dissipation visqueuse dans les vortex aux parois latérales (F_{vort}) :

$$\sum_i F_{b(i)} = m_{total} \frac{du}{dt} + F_{l-s} + F_{l-l} + F_{vort} \quad (3.27)$$

La masse couplée du liquide est considérée dans le modèle avec un facteur (f), dont la valeur est plus grande que 1 :

$$m_{total} = f \left(\rho_l \left(L \cdot W \cdot \delta_1 + I \cdot W \frac{2\delta_1 + I \cdot ctg\gamma}{2} + W \frac{\delta_1^2 \cdot \pi}{4} - \sum_i V_{b(i)} \right) + \rho_b \sum_i V_{b(i)} \right) \quad (3.28)$$

L'angle de la ligne approximative, séparante la couche verticale divergente des bulles du vortex situé dans les canaux latéraux (γ) a été estimée par analyse des images prises sur le modèle physique à l'eau de Darnedde [45].

Tableau 3.3 - Variation de la pente de l'interligne entre la partie latérale de la couche gazeuse et le vortex du bain dans les canaux latéraux, déterminée par l'analyse des images du modèle aqueux de Darnedde [45], pour deux différentes profondeurs de l'immersion de l'anode

	1	2	3	4	5	6	7	8	Moyen
Profondeur élevée	73.14	77.37	78.7	85.67	68.2	67.04	79.11	73.5	75.34
Profondeur faible	61.93	61.7	66.8	63.43	75.07	69.44	56.31	66.8	65.19

La figure 3.12 montre que la détermination de la pente de cette interligne n'est pas facile, car l'interphase ne correspond pas à une ligne droite. De plus, elle varie dans le temps, notamment elle est plus faible lors de l'échappement d'une nappe gazeuse

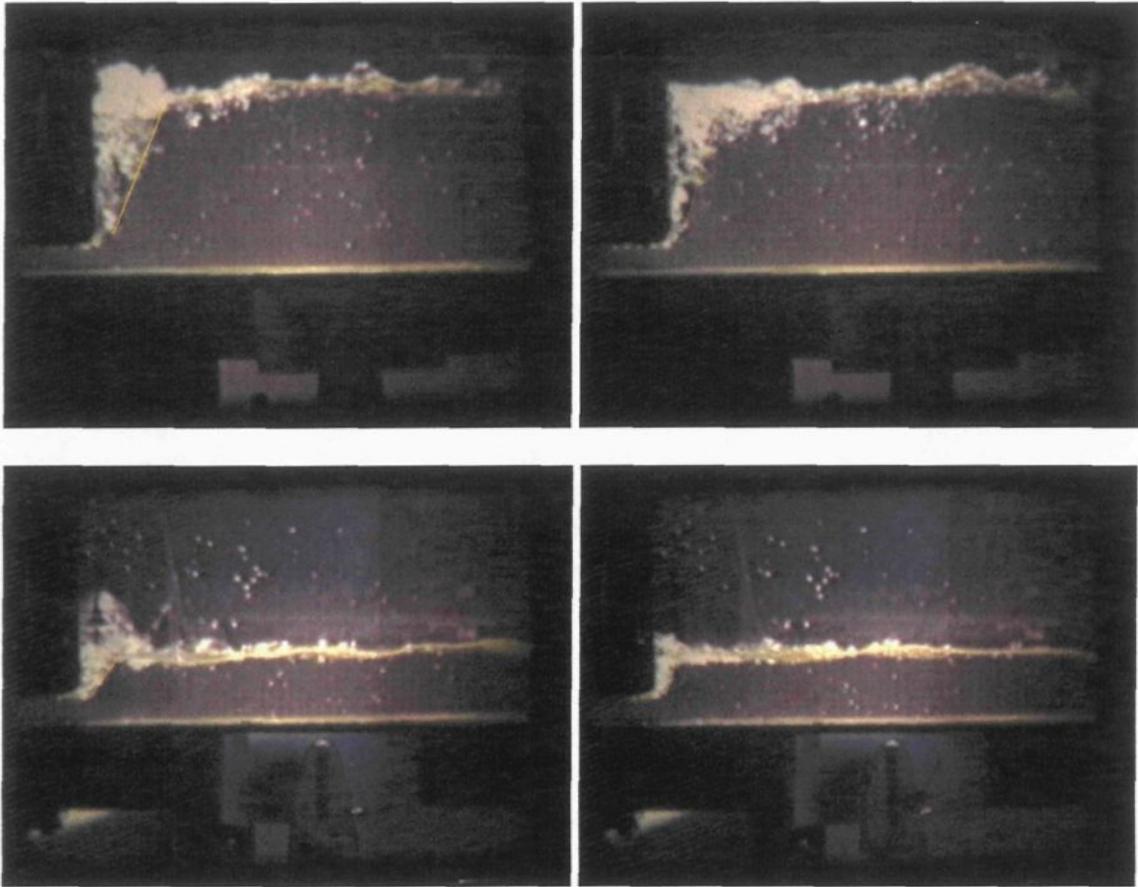


Figure 3.12 - Variation de la pente de l'interligne entre la partie latérale de la couche gazeuse et le vortex du bain dans les canaux latéraux, déterminée par l'analyse des images du modèle aqueux de Darnedde [45] pour deux différentes profondeurs de l'immersion de l'anode

Les différents paramètres de la cuve (profondeur de l'immersion de l'anode, viscosité du bain, densité de courant) peuvent également changer cette pente (figure 3.12 et tableau 3.3). Après l'analyse d'un nombre assez élevé d'images, on pouvait constater que, dans un système aqueux, la pente varie autour de $70^\circ (\pm 10^\circ)$

La poussée d'Archimède utilisée dans l'équation 3.27 a été calculée et sommée pour toutes les bulles :

$$F_{b(i)} = (\rho_l - \rho_b) \cdot g \cdot V_{b(i)} \quad (3.29)$$

Des forces de friction et de dissipation ont été également déterminées :

$$F_{l-s} = (L + I) \cdot W \cdot \tau_{l-s} = (L + I) \cdot W \cdot \mu_l \cdot \frac{u}{\delta_2} \quad (3.30)$$

$$F_{l-l} = L \cdot W \cdot \tau_{l-l} = L \cdot W \cdot \mu_l \cdot \frac{u}{\delta_3} \quad (3.31)$$

$$F_{vort} = (LC - \delta_1) \cdot W \cdot \tau_{vort} = (LC - \delta_1) W \cdot \mu_l \cdot \frac{u}{\delta_4} \quad (3.32)$$

Malheureusement, les valeurs exactes de l'épaisseur de film laminaire sous l'anode (δ_2), dans la zone entre le bain et la couche biphasique (δ_3) et dans la zone du vortex (δ_4) ne sont pas connues. En conséquent, ainsi qu'on a dû faire une première estimation de ces paramètres et ensuite on a examiné l'influence de leur variation sur le modèle. Les petites bulles, attachées à la semelle anodique se comportent comme des petites résistances qui bloquent partiellement l'écoulement. Ce phénomène doit être considéré dans la valeur de δ_2 .

Les bulles s'échappent lorsque au moins 50% de leur diamètre sort de la semelle anodique (figure 3.13, bulle A). La montée des bulles est un phénomène très compliqué. Elles s'étirent d'abord dans la direction verticale (B) et ensuite elles prennent graduellement une forme de champignon (C). Durant l'élévation, elles peuvent aussi se fusionner ou se fractionner. Au lieu d'essayer de modéliser ce processus compliqué en détail, nous avons supposé que toutes les bulles en montées ont une forme sphérique (D) et nous avons négligé les fusions ainsi que les fractionnements.

De cette façon le diamètre horizontal de la bulle est sous-estimé au début de la montée et surestimé après. De toute façon, la considération de l'ensemble de la poussée d'Archimède dans le modèle suit la réalité. Le volume des bulles a été corrigé à tout

moment selon la variation de la pression hydrostatique. Dans ce modèle, les bulles quittent le bain, lorsque au moins 20% de leur diamètre monte au-dessus de la surface libre du liquide.

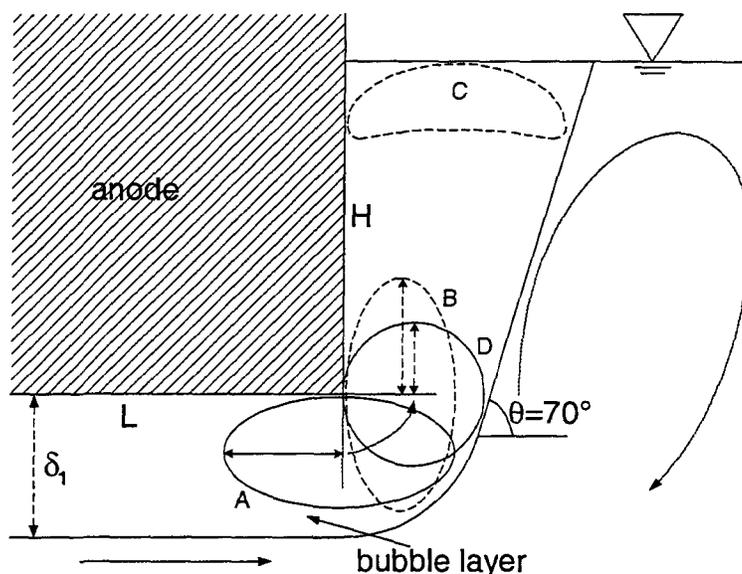


Figure 3.13 - Échappement et élévation des bulles dans les canaux latéraux

Pour calculer la vitesse et la position de toutes les bulles individuelles situées dans les canaux latéraux, nous avons utilisé un bilan de quantité de mouvement. La force de traînée agit cette fois contre la poussée d'Archimède :

$$(\rho_l - \rho_b) \cdot g \cdot V_{b(i)} = 0.5 \cdot C_d \cdot \rho_l \cdot R_b^2 \cdot \pi \cdot (u - v)^2 \quad (3.33)$$

3.4 Expérimentation

3.4.1 Modèle expérimental

L'observation directe de la couche de bulles est impossible dans la cuve d'électrolyse d'aluminium. Une anode, utilisée dans un modèle physique à échelle réduite à haute température est trop petite pour examiner la dynamique de la couche gazeuse, notamment le

déplacement, la collision et la coalescence des bulles de gaz. De plus, le bain est peu transparent et il attaque les fenêtres en quartz ou en saphir après une certaine durée d'utilisation.

C'est pour cette raison que les modèles physiques aqueux de dimension réelle sont utilisés souvent pour l'observation de ce phénomène. La valeur approximative de différentes propriétés physiques du bain réel et de l'eau est comparée dans le tableau 3.4 [1,45].

Tableau 3.4 – Propriétés physiques de l'eau et de la cryolite fondue

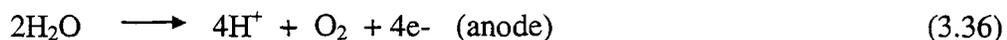
	densité [kg/m ³]	Tension superficielle [mJ/m ²]	viscosité cinétique [mPa s]
eau (20°C)	1000	73	1.0
Bain (970°C)	2100	140	2-2.5

Dans les modèles physiques à l'eau, des bulles sont générées la plupart du temps par l'injection de différents gaz, ce qui donne un comportement différent pour la couche gazeuse :

- le gaz injecté est fourni à partir d'un réservoir à haute pression, ainsi la surpression du gaz dans les bulles reste constante durant la période de formation d'une bulle, ce qui n'est pas le cas durant l'électrolyse,
- même si l'aire de section de la sortie des tubes de transport de gaz implantés dans l'anode est réduit, la taille initiale des bulles reste plus grande que durant l'électrolyse

Pour palier ces problèmes, on a décidé de construire un modèle d'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (8-12% de masse de CuSO₄, 2.5-3.7% de masse de H₂SO₄ (figure 3.14)).

Dans ce système, l'oxygène se forme au niveau de l'anode et le cuivre est déposé au niveau de la cathode :



Ce système a plusieurs avantages :

- il n'y a pas de formation de gaz cathodique ce qui correspond mieux à la réalité et ainsi la couche de gaz anodique n'est pas perturbée par des bulles de gaz formées au niveau de la cathode,
- la présence de l'ion de cuivre empêche la formation d'un mélange détonnant d'oxygène et d'hydrogène,
- l'électrolyte est transparent, peu coûteux et sa vapeur n'est pas toxique

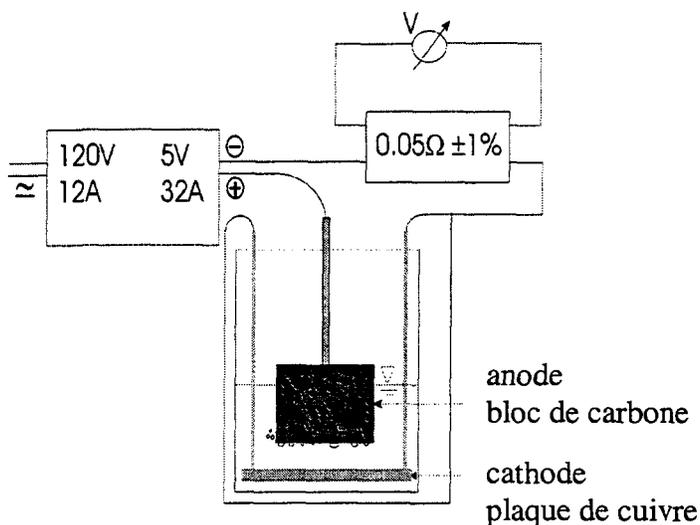


Figure 3.14 – Le schéma du modèle expérimental de l'électrolyse

Une plaque de cuivre a été utilisée comme cathode. Les anodes ont été faites de graphite et de la même matière qui forme les anodes dans les cuves d'électrolyse d'aluminium. La forme de la semelle a été variée afin de pouvoir observer l'influence de la pente de la face inférieure de l'anode (horizontale, pente de 3° , la combinaison des deux, voire figure 3.15)

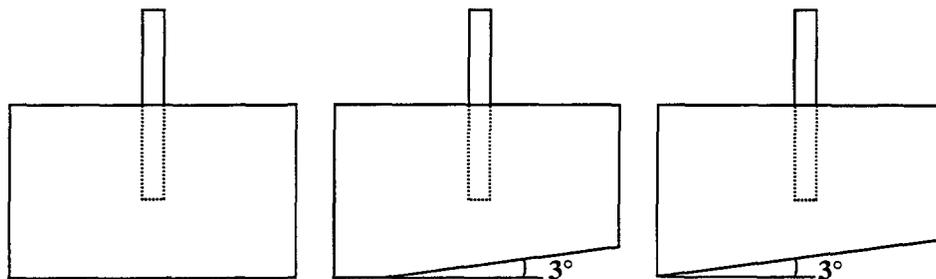


Figure 3.15 – Formes des blocs de l'anode utilisés lors de l'expérimentation

L'application de l'anode de carbone a augmenté de 0.5V à 4.5V le voltage de décomposition du sulfate de cuivre par rapport au système d'électrolyse avec l'anode en platine, ce qu'on peut trouver dans la littérature [4]. La taille de l'anode a été limitée par notre source de courant. La longueur et l'épaisseur étaient 10cm et 1.8cm. Dû au voltage de décomposition élevé, on ne pouvait assurer qu'une densité de courant $0.5A/cm^2$.

La position verticale de l'anode a été rendue ajustable pour pouvoir changer la distance entre l'anode et la cathode. Notre source de courant continu a assuré un ampérage stable de 32A, et un voltage variable entre 4-6V. Le voltage de la cellule électrolytique a été mesuré constamment avec un multimètre à l'aide d'un shunt à haute précision (figure 3.14). Pour avoir une meilleure image sur la caméra, une source de lumière a illuminé le derrière de la cellule. Un papier calque entre la lampe et le modèle physique a permis d'homogénéiser cette lumière. Dû à la réflexion et la réfraction des rayons de lumière par les bulles, le

niveau de la semelle anodique est devenu incertain sur les photos. Cette problématique de réflexion et de réfraction a été examinée plus en détail.

3.4.2 Module de calcul de la réfraction de la lumière par les bulles

L'évaluation des images prises sur notre modèle expérimental a été difficile pour les raisons suivantes :

- les bulles au voisinage de la semelle de l'anode restent noires, ce qui empêche la détermination exacte de l'angle de contact des bulles et de la position de la semelle anodique dans la couche de bulles de gaz,
- le contour des bulles a une certaine épaisseur, avec des couches noire et grises, ce qui rend difficile la détermination de la taille et de la forme exacte des bulles

Le problème de la détermination de la position de la semelle anodique peut être résolu en utilisant un indicateur du niveau. Pour ce but, on a utilisé un ruban luminescent, qui était illuminé par une lampe UV. Cette source de lumière a été installée d'une telle façon qu'elle ne dérangeait pas la prise des images. Pour palier le problème de l'incertitude du contour des bulles nous n'avons pas trouvé un moyen aussi simple.

Pour cette raison on a plutôt développé un module de calcul en Fortran 90, afin de comprendre la raison de la distorsion de l'image des bulles. Dans ce module on a posé plusieurs simplifications :

- les calculs ont été effectués en deux dimensions
- le contour de la bulle a été considéré comme une ellipse ou une ellipse tronquée

Les variables (données à entrer) du modèle sont l'intensité et le nombre des rayons de la lumière incidente, les dimensions caractéristiques de la forme utilisée pour l'approximation des bulles (notamment les axes principaux et le rayon de contact avec la surface solide), la distance entre le centre de la bulle et le plan de détection de la lumière, ainsi que le nombre des intervalles élémentaires sur le plan de détection.

Le module détermine le trajet d'un groupe de rayons de lumière dirigé sur la bulle. Les résultats sont présentés d'une façon graphique en utilisant l'application QuickWin. Cette dernière montre la surface anodique, la bulle et le trajet parcouru de chacun des rayons de lumière. Le module détermine également la distribution de la lumière sur un plan de détection qui est mis à une distance choisie de l'axe de symétrie de la bulle. Cette distribution calculée peut être transférée au logiciel Windows Excel pour la présenter sous forme de diagramme.

Le programme principal contient trois procédures différentes :

- calcul de l'intersection entre la bulle et le rayon,
- calcul de la pente d'un cheminement subséquent le rayon de lumière (réfléchi ou réfracté), vérification si le rayon atteint la surface de l'anode avant le plan de détection
- enregistrement des coordonnées des points où les rayons changent leur direction ou atteignent la plaque d'observation.

Des calculs ont été effectués dans un système de coordonnées cartésien, avec une origine située au centre de l'ellipse. La direction positive dans le système de coordonnées appliqué est de gauche à droite et de haut en bas.

Pour déterminer l'intersection entre la bulle et un rayon, il fallait résoudre un système d'équations d'une ellipse et d'une ligne droite :

$$\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \left(\frac{y}{b}\right)^2 = 1 \quad (3.37)$$

$$y - y_0 = y'(x - x_0) \quad (3.38)$$

Pour calculer la pente d'un cheminement subséquent d'un rayon donné, il fallait utiliser la loi de Descartes-Snell :

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (3.39)$$

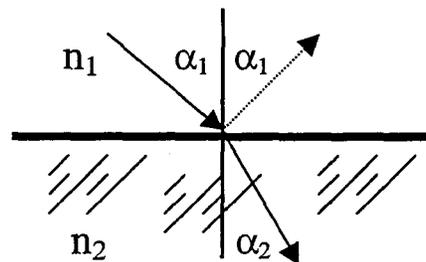


Figure 3.16 – Schéma de la réfraction et de la réflexion de la lumière par une interface

Cette équation est applicable seulement lorsque l'angle incident de la lumière est plus petit que la valeur critique de l'angle de réfraction (ligne continue) :

$$\sin \alpha_1 < \frac{n_1}{n_2} \quad (\text{si } \alpha_2 = 90^\circ, \sin(\alpha_2) = 1) \quad (3.40)$$

Autrement la lumière est réfléchi (ligne pointillée). Dans notre cas, la valeur de l'indice de réfraction est 1 pour le gaz, et environ 1.333 pour une solution aqueuse [81]. Par

conséquent, l'angle critique est 48.61° , lorsque la lumière pénètre dans la bulle. Par contre cet angle est infini, lorsque la même lumière sort de la bulle (c'est-à-dire que tous les rayons sortent de la bulle dès qu'ils atteignent la surface). Pour connaître la direction de la lumière après la réfraction ou la réflexion, il faut déterminer la direction de la normale à la surface (m_{normal}) au point de l'intersection. Cette dernière peut être calculée à partir de la pente de la tangente (m_{tan}) à ce point. :

$$m_{normal} = -\frac{1}{m_{tan}} \quad (3.41)$$

m_{tan} est égale selon la définition à la dérivée de la coordonnée "y" selon la coordonnée "x", exprimée à partir de l'équation de l'ellipse :

$$m_{tan} = -\frac{b}{a} \frac{x}{\sqrt{a^2 - x^2}} \quad (3.42)$$

Les rayons qui frappent la surface anodique sont absorbés par le carbone. L'atteinte de cette surface ou du plan de détection constitue la condition de sortie de la boucle qui détermine le trajet d'un rayon de lumière donné.

Lorsque ce procédé a été répété pour tous les rayons, il y a une deuxième procédure, qui calcule la distribution de la lumière incidente sur le plan de détection. La position des éléments finis sur ce plan et l'intensité de la lumière incidente sur chacun de ces éléments sont enregistrés de telle façon qu'elles peuvent être transférées facilement au logiciel Microsoft Excel, pour tracer les diagrammes représentatifs. Les détails de ce module de calcul sont présentés dans l'annexe G.

CHAPITRE IV.

RÉSULTATS

4.1 Étude paramétrique de la taille de détachement d'une bulle individuelle

Comme l'observation directe de la couche gazeuse dans la cuve d'électrolyse d'aluminium n'est pas possible, alors on a réalisé une étude paramétrique pour estimer la taille maximale d'une bulle individuelle avant son détachement. Les paramètres du modèle étaient la vitesse moyenne de l'écoulement et la déformation de l'angle de contact au moment du détachement. Les cas de fonctionnement normal (angle de contact 70° , figures 4.1-2 et de l'effet anodique (angle de contact 120° , figures 4.3-4) ont été examinés.

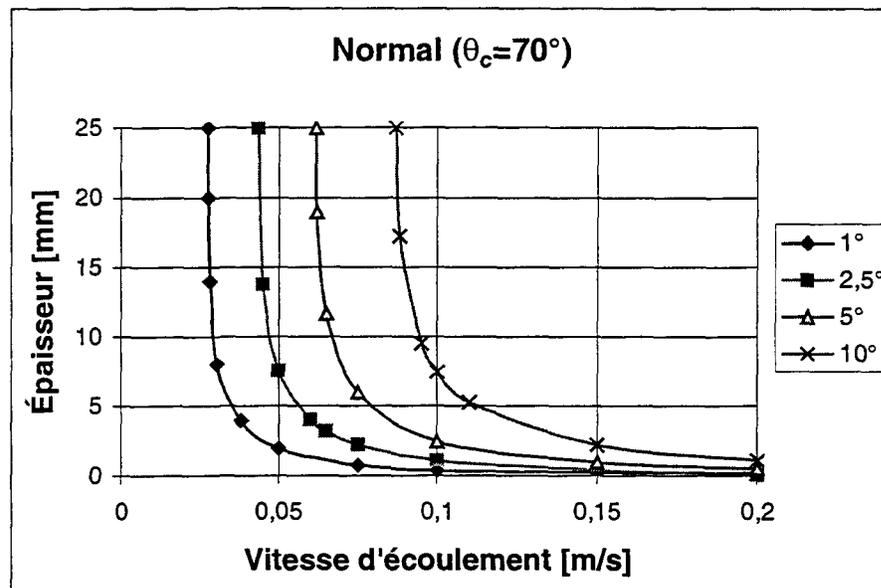


Figure 4.1 – Variation du diamètre horizontal (dimension dans la direction parallèle à la semelle anodique) d'une bulle individuelle, au moment du détachement, en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement du bain pour différentes déformations de l'angle de contact, durant le fonctionnement normal de la cuve

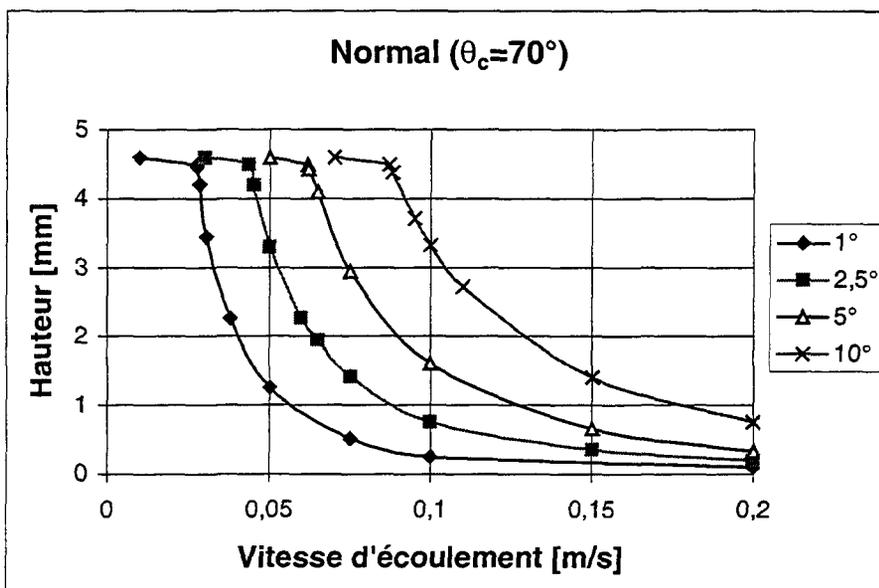


Figure 4.2 – Variation de la hauteur (dimension dans la direction perpendiculaire à la semelle anodique) d'une bulle individuelle, au moment du détachement, en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement du bain pour différents déformations de l'angle de contact, durant le fonctionnement normal de la cuve

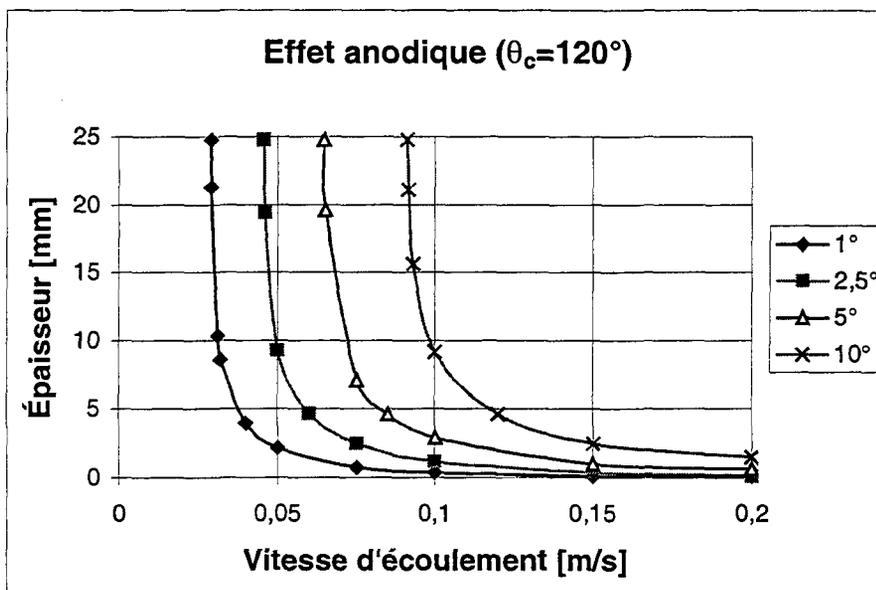


Figure 4.3 – Variation du diamètre horizontal (dimension parallèle à la semelle anodique) d'une bulle individuelle, au moment du détachement, en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement du bain pour différents déformations de l'angle de contact, durant l'effet anodique

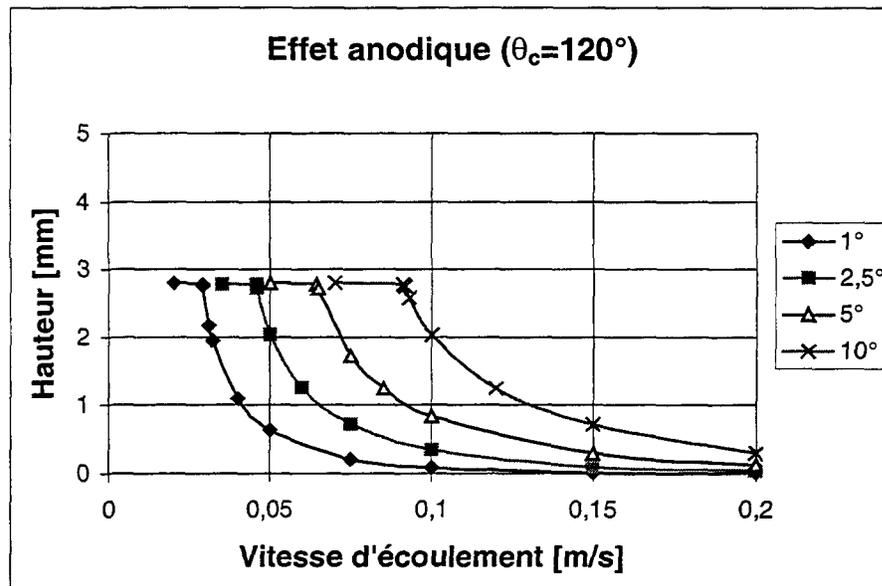


Figure 4.4 – Variation de la hauteur (dimension perpendiculaire à la semelle anodique) d'une bulle individuelle, au moment du détachement, en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement du bain pour différentes déformations de l'angle de contact, durant l'effet anodique

La taille de l'épaisseur et de la hauteur lors du détachement d'une bulle est probablement dans l'ordre de grandeur de 1mm. Elle augmente avec l'angle de distorsion et elle diminue avec la vitesse de l'écoulement du liquide. La vitesse d'écoulement du bain varie entre 0.05-0.2m/s dans les cuves industrielles [45,46,82]. La déformation de l'angle de contact varie probablement autour de 3-10°. La bulle peut atteindre une taille limite, lorsque sa hauteur reste plus ou moins constante et c'est seulement sa largeur, qui augmente avec le volume. Durant le fonctionnement normal, la valeur limite de la hauteur, estimée par le modèle est à peu près 4.6mm, alors que durant l'effet anodique elle diminue jusqu'à 2.8mm. Ces valeurs sont proches des valeurs observées (4-5mm et 3mm) lors des expériences [2,35,36,37]. Cette diminution due au changement de la forme des bulles avec l'angle de contact confirme l'importance de la prise en considération de l'effet hydrodynamique sur

l'initiation de l'effet anodique. En effet, la force de traînée exercée sur la couche gazeuse diminue avec la profondeur de pénétration de gaz dans le bain. En conséquence, les bulles se déplacent plus lentement (ou même peut-être elles ne sont plus capables de déplacer) et le taux de couverture de l'anode augmente encore.

4.2 Modèle mathématique de l'évolution d'une bulle individuelle

4.2.1 Bulles formées par l'injection de gaz dans le liquide à une pression constante

La formation des bulles, gonflées par une pression constante a été examinée dans le cas de quatre différentes tailles de pores avec des rayons de 5, 10, 50 et 100 μm . Ce chapitre présente seulement quelques résultats représentatifs avec un rayon de 5 μm . Les autres cas sont présentés à l'appendice H.

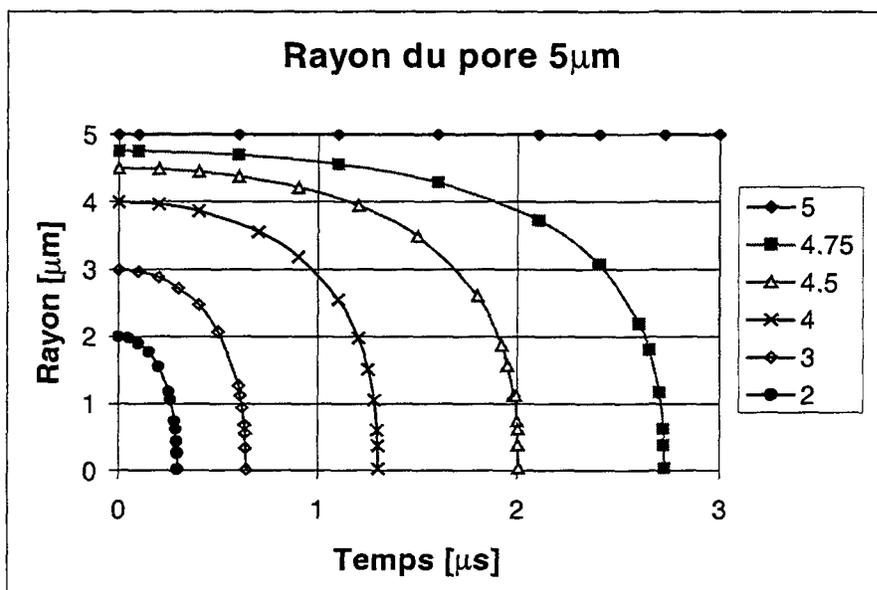


Figure 4.5 – Courbes d'affaissement d'une bulle pour différents rayons initiaux

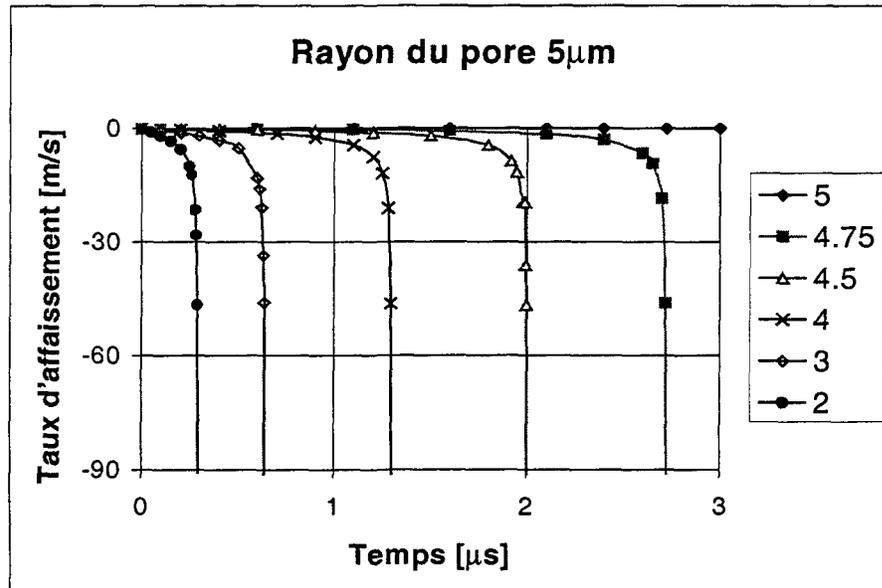


Figure 4.6 – Courbes de taux d'affaissement d'une bulle pour différents rayons initiaux

Le rayon initial présenté dans les figures 4.5 et 4.7 est une taille théorique, dont la courbure correspond à la surpression avec laquelle la bulle de gaz est gonflée. Si celui-ci est plus petit que le rayon du pore, le site de germination donné reste inactif ou même si une bulle apparaît dans le pore, elle s'affaisse tout de suite (figures 4.5-6). Les courbes montrent que l'effondrement est un phénomène qui s'accélère. En effet, plus la bulle est petite, plus sa courbure est grande. C'est ainsi que la force, qui veut minimiser la surface de la bulle, devient de plus en plus grande. La période initiale avec le changement faible des courbes devient plus longue lorsque la valeur du rayon initial approche le rayon du pore.

Si la pression de la phase gazeuse dépasse la pression correspondante à la courbure du pore, la bulle commence à s'agrandir (figure 4.7). La croissance d'une bulle s'accélère jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur constante, maximale, qui est indépendante de la taille initiale des bulles. Cette valeur est atteinte lorsque l'influence de la tension superficielle devient négligeable.

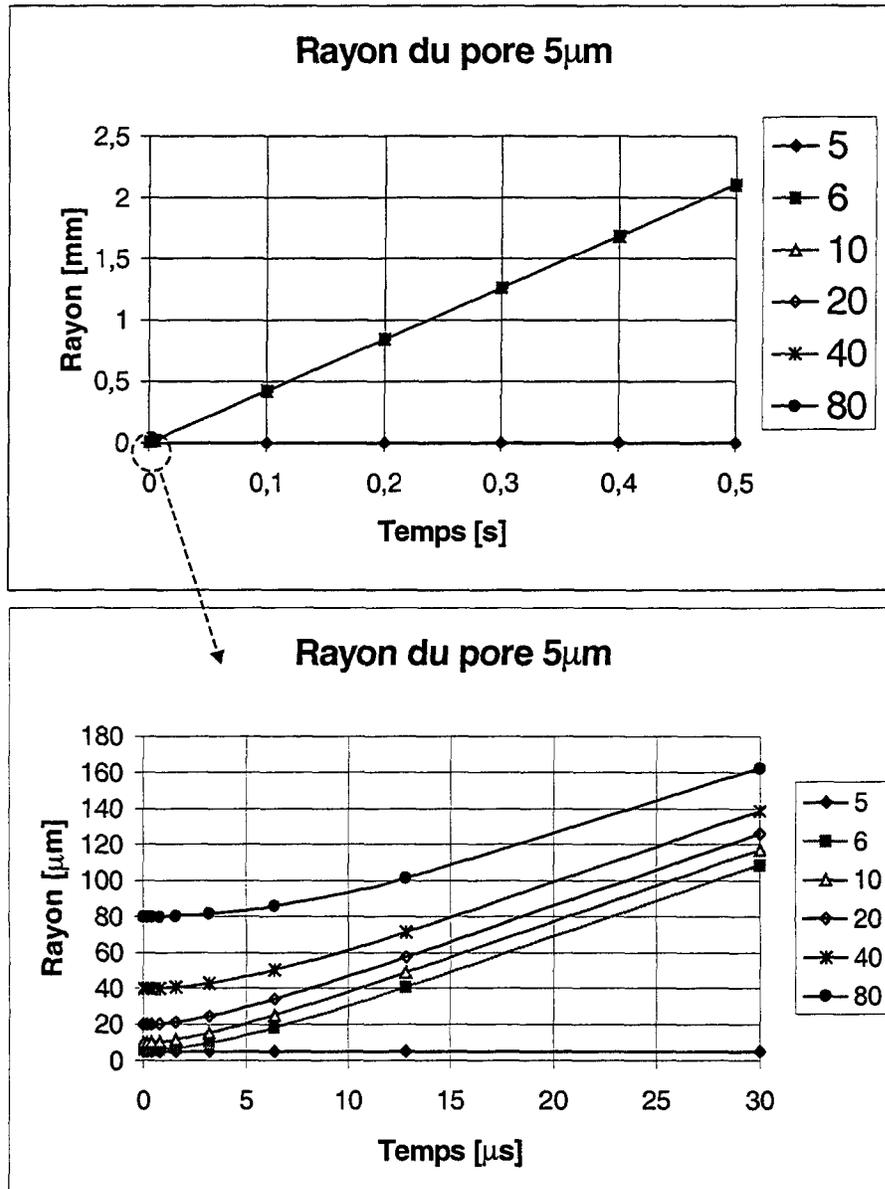


Figure 4.7 – Courbes de croissance d'une bulle pour différents rayons initiaux

L'inflexion au début des courbes de vitesse de croissance est causée par la vitesse zéro, choisie comme condition initiale. Cette inflexion devient évidente seulement si les courbes sont tracées en échelle logarithmique du temps (figure 4.9). La période initiale de la transition devient plus longue lorsque la taille initiale de la bulle est plus grand, parce que dans ce cas la surpression à l'intérieur de la bulle est plus petite.

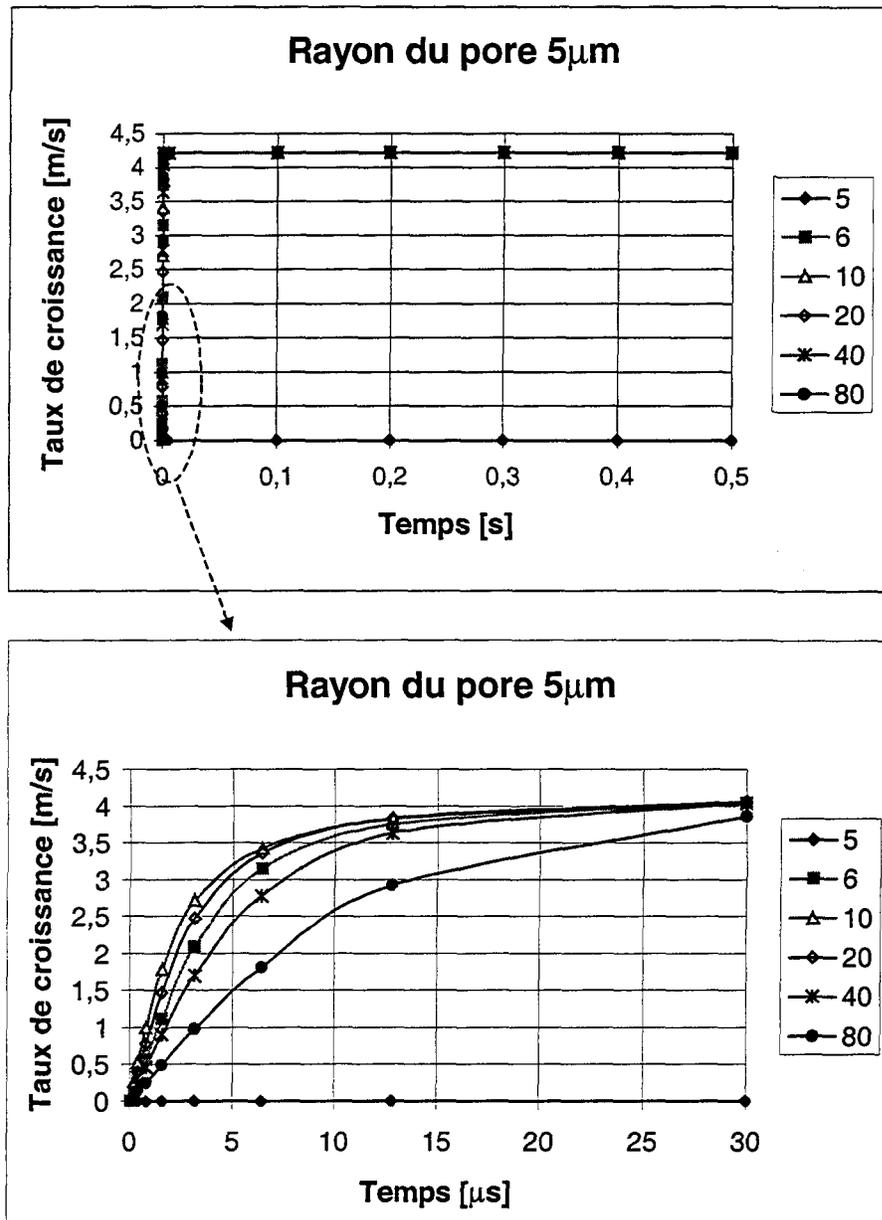


Figure 4.8 – Courbes de taux de croissance d'une bulle pour différents rayons initiaux

Les résultats de ce modèle montrent que la pression ne peut pas rester constante durant l'électrolyse. L'ordre de grandeur de la taille maximale des bulles (1-5mm) est atteint en 0.001-0.01s au lieu de 0.1-0.3s, qui sont des valeurs déterminées par l'analyse de fluctuation du voltage de la cuve.

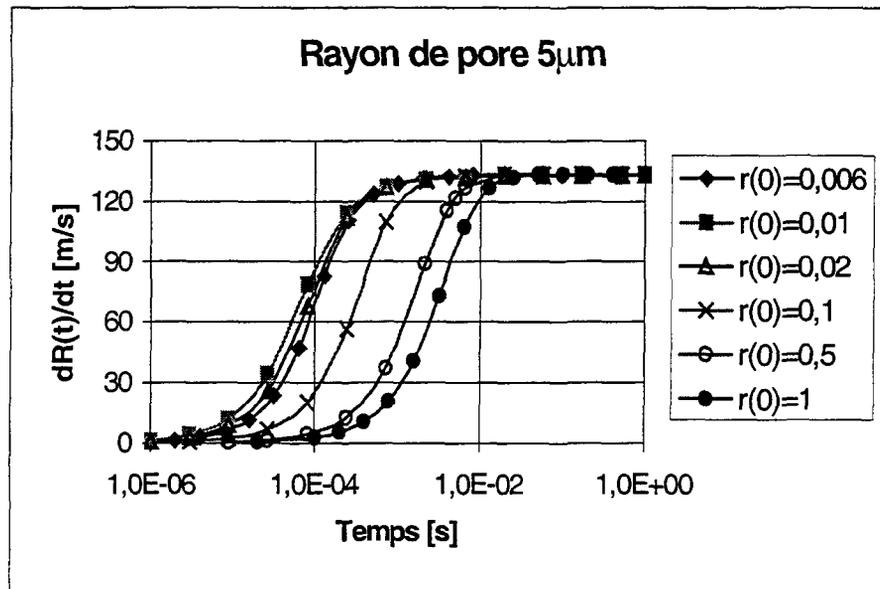


Figure 4.9 – Courbes de taux de croissance d’une bulle dans le cas des différents rayons initiaux (indiqué en mm), échelle logarithmique du temps

4.2.2 Modèle mathématique de la diffusion et de la convection du gaz dans le bain

Le modèle de Rayleigh décrivant l’évolution d’une bulle a été modifié pour le cas de la diffusion (figure 4.10) et de la convection (figure 4.11). Dans le cas de la diffusion, le modèle a été analysé pour une large gamme des vitesses initiales. Cet étude nous a montré que l’influence de la vitesse initiale sur la croissance des bulles est faible. Les bulles ne sont pas capables de se former d’une telle façon, due à la diffusivité extrêmement faible de CO_2 dans la cryolite (figure 4.10).

Le bain est agité par la dynamique de la couche gazeuse. Ce mécanisme favorise le transfert de gaz vers les bulles et ainsi il accélère la croissance des bulles. Le coefficient de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase liquide change avec le nombre de Reynolds (équation 3.12 dans le chapitre III.).

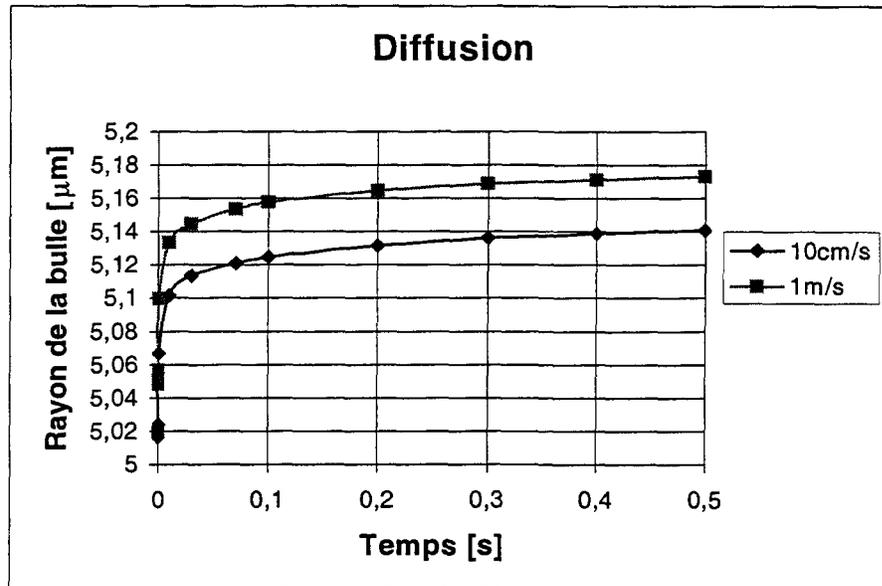


Figure 4.10 – Courbes de croissance d’une bulle dans le cas des différentes vitesses initiales, la croissance est contrôlée par la diffusion de gaz dans le bain

Ce changement représente la différence entre les petites bulles rigides et les grandes bulles. A l’intérieur de ces dernières le mouvement interne de gaz est possible. Ce mouvement intensifie le transfert de masse et ainsi son initiation cause un saut dans la courbe de croissance des bulles (figure 4.11).

Même si la considération de la convection accélère considérablement la croissance des bulles, ce mécanisme n’est pas assez vite pour former des bulles de gaz anodiques dans le cas de l’électrolyse d’aluminium. Les bulles ont besoin d’une trentaine de secondes pour atteindre une taille de 1mm.

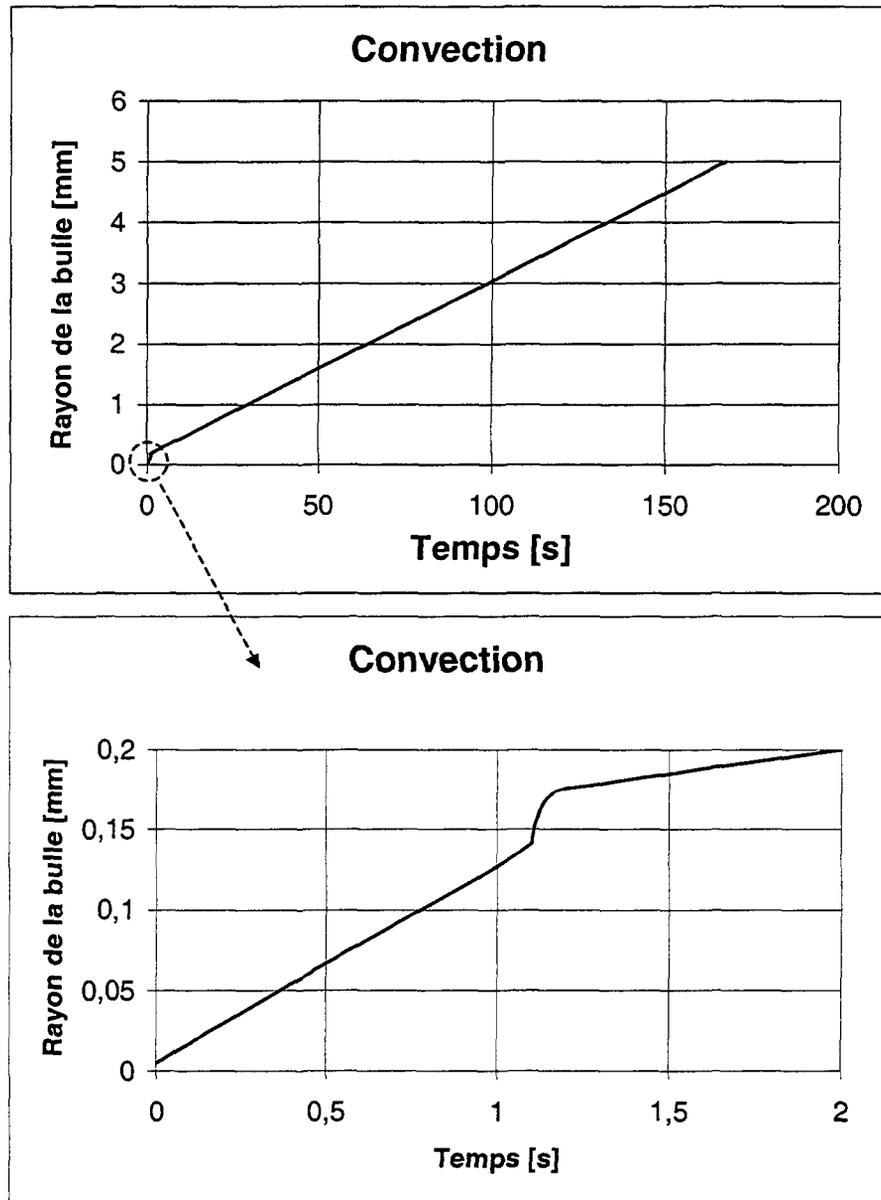


Figure 4.11 – Courbe de croissance d'une bulle contrôlée par la convection de gaz dans le bain vers la bulle, taille initiale de la bulle de gaz est $5\mu\text{m}$.

4.2.3 Modèle mathématique de diffusion de gaz anodique dans l'anode

Pour faire l'analyse de la diffusion de gaz dans l'anode, on a choisi un volume élémentaire en forme cylindrique pour la zone d'influence ("champ de chasse") d'un centre de formation d'une bulle de gaz. Grâce à la symétrie axiale de la forme choisie, il est suffisant de considérer seulement un segment de ce cylindre. Cette simplification accélère les calculs en réduisant le nombre des éléments de maillage et assure une meilleure représentation des résultats (figure 4.12).

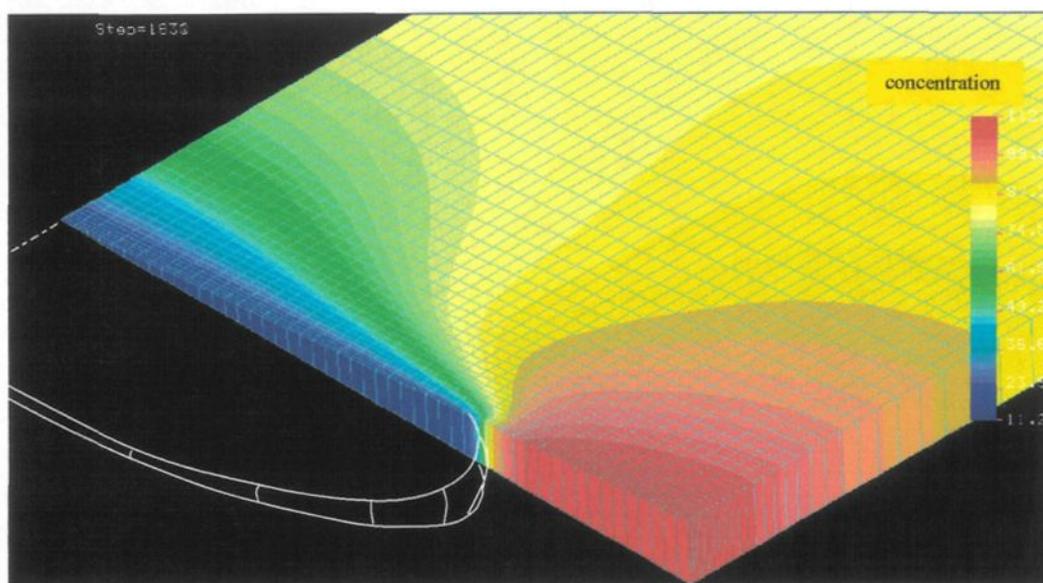


Figure 4.12 – Une exemple de la distribution de concentration molaire (mol/m^3) de CO_2 dans l'anode, le long de la surface inférieure du segment choisi pour l'analyse.

La détermination de la hauteur du cylindre nous a obligé à effectuer des calculs préliminaires pour trouver la profondeur dans l'anode où la concentration reste plus ou moins constante (figure 4.13). La distribution de concentration de CO_2 est homogène à une distance de 1cm à partir de la surface du solide. Cependant, la profondeur de pénétration de la fluctuation de concentration de gaz dans l'anode, causée par la formation périodique des bulles n'est que de 2mm (figure 4.14).

THERMAL Step=800



Figure 4.13 – Un exemple de la distribution de la concentration molaire (mol/m^3) de CO_2 dans toute la profondeur de l'anode

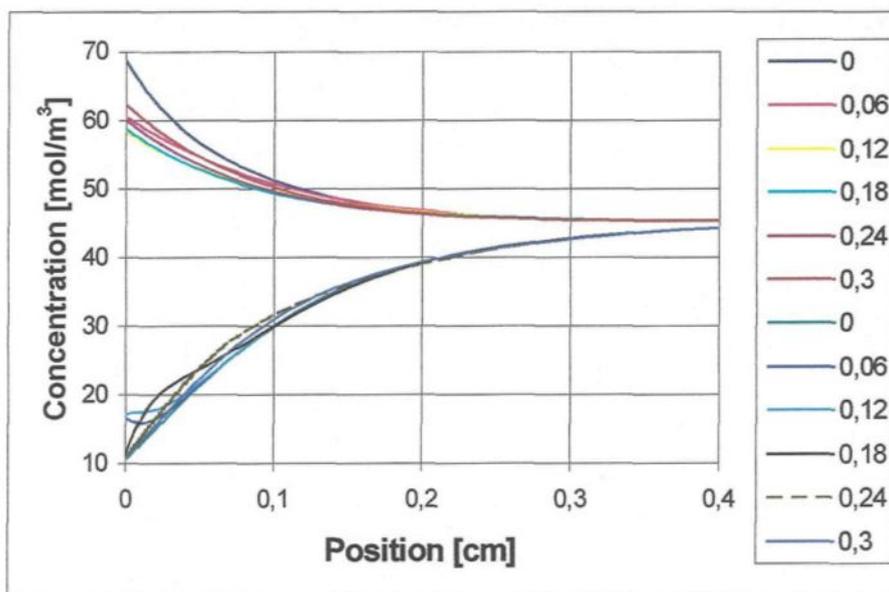


Figure 4.14 – Fluctuation de la concentration molaire de CO_2 au centre de la surface et à l'extrémité du volume élémentaire de l'anode à étudier. La légende indique le temps passé en secondes, après l'apparition d'une bulle donnée

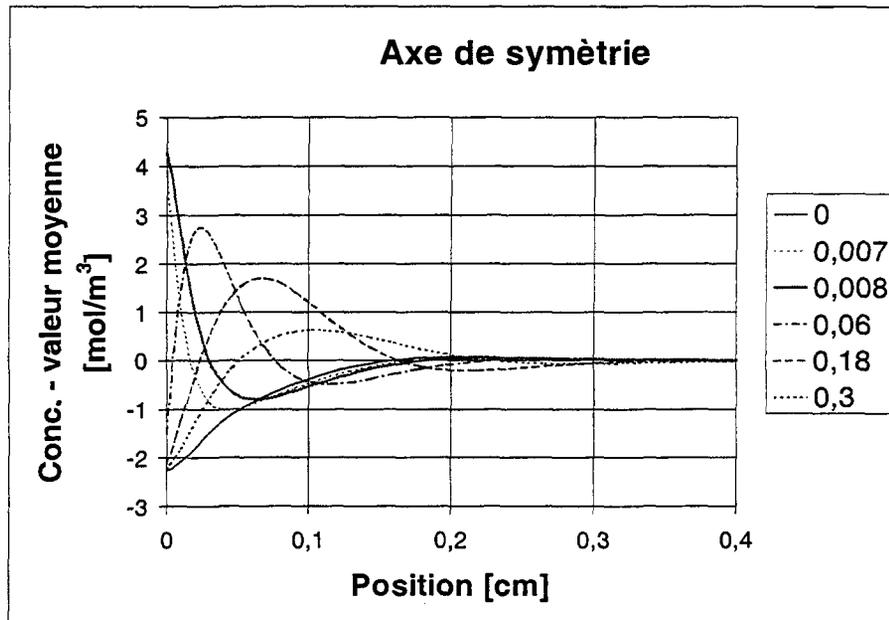


Figure 4.15 – Fluctuation de la concentration molaire de CO₂ autour de sa valeur moyenne au centre de la surface du volume élémentaire de l'anode à étudier. La légende indique le temps passé en secondes, après l'apparition d'une bulle donnée

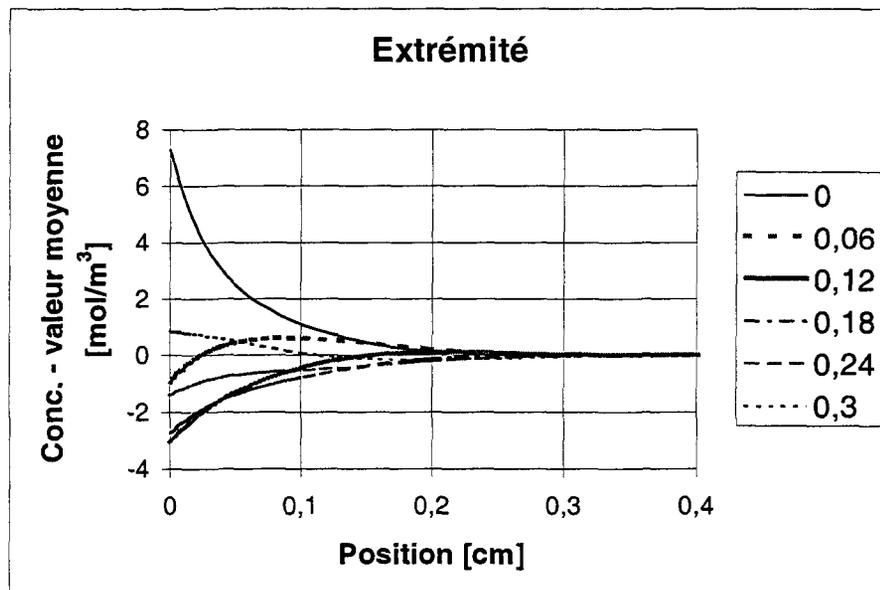


Figure 4.16 – Fluctuation de la concentration molaire de CO₂ autour de sa valeur moyenne à l'extrémité de la surface du volume élémentaire de l'anode à étudier. La légende indique le temps passé en secondes, après l'apparition d'une bulle donnée

La figure 4.14 montre un exemple de l'évolution des ondes de concentration le long de l'axe et d'une ligne située sur la surface latérale du volume élémentaire cylindrique, durant une période de croissance.

La variation de la forme des ondes est encore plus évidente, si on soustrait la valeur moyenne de la concentration, calculée pour une période complète de formation de bulle en un point donné d'une ligne, des valeurs actuelles de la concentration (figure 4.15-16). La profondeur de pénétration peut être également estimée par la formule suivante [57] :

$$\alpha = 1.5 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s} \quad \omega = 0.3 \cdot \pi$$

$$\sqrt{\alpha / \omega} = 1.26 \cdot 10^{-3} m = 1.26 \text{ mm} \quad (4.1)$$

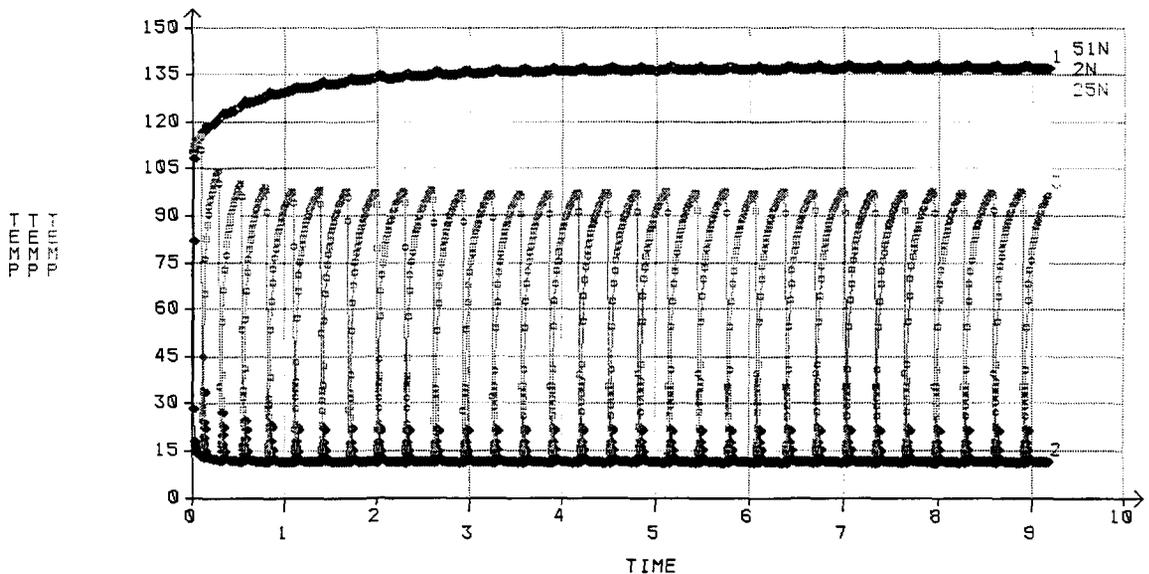


Figure 4.17a – Exemple de la variation de la concentration molaire de gaz aux différents points de la surface anodique durant la période transitoire : 1) à l'extrémité de la zone d'influence, 2) au centre de la zone d'influence, 3) à une distance de la largeur maximale d'une bulle par rapport au centre

Cette valeur est proche de la profondeur de pénétration calculée. L'état de quasi-équilibre est atteint, lorsque la quantité de gaz générée durant une période totale de formation d'une bulle est égale à la quantité emportée par la bulle lors de son détachement. Si l'on choisit bien la valeur de concentration pour une distribution homogène du gaz dans l'anode comme condition initiale, l'état de quasi-équilibre peut être atteint après une douzaines de cycles (figure 4.17a). Un cycle comprend une croissance de la concentration dans l'anode après le détachement d'une bulle, suivie par une diminution causée par l'apparition et la formation d'une nouvelle bulle (4.17b). Ceci "consomme" le gaz capté dans les pores de l'anode. Le pas de temps utilisé lors de ce calcul était 0.005s.

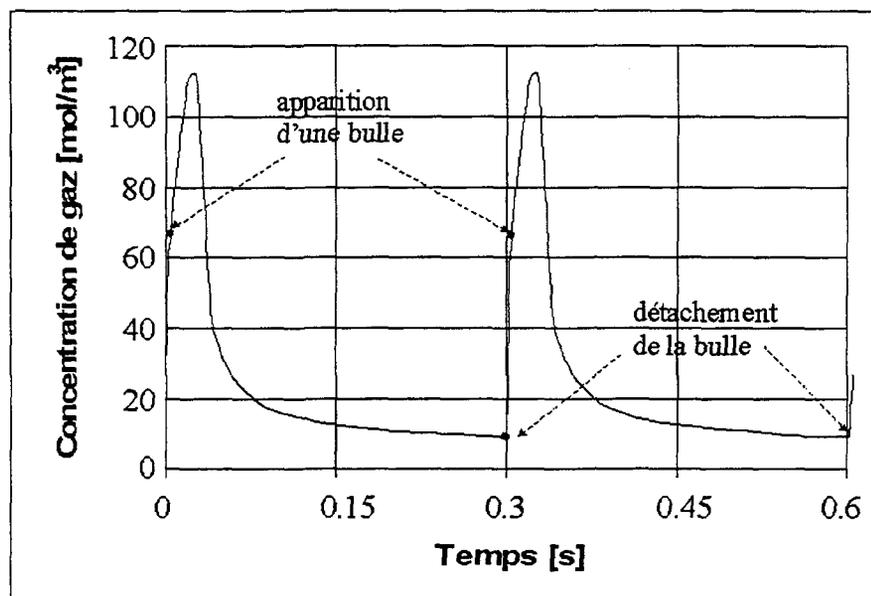


Figure 4.17b – Variation de la concentration molaire de gaz dans l'anode lors de cycles de croissance

Dans le cas examiné le choix du rayon maximal des bulles avant le détachement était 3mm. L'analyse numérique détermine la variation du volume et des dimensions caractéristiques (largeur, hauteur, rayon de contact) d'une bulle individuelle durant une

période de croissance pour différents rayons initiaux et de coefficients de transfert de gaz entre le bloc de l'anode et la bulle.

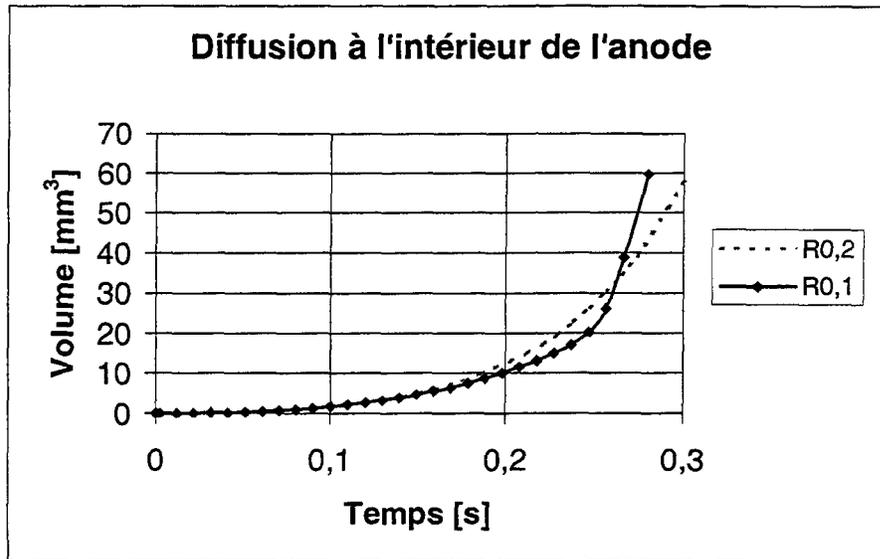


Figure 4.18 – Évolution du volume d'une bulle individuelle en croissance, calculée pour différents rayons initiaux de bulle ($R_{0,1}=5 \cdot 10^{-6} \text{m}$, $R_{0,2}=10^{-4} \text{m}$) avec le modèle de diffusion de gaz dans l'anode poreuse, coefficient de transfert de masse entre l'anode et la bulle est $h_1=400 \text{m s}^{-1}$

L'influence de la taille initiale sur la croissance est présentée à la figure 4.18. Lorsque le rayon initial augmente de 5 à 100 μm , la durée de la période de croissance n'augmente que faiblement. L'explication pourrait être le suivant : un germe de bulle plus grande nécessite une surpression initiale plus petite autour du centre de formation.

Par conséquent le gradient moyen de concentration entre l'anode et la bulle est plus petit, aussi le transport de gaz est plus lent. Une valeur plus petite de la surpression initiale diminue en même temps le temps d'attente entre deux périodes consécutives de croissance, ainsi la durée totale d'une période de formation d'une bulle individuelle reste constante. Ainsi la durée d'une période totale ne change pas considérablement avec la taille initiale des bulles

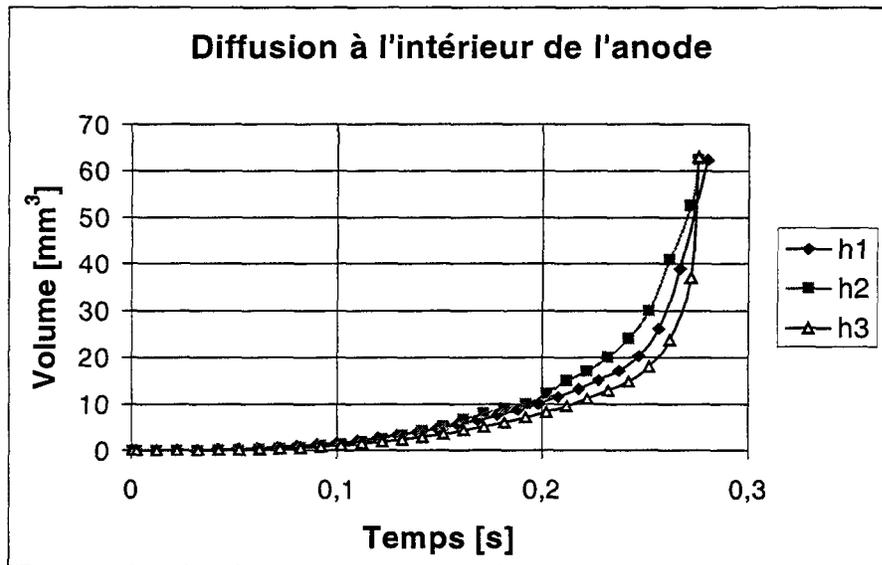


Figure 4.19 – Évolution du volume d'une bulle individuelle en croissance, calculée pour différents coefficients de transfert de masse entre l'anode et la bulle avec le modèle de diffusion de gaz dans l'anode poreuse; $h_1=400\text{m s}^{-1}$, $h_2=200\text{m s}^{-1}$, $h_3=50\text{m s}^{-1}$

Le coefficient de transfert de masse entre l'anode et la phase gazeuse ($h_{s,g}$) n'influence que faiblement la dynamique de croissance des bulles (figure 4.19). Cette différence est reliée au changement du profil et de la valeur moyenne de la pression de gaz dans l'anode. Si l'on choisit une valeur trop petite pour le $h_{s,g}$, la valeur de la pression de gaz dans l'anode, calculée par le modèle, devient trop grande.

Lorsqu'on trace les courbes de croissance de façon adimensionnelle, on peut les comparer avec le cas lorsque la bulle est générée sur une anode non poreuse et le taux de croissance est déterminé par le transport du gaz dans l'électrolyte. La figure 4.20 montre qu'il y a une différence considérable entre les deux scénarios. Le bain est bien agité, ainsi la distribution de la concentration du gaz dans le liquide est supposée d'être plus ou moins homogène et elle diminue seulement dans une couche mince autour des bulles. Car l'interface

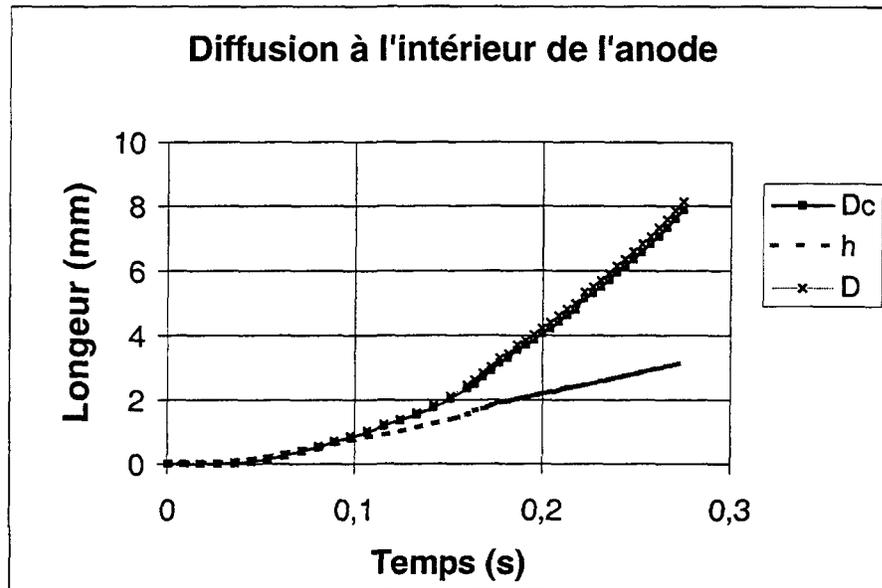


Figure 4.21 – Évolution des dimensions caractéristique d'une bulle individuelle en croissance, calculée avec le modèle de diffusion de gaz dans l'anode poreuse; $h_1=200\text{m}^2\text{s}^{-1}$, $D_0=5\cdot 10^{-6}\text{m}$, D_c est le diamètre de contact, D est la largeur, h est la hauteur de la bulle.

entre les phases gazeuse et liquide est constamment en expansion, elle rencontre toujours le bain, plus ou moins aussi riche en gaz.

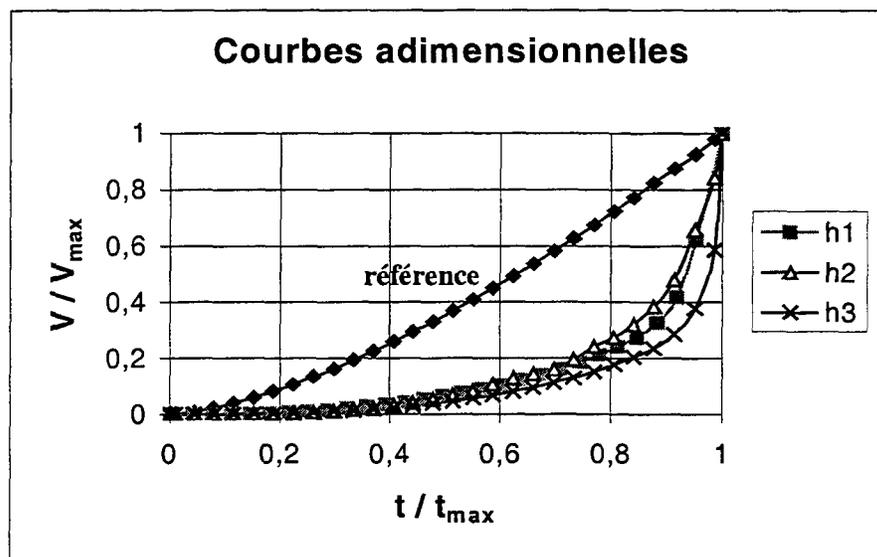


Figure 4.20 – Courbes adimensionnelle de l'évolution du volume d'une bulle individuelle en croissance, calculée pour une anode non poreuse (référence) et avec le modèle de la diffusion de gaz dans l'anode poreuse pour différents coefficients de transfert de masse entre l'anode et la bulle; $h_1=400\text{m s}^{-1}$, $h_2=200\text{m s}^{-1}$, $h_3=50\text{m s}^{-1}$

Le scénario est complètement différent dans le cas, lorsque le milieu du transport est l'anode. La bulle consomme le gaz autour des centre de formation. Aux extrémités des zones d'influence de sites, qui restent en contact avec le bain, la génération du gaz s'intensifie avec la croissance des bulles. Un profil axysymétrique de la concentration s'installe autour de chaque site (appendice I) ce qui modifie la loi de croissance. La forme d'une bulle en croissance a été déduite de la forme d'une bulle sessile en équilibre. Cette méthode nous donne une bonne estimation de la taille des dimensions caractéristiques de la bulle en fonction de son volume. Figure 4.21 montre clairement que lorsque la bulle est encore petite, elle a une forme sphérique, mais elle devient de plus en plus aplatie lors de la croissance.

4.3 Simulation de la couche gazeuse

La simulation de la couche gazeuse détermine à chaque instant la position et les tailles caractéristiques (volume, hauteur, diamètre horizontal, rayon de contact) de toutes les bulles formées sur la partie considérée de la surface anodique. Des résultats sont présentés d'une façon graphique et une séquence d'eux constitue un clip de vidéo. Un tel clip montre la vue inférieure de la couche gazeuse située sous la semelle anodique. Quelques images prises de ce clip (4.22b, c, d) sont comparées avec une image du modèle à l'eau de Dervedde [45] (figure 4.22a).

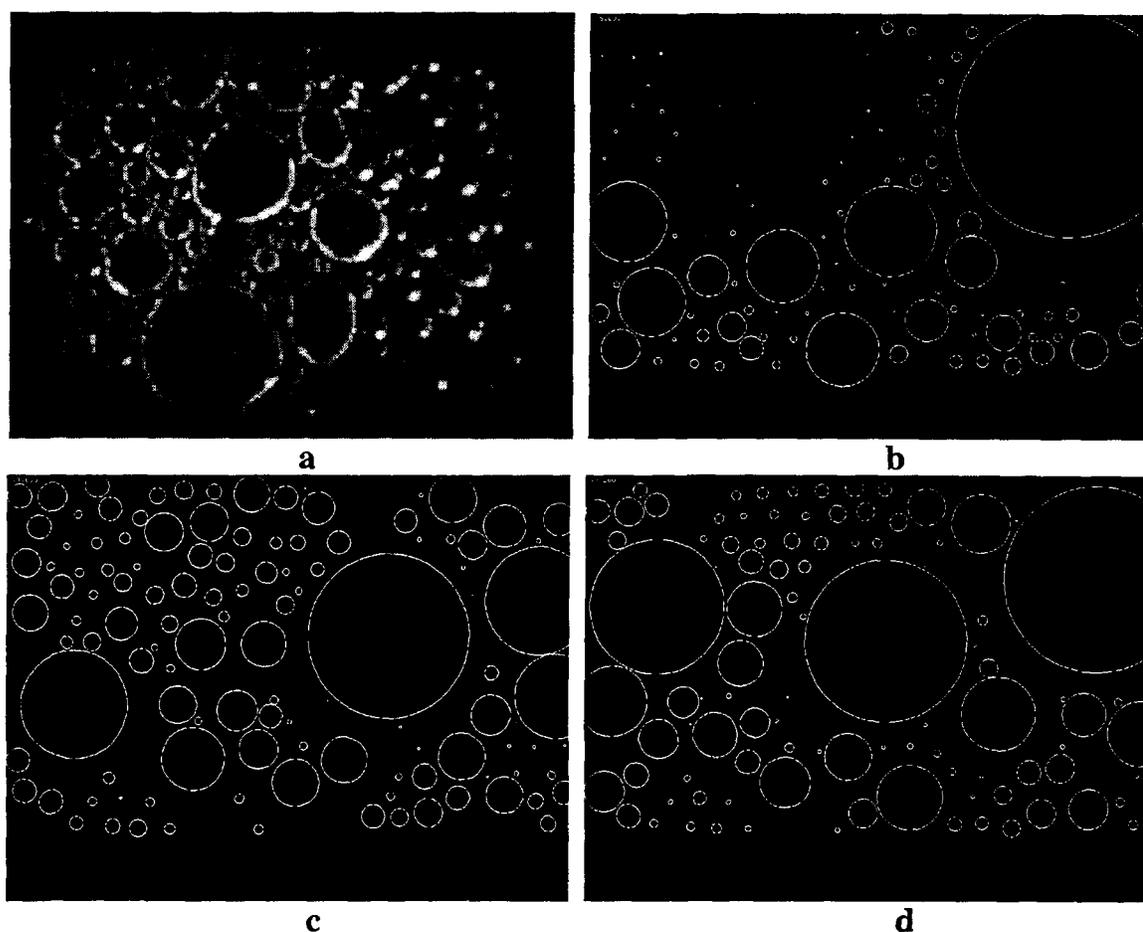


Figure 4.22 – Vue inférieure de la couche des bulles, (a) image prise par Dervedde [45] sur un modèle physique à l'eau de l'échelle industrielle, (b), (c), (d) patrons simulés.

La simulation détermine également le taux de couverture de l'anode par les bulles à chaque instant (figure 4.24 et 4.25), dont la variation est directement reliée à la fluctuation du voltage (figure 4.23). Ce dernier change avec le taux de couverture de façon monotone mais non-linéaire et la fréquence de la fluctuation de ces deux est identique.

Les symboles sur le dessus des diagrammes 4.24 et 4.25 indiquent le nombre de sites de formation selon la largeur et l'épaisseur de l'anode. On peut constater une similitude entre les résultats de notre simulation et les courbes du voltage mesurées dans les cuves.

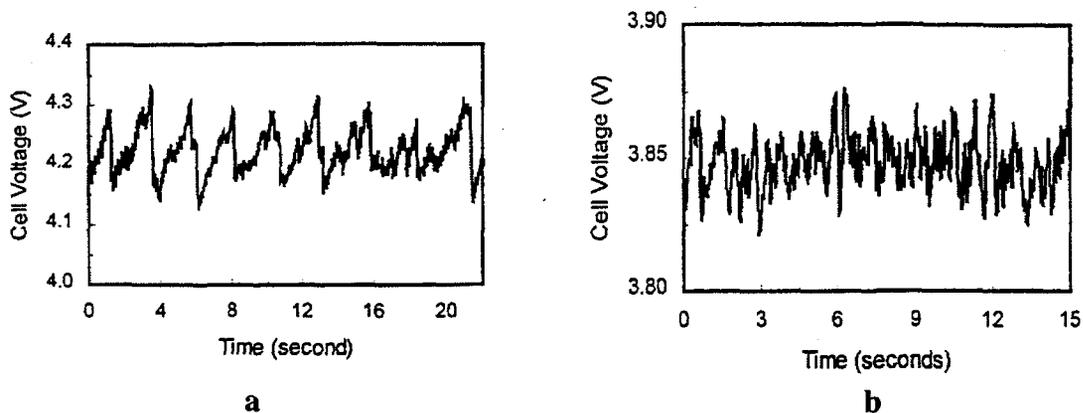
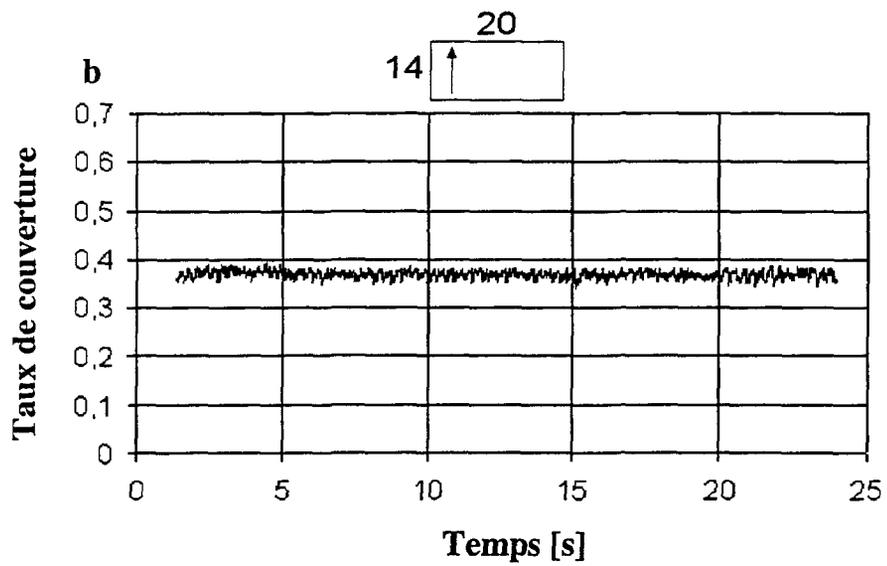
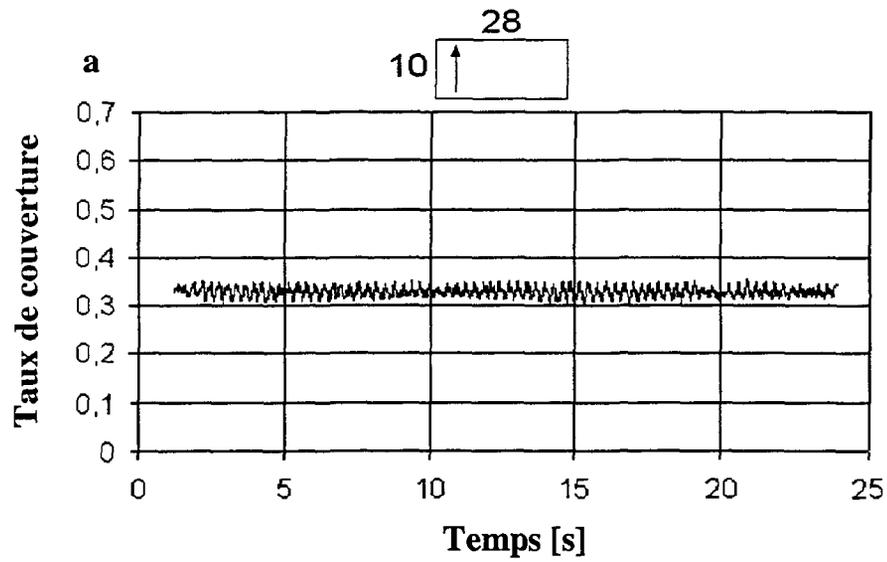


Figure 4.23 – Courbes de fluctuation du voltage de la cuve d'électrolyse d'aluminium mesurées par Wang et Tabereaux [32], (a) dans une cellule laboratoire, diamètre de l'anode est 15.2cm courant est 0.28 Acm^{-2} , (b) dans une cuve industrielle

La valeur moyenne de la longueur du parcours des bulles sous l'anode détermine la taille maximale des bulles coalescées. En effet un trajet plus long donne plus de chance pour les bulles de se fusionner. En conséquence, des nappes de gaz deviennent plus grandes et elles occupent une fraction plus élevée de l'épaisseur de l'anode. Ainsi elles réalisent un balayage plus complet de la surface et dans ce cas, leur échappement détermine le spectre de fluctuation du voltage. En conséquence, plus le rapport entre la longueur et la largeur de l'anode est grand, plus la fluctuation devient régulière, et plus son amplitude est élevée. La

fluctuation faible et rapide superposée sur les courbes est causée par la croissance et les fusions des petites bulles. Ce cas correspond aux modèles laboratoires (figure 4.23a).



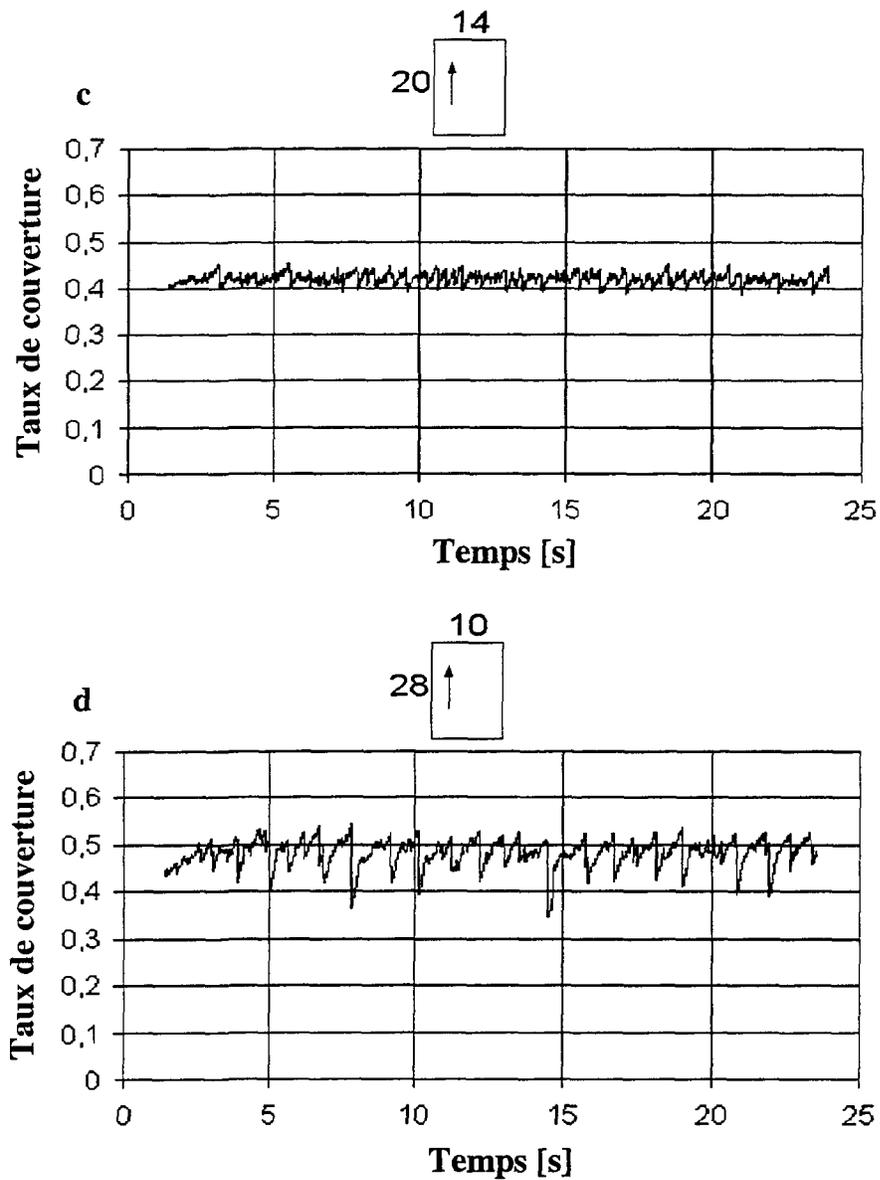
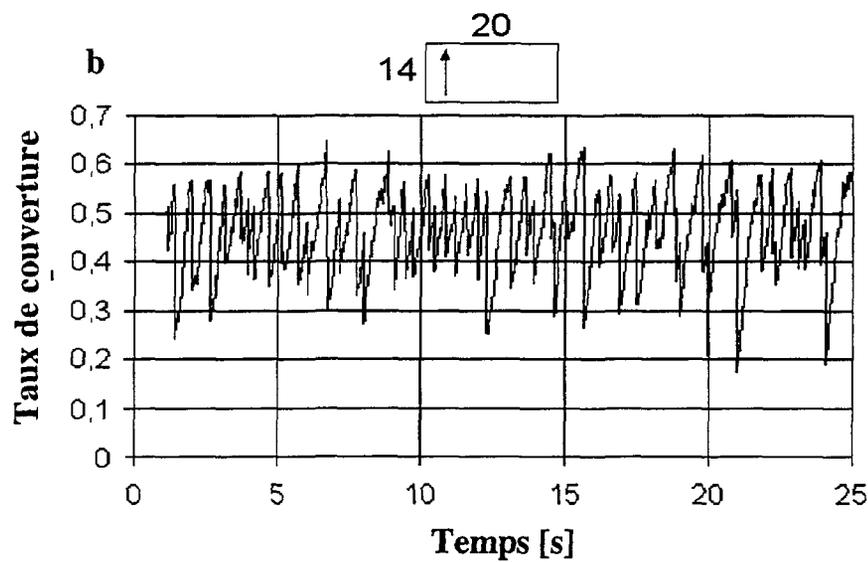
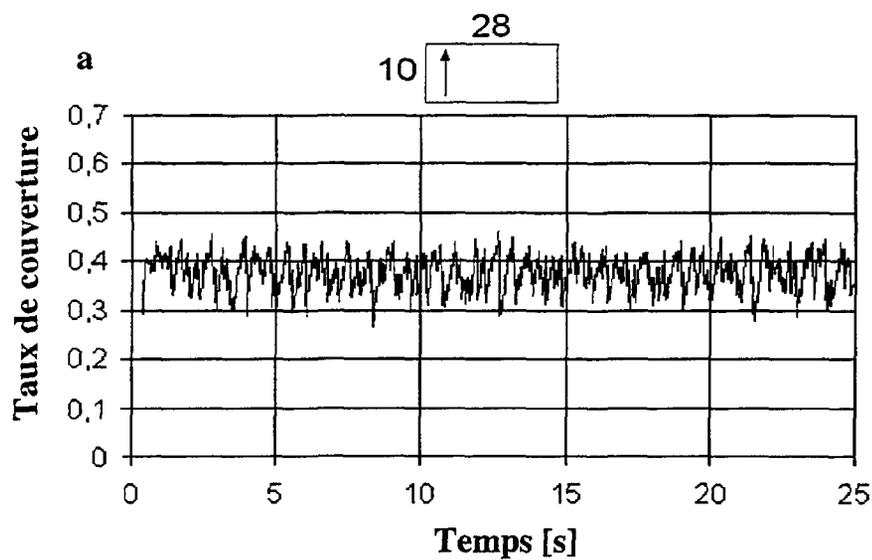


Figure 4.24 - Fluctuation du taux de couverture calculée selon le scénario A, pour des différents géométries

La croissance de la largeur rend la fluctuation plus irrégulière et faible, comme elle permet la formation de plusieurs nappes indépendantes, qui ne sont pas nécessairement synchronisées. Ce cas correspond plus à une cuve industrielle (figure 4.23b).

La valeur moyenne du taux de couverture augmente également avec le rapport de la largeur et de l'épaisseur. Si on choisit une surface anodique trop mince, la nappe de gaz peut être plus large que l'anode (figure 4.25d) et le taux de couverture approche 1.



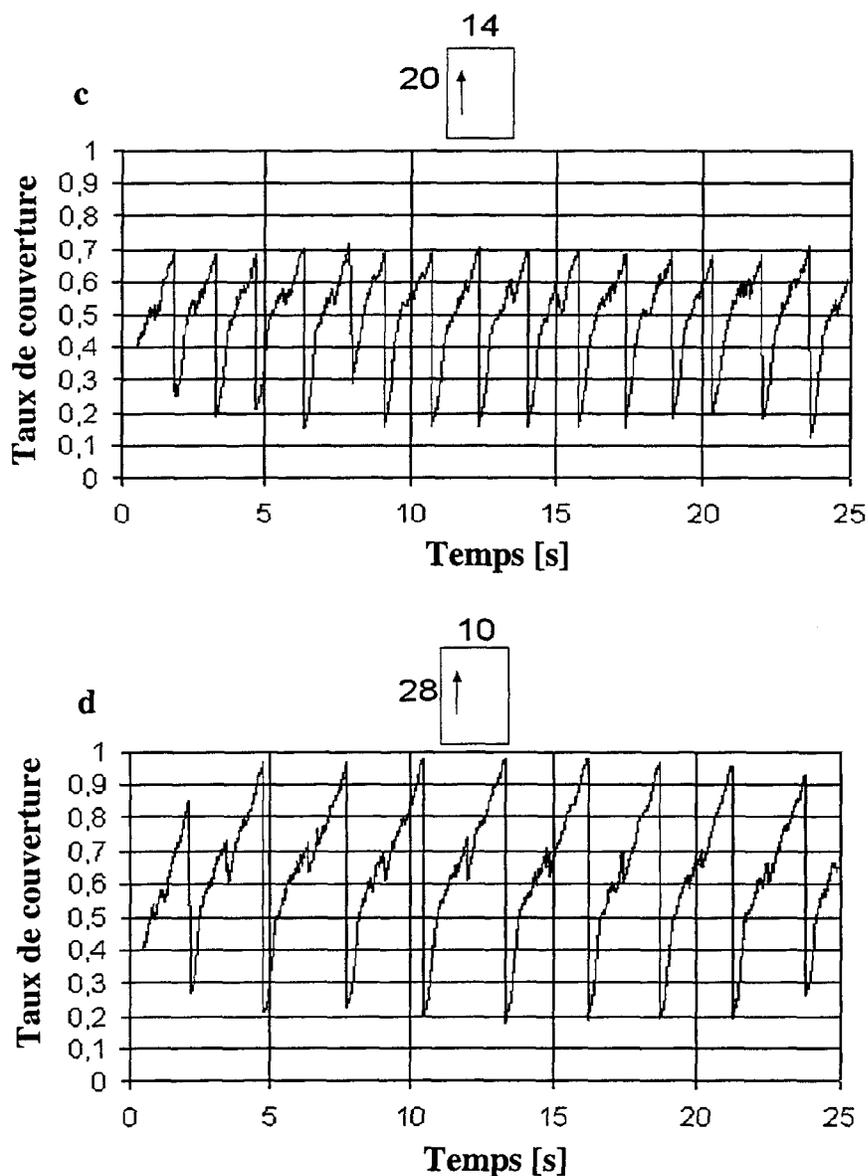


Figure 4.25 - Fluctuation du taux de couverture calculée selon le scénario B, pour différentes géométries

Des modèles A et B prédisent la même façon l'effet de la géométrie sur la fluctuation du taux de couverture. Cependant le spectre et l'amplitude des courbes sont différentes. La raison de cette différence est que le scénario A ne respecte pas parfaitement le bilan de masse. Il sous-estime le taux de génération de gaz et ainsi le taux de couverture de l'anode.

En effet, lorsque la petite bulle se fusion avec une grande, la quantité du gaz, qui entre dans elle à la fin de la période de croissance est négligée dans le scénario A. La différence moyenne entre les taux de couverture, calculés par les deux scénarios est à peu près 20%.

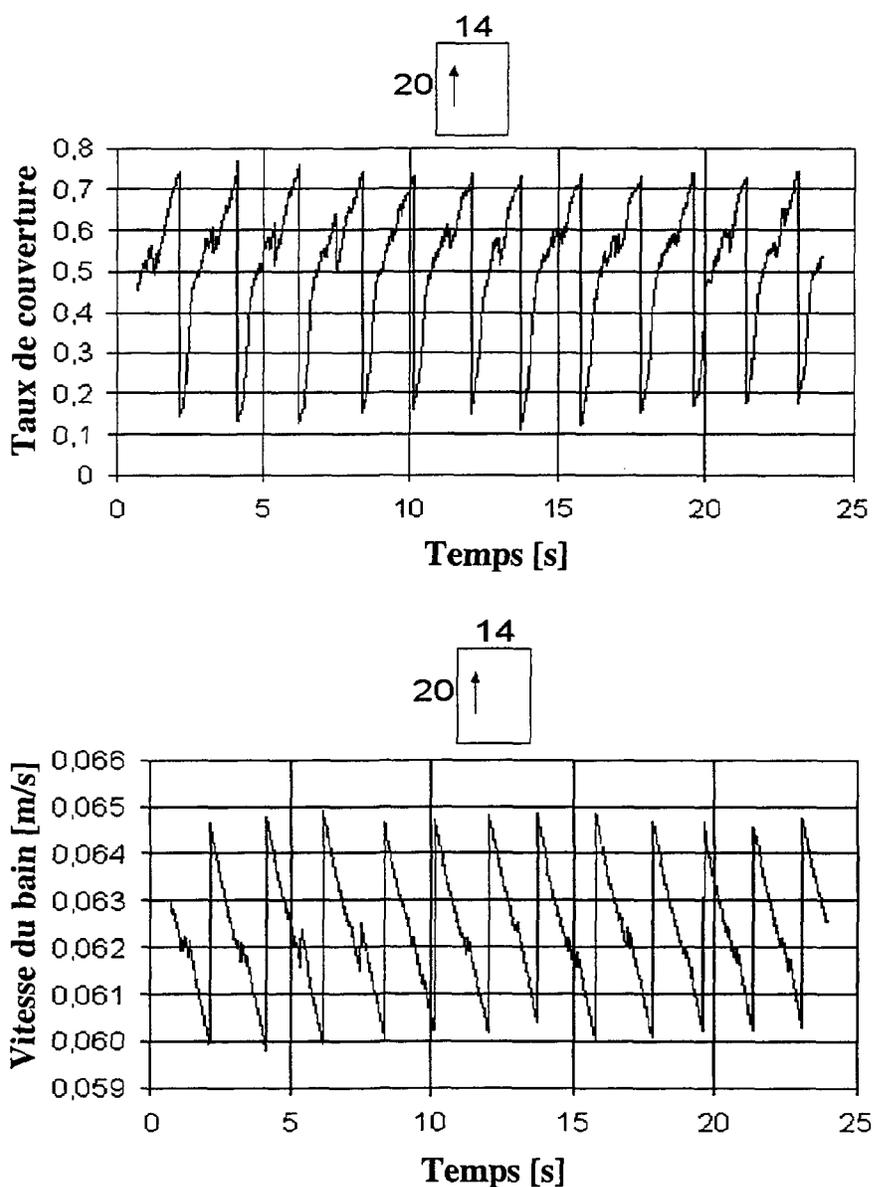


Figure 4.26 – Comparaison de la fluctuation du taux de couverture de l'anode avec la variation de la vitesse de l'écoulement du bain, calculées par la simulation

En comparant les résultats de cette simulation avec les observations prises dans les cuves Hall Hérault ou des maquettes expérimentales on peut constater que :

- les valeurs calculées du taux de couverture varie entre 0.2 et 0.7 avec une moyenne de 0.5. Ces valeurs correspondent très bien aux observations
- la fréquence des fluctuations varie entre 0.5 et $2s^{-1}$, dépendant de la géométrie de l'anode et du modèle choisi. Cet intervalle coïncide très bien avec la fréquence caractéristique des fluctuations du voltage dans les cuves.

Dans les vrais cuves industrielles et de laboratoire la vitesse de la couche gazeuse fluctue. Cette variation a été estimée par un module de calcul ajouté à la simulation avec la vitesse constante (figure 4.26). La considération de la caractéristique variable de la vitesse de l'écoulement de la couche gazeuse change seulement faiblement les courbes de fluctuation du taux de couverture. Il augmente très peu l'amplitude et diminue un peu la fréquence de la fluctuation. Le taux de couverture chute brusquement lorsqu'une grande nappe se détache de l'anode. A ce moment, la même nappe entre dans les canaux latéraux où elle accélère le bain. La vitesse calculée par cette simulation varie à peu près $\pm 10\%$ autour d'une valeur de 6.25cm/s. Cette valeur correspond aux vitesses les plus faibles, observées dans les cuves Hall-Hérault. On peut alors constater que la simulation approche bien de la réalité, vu qu'il comprend une simplification d'une semelle anodique parfaitement horizontale. La considération de la courbure de la vraie semelle anodique (formée après quelques jours de l'utilisation) dans le modèle augmenterait sans doute la vitesse moyenne du bain.

4.4 Expérimentation

Même si le modèle est considérablement différent de la cuve industrielle, nous avons pu observer plusieurs phénomènes pareils, comme la fluctuation du voltage due au dynamique de la couche gazeuse (amplitude de 0.2V) ou la croissance du voltage de la cellule avec la distance entre les électrodes.

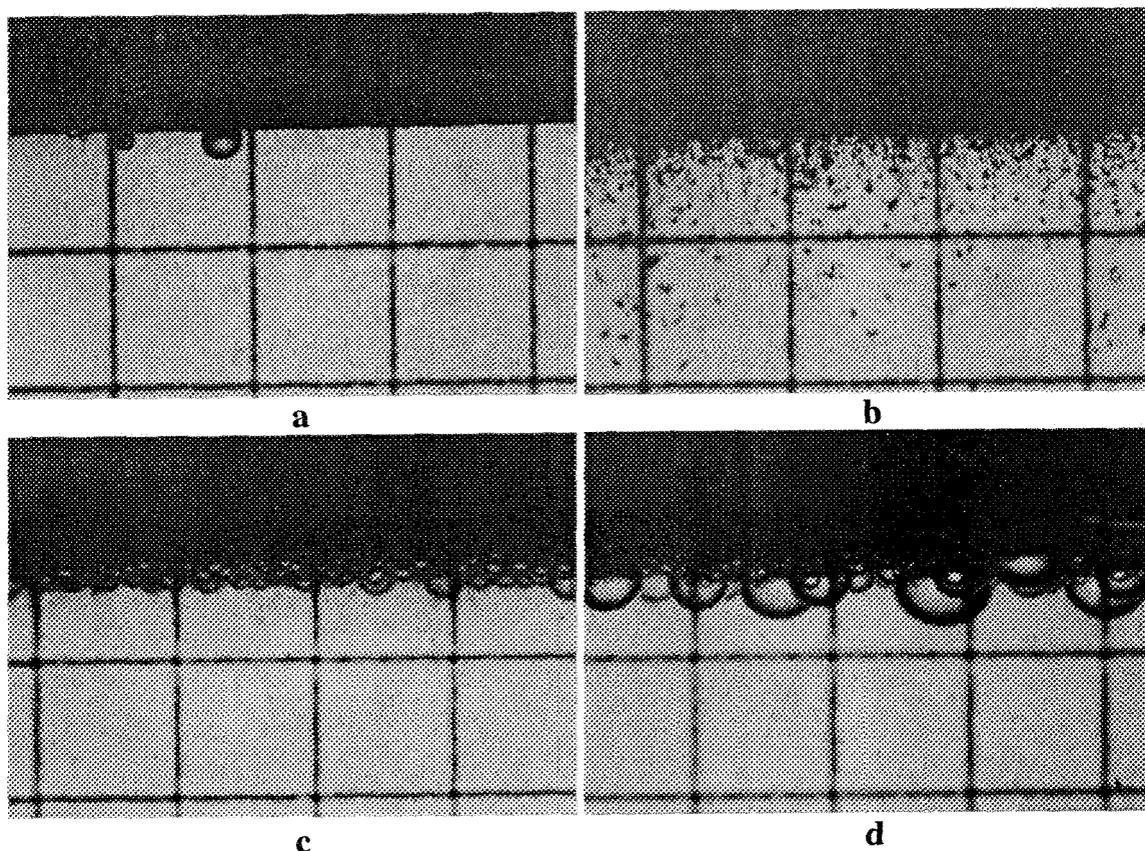


Figure 4.27 – Images prises sur le modèle physique de l'électrolyse de la solution de sulfate de cuivre; a) semelle anodique avant l'électrolyse, b) dégradation de l'anode au moment de l'initiation de l'électrolyse, c) apparition de petites bulles au début de l'électrolyse, d) couche gazeuse sous l'anode

On a pu observer également une faible désintégration de l'anode et ainsi l'apparition des petits grains de carbone dans le liquide, surtout lorsque l'anode précurée a été utilisée (figure 4.27b). La surface des anodes a été observée avant et après l'électrolyse. Le graphite

dont la surface est très lisse est devenu beaucoup plus rugueux après l'électrolyse (figure 4.28). L'anode précurée est restée rugueuse, mais l'électrolyse a réalisé un polissage de la surface anodique, car les grands pics ont disparu (figure 4.29). Ce phénomène peut être expliqué avec la désintégration observée qui était causée probablement par la densité local de courant plus élevée et par l'érosion de la surface par l'écoulement.

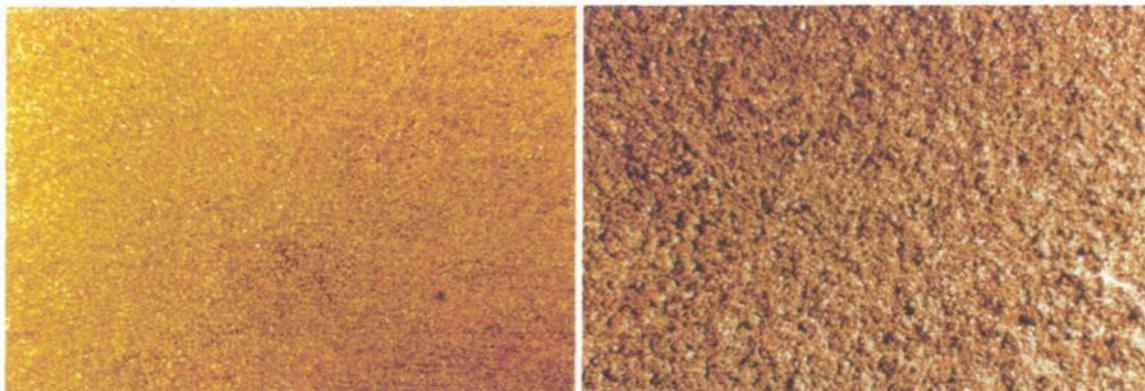


Figure 4.28 – Structure de la surface de l'anode en graphite avant (gauche) et après (droite) l'électrolyse, agrandissement 5X

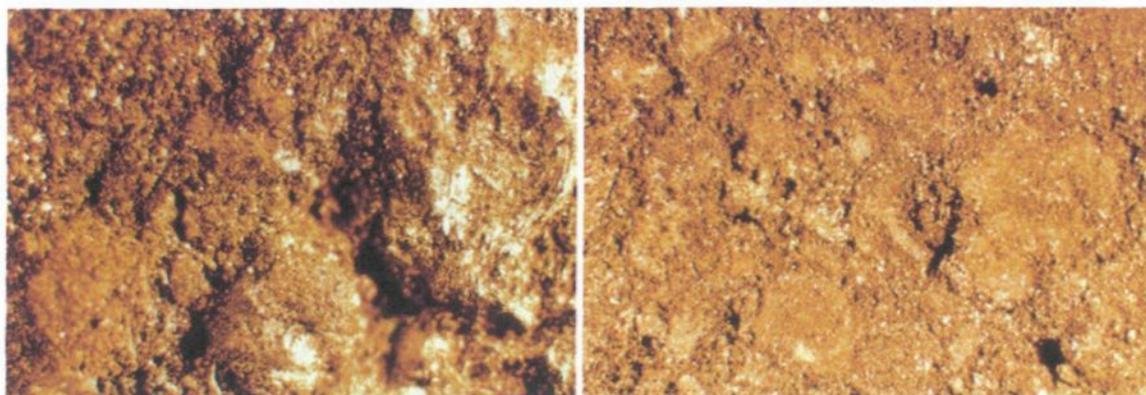


Figure 4.29 – Structure de la surface de l'anode précurée, utilisé dans l'industrie, avant (gauche) et après (droite) l'électrolyse, agrandissement 5X

La croissance de la pente de la semelle anodique a diminué la taille et la fréquence de détachement des bulles. Cette observation coïncide avec les résultats d'autres chercheurs et elle est expliquée par le rôle de la poussée d'Archimède.

La taille maximale des bulles, atteinte directement avant le détachement, a augmenté graduellement durant l'électrolyse. Ce fait peut être expliqué par le changement de la surface anodique et de la composition du bain. (le contenu d'ions de cuivre diminue, le pH augmente). Les bulles semblaient être séparées complètement de la semelle anodique durant leur déplacement, ce qui nous a permis de l'utilisation de l'hypothèse de l'écoulement Couette dans le modèle mathématique de la couche gazeuse.

4.5 Réfraction de la lumière par les bulles

La réfraction des bulles en quatre différentes formes (sphère, ellipse et deux différentes ellipses tronquées, figures 4.30-33) a été examinée pour expliquer l'incertitude du contour des interfaces dans les images prises sur la couche gazeuse.

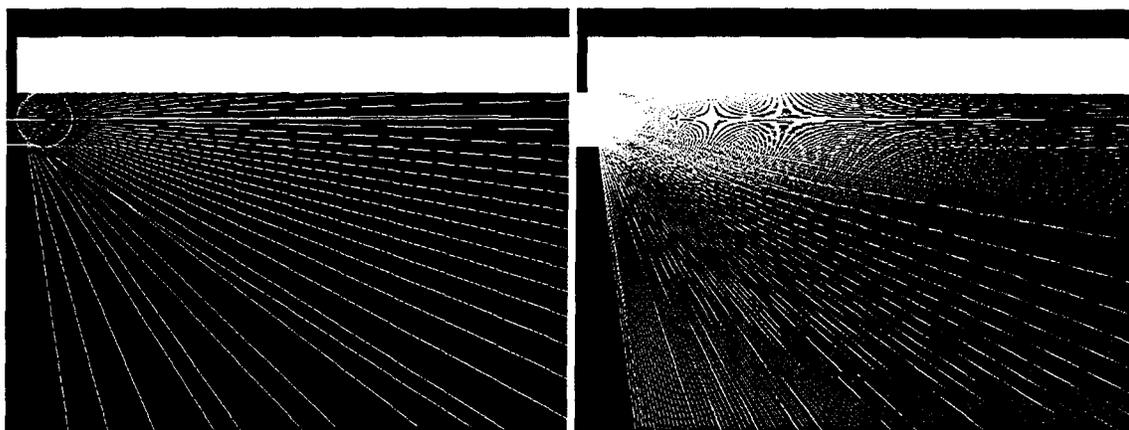


Figure 4.30 – Réfraction et réflexion des rayons de lumière par une bulle sphérique

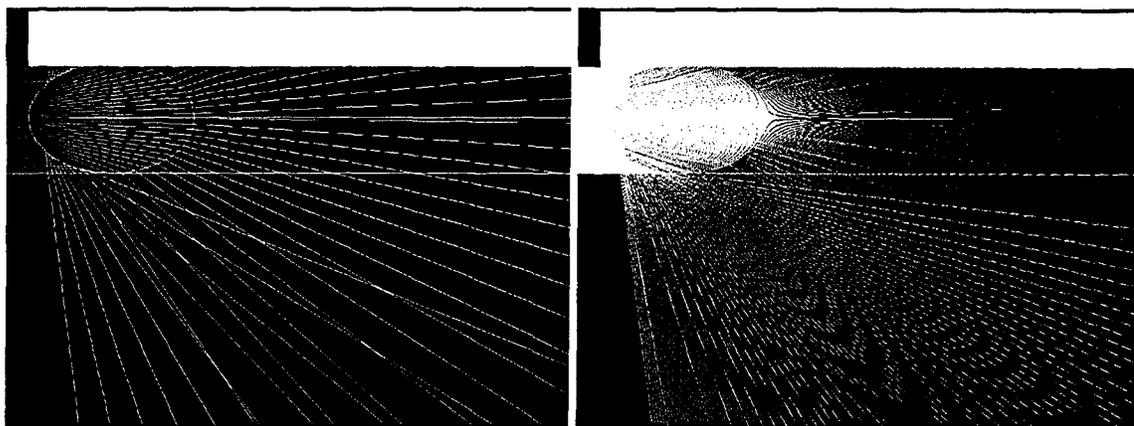


Figure 4.31 – Réfraction et réflexion des rayons de lumière par une bulle ellipsoïde

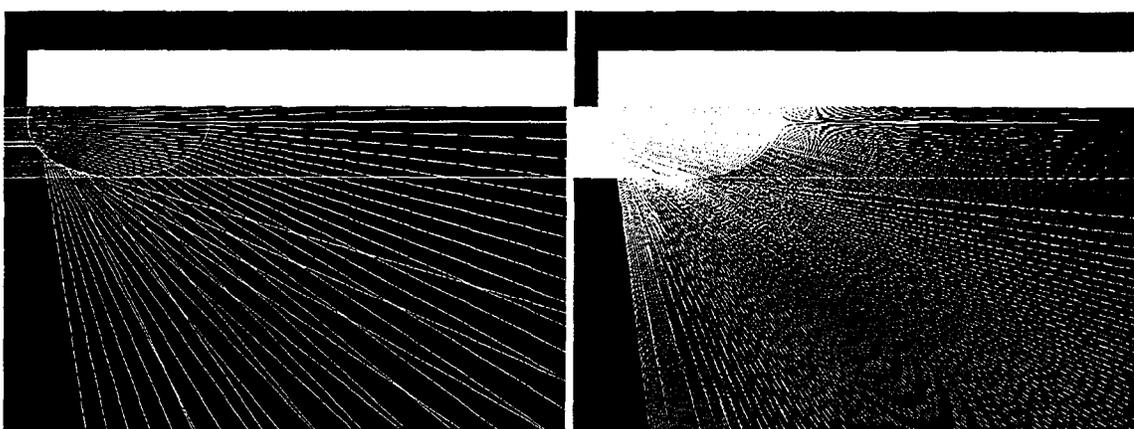


Figure 4.32 – Réfraction et réflexion des rayons de lumière par une bulle en forme d'une ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Héroult)

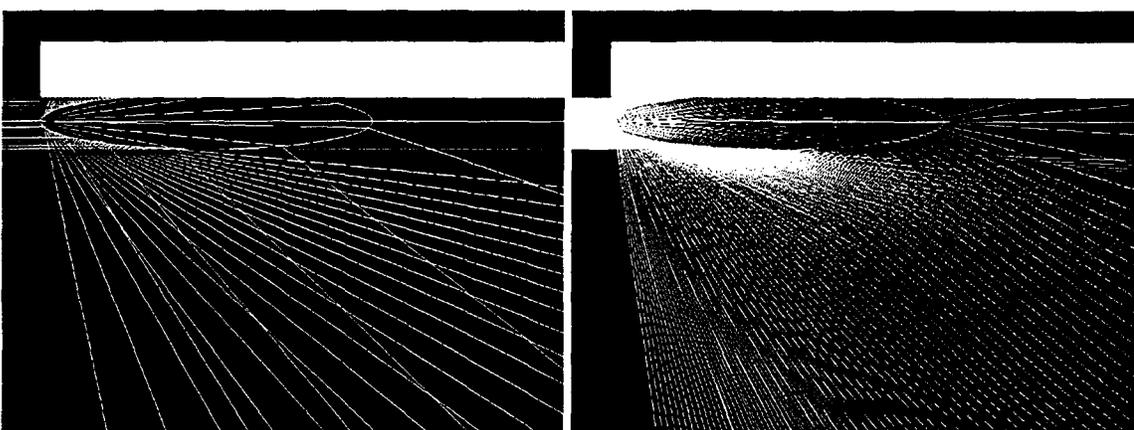


Figure 4.33 – Réfraction et réflexion des rayons de lumière par une bulle en forme d'une ellipse aplatie, tronquée

L'intensité de la lumière diminue derrière les bulles, surtout le long du contour de l'interphase dans tous les cas (figures 4.30-37). Cependant, les rayons réfractés augmentent faiblement l'intensité de la lumière au-dessous du fond des bulles. A part les tendances similaires, on peut noter des différences majeures entre les différents cas. Plus la bulle est aplatie, moins elle est transparente et une partie plus importante de la lumière est réfractée par la bulle ou absorbée par la surface anodique.

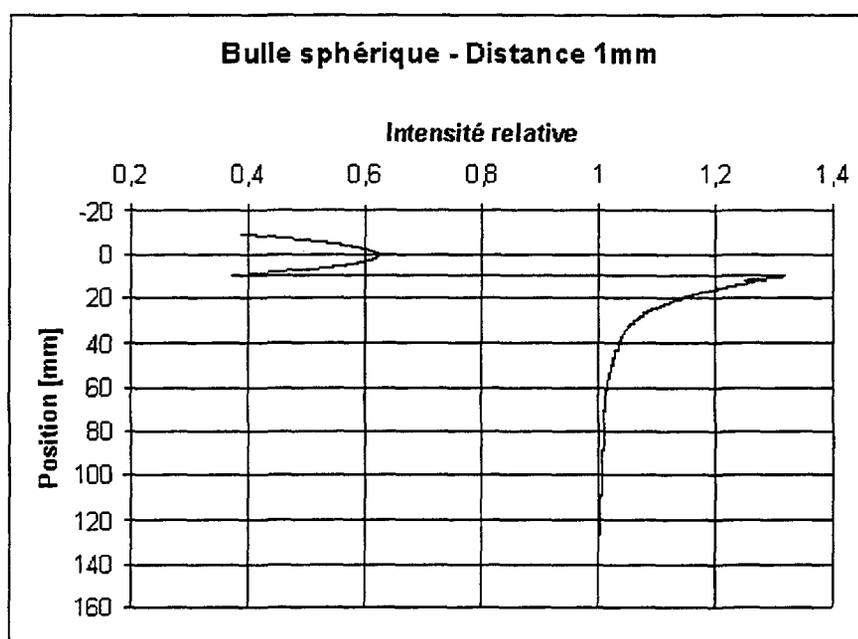


Figure 4.34 – Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle sphérique

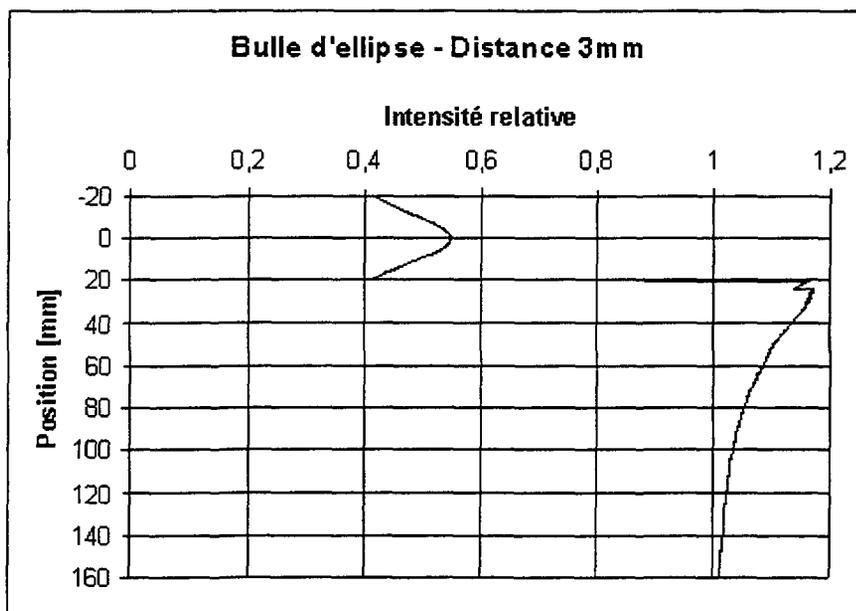


Figure 4.35 – Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle elliptique

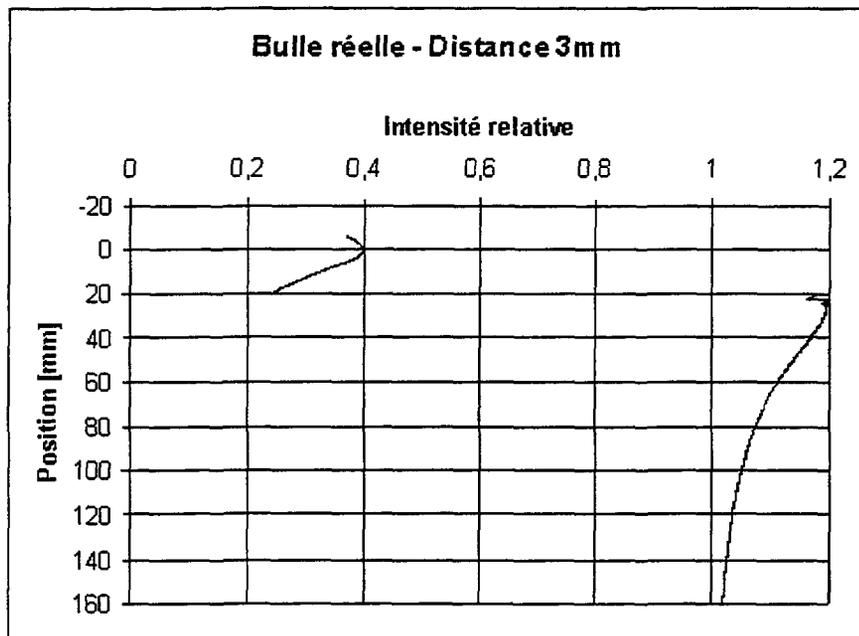


Figure 4.36 – Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle en forme d'une ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Héroult)

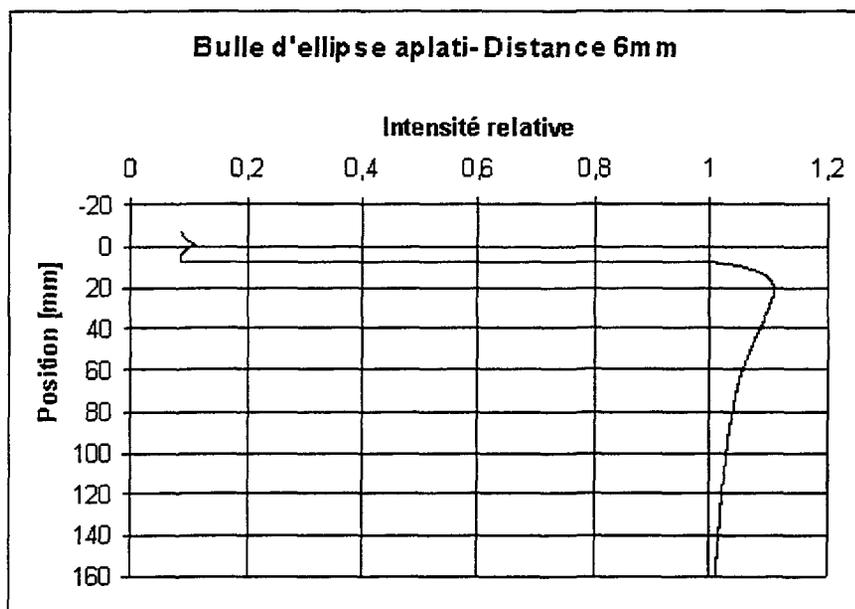


Figure 4.37 – Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle en forme d'une ellipse aplatie

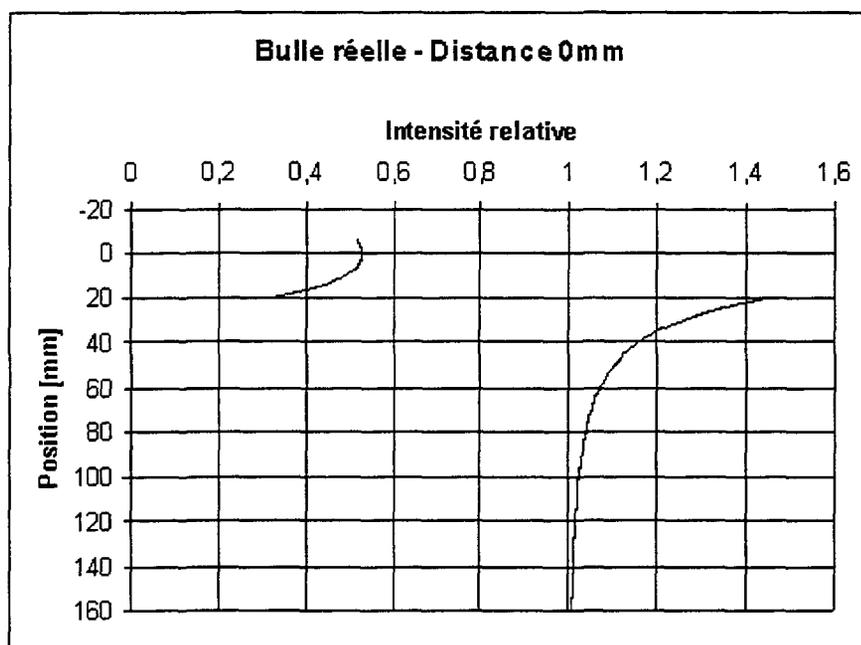


Figure 4.38 – Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation coïncidant avec l'axe de symétrie de la bulle d'ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Héroult)

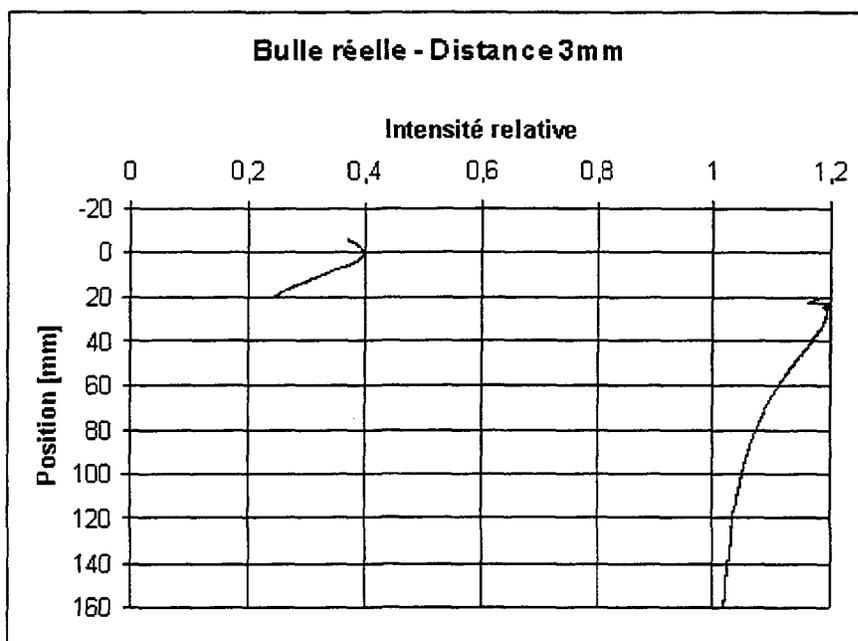


Figure 4.39 – Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé directement après une bulle d'ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Héroult)

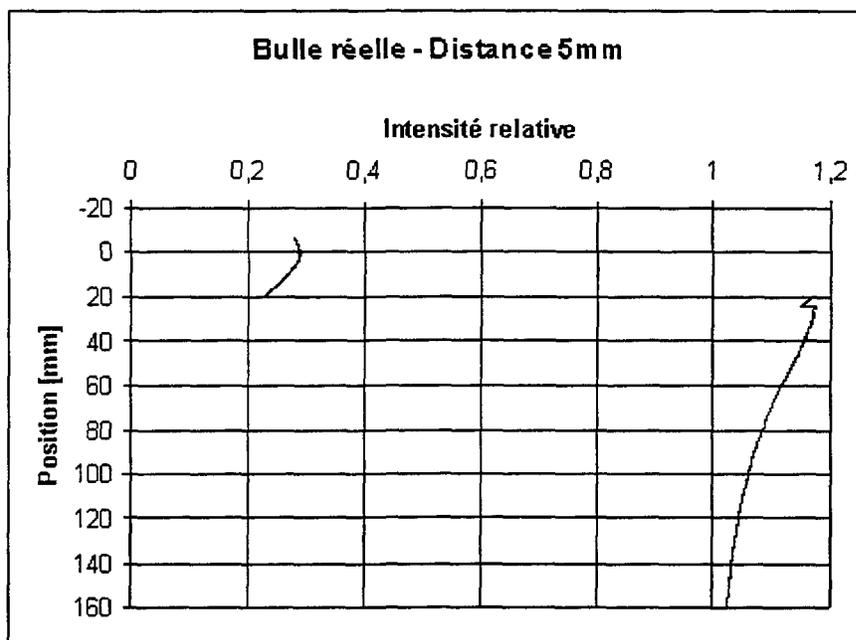


Figure 4.40 – Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé derrière une bulle d'ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve Hall-Héroult) à une distance de 5mm de l'axe de symétrie

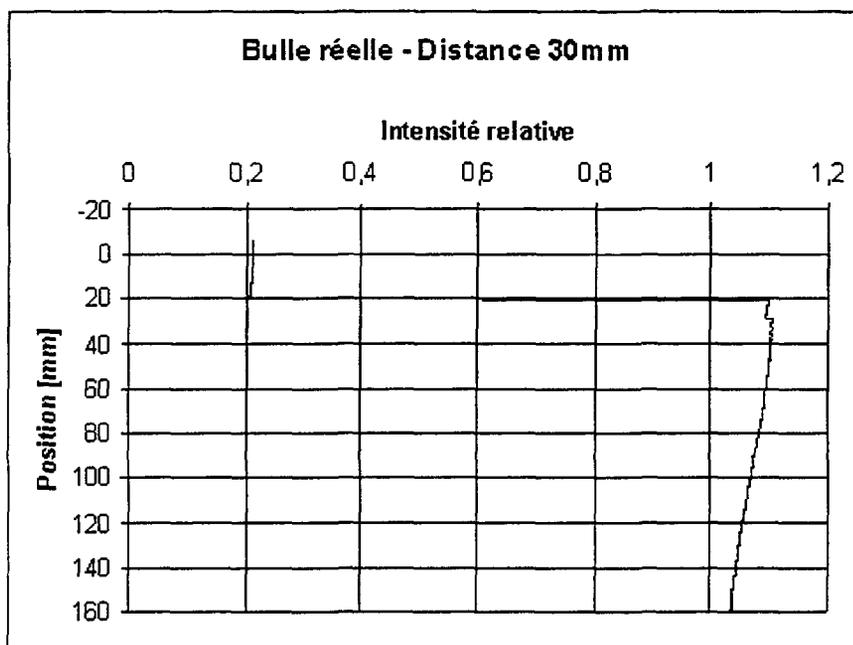


Figure 4.41 – Distribution de l'intensité de lumière sur un plan d'observation posé derrière une bulle d'ellipse tronquée (forme similaire aux bulles générées dans la cuve de Hall-Hérault) à une distance de 30mm de l'axe de symétrie

Lorsque le plan d'observation s'éloigne de la bulle, l'intensité de la lumière derrière la bulle diminue et sa distribution devient plus homogène (figure 4.38-4.41). Cependant, la lumière réfractée par la bulle est distribuée sur un intervalle plus large du plan d'observation, ainsi la valeur maximale de l'intensité diminue également. Dans ce cas, la surface anodique absorbe également une fraction plus grande des rayons de lumière.

Cette analyse ne nous a pas aidé de résoudre le problème de la zone noire observée au niveau de contact entre la bulle et l'anode. Par contre, il nous a permis de comprendre la raison et les caractéristiques de ce phénomène.

CONCLUSION

Plusieurs hypothèses sur l'emmagasinage et le transport du gaz anodique ont été étudiées. Selon nos résultats, des bulles germent dans les pores superficiels de l'anode. Leur croissance est déterminée par la diffusion de gaz dans une couche mince de l'anode poreuse plutôt que dans le bain. Ce modèle est capable de reproduire la fréquence de détachement des bulles obtenue par l'analyse de la fluctuation du voltage des cuves industrielles.

Pour les anodes non poreuses (platine, carbone vitreux) on peut supposer un mécanisme d'adsorption et de désorption pour le stockage et le transport du gaz.

La structure et le comportement dynamique de la couche gazeuse située sous une anode d'une cuve d'électrolyse d'aluminium ont été simulés par modélisation mathématique. Cette méthode reproduit bien le phénomène réel. Le taux de couverture de l'anode estimé par la simulation varie entre 30 et 60%. Sa variation suit bien le caractère de la fluctuation du voltage mesuré. La variation de la vitesse d'écoulement du bain était également estimée. Elle varie de $\pm 4\%$ autour d'une valeur moyenne de 6cm/s pour les cas examinés. Le modèle peut montrer l'influence de la géométrie de l'anode et de la présence des rainures, sur la couche gazeuse. Il pourrait également simuler la variation de la structure d'une couche gazeuse même dans le cas d'une anode large industrielle.

TRAVAUX FUTURS SUGGÉRÉS

- Construction et analyse du modèle de l'adsorption-désorption de gaz par l'anode
- Étude de l'influence de la densité de courant, de la taille maximale et de la fréquence de détachement d'une bulle d'individuelle ainsi que la loi de croissance des bulles sur les fluctuations du taux de couverture de l'anode utilisant le module de simulation du comportement de la couche gazeuse.
- Analyse spectrale des courbes des fluctuations du taux de couverture de l'anode par transformée de Fourier
- Développement du module de simulation du comportement de la couche gazeuse pour considérer la vraie forme de la semelle de l'anode arrondie.
- Étude de l'influence des rainures de l'anode sur le comportement de la couche gazeuse.
- Vérification expérimentale de l'existence du film liquide entre l'anode et les bulles en mouvement, détermination de ses caractéristiques
- Étude expérimentale des conditions d'échappement des bulles dans les canaux latéraux

Référence

1. K. Grjotheim, H. Kvande : Introduction to aluminium electrolysis, (1993) Aluminium-Verlag 2nd edition, Düsseldorf
2. M. O. Ibrahiem, M. M. Ali : The influence of sodium on the aluminium reduction cells, Light Metals (1997), p. 411-415
3. W. Haupin : Principles of aluminium electrolysis, The 16TH International Course on Process Metallurgy of Aluminium, Trondheim, Norway, (1997), p.2.1-16
4. E. W. Dewing : The chemistry of the alumina reduction cell, (1991), Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 30, No. 3, p. 153-161
5. W. Haupin : Bath properties and how they effect cell operation, The 16th International Course on Process Metallurgy of Aluminium, Trondheim, Norway, (1997), 9.1-21
6. B. J. Welch : Thermochemistry of smelting electrolyte and cell operation, The 16th international course on process metallurgy of aluminium, Trondheim Norway, (1997), p. 13.1-23
7. H. Kvande : Structural species in cryolite-alumina melts as determined from vapour phase studies, Electrochimica Acta, (1980), Vol. 25, p 237-240
8. A. Kiswa, J. Kazmierczak, J. Thonstad, T. Eidet, J. Hives : The kinetics and mechanism of the electrode reaction in aluminium electrolysis, Light Metals, (1999), p. 423-429.

9. J. Thonstad : Cell voltage. Anode effect, The 16th international course on process metallurgy of aluminium, Trondheim Norway, (1997), p.8.2-8.37
10. N. E. Richards : The dynamics of components of the anodic overvoltage in the alumina reduction cell, Light Metals, (1998), p. 521-529.
11. S. Wilkening : Reflection on the carbon consumption of prebaked anodes, Light Metals, (1995), p. 715-724.
12. A. T. Tabereaux, N. E. Richards and C. E. Satchel : Composition of reduction cell anode gas during normal condition and anode effects, Light Metals, (1995), p. 325-333
13. R. Farr-Wharton, B. J. Welch : Chemical and electrochemical oxidation of heterogenous carbon anodes, Electrochimica Acta (1980), Vol. 25, p. 217-221
14. M. Rolin : L'électrolyse de l'aluminium, Institut national des sci. appl. De Lyon, (1981)
15. J. Thonstad : On the anode gas reaction in aluminum electrolysis II., Journal of the electrochemical society, (August 1964), Vol. 111, No. 8, p. 959-965.
16. J. Thonstad : Reaction mechanism and wear of anodes in aluminium electrolysis, VI. Aluminium Symposium, (Banská Bystrica), p. 75-86
17. J. F. Olivier and S. G. Mason : Microspreading Studies on rough surface scanning electron microscopy, Journal of Colloid and Interface Science, Vol 60, No. 3, (July 1977), p. 480-487.
18. H. Vogt : The anode effect as a fluid dynamic problem, Journal of applied electrochemistry, Vol 29, (1999), p. 137-145.

19. S. Rørwick, H. A. Øye : A method for characterisation of anode pore structure by image analysis, *Light Metals*, (1996), p. 561-568
20. L. P. Lossius, M. Eie, S. Rørwick, H. A. Øye : Mass loss, fume and porosity studies of pitch + dust binder matrix for anodes, *Light Metals*, (1996), p. 515-520
21. R & D Carbon Ltd : Anodes for the aluminum industry, 1st edition, (1995), Sierre, Switzerland, p. 282
22. S. Zuca, C. Herdlicka and M. Terzi : On porosity-over voltage correlation for carbon anodes in cryolite-alumina melts, *Electrochimica Acta*, (1980), Vol. 25, p.211-216
23. E. C. Golovina : The question of the gaz diffusion in the carbon, *Doklady Akademii Nauk CCCR*, (1952) No. 1, p. 141-144
24. R. J. Aaberg, V. Ranum, K. Williamson and B. J. Welch : The gas under anodes in aluminium smelting cells, Part II: Gas volume and bubble layer characteristics, *Light Metals*, (1997), p. 341-346
25. J. Xue and H. A. Øye : Bubble behaviour – cell voltage oscillation during aluminium electrolysis and the effect of sound and ultrasound, *Light Metals*, (1995), p. 265-271
26. X. Wang and A. T. Tabereaux : Anodic phenomena – observations of anode overvoltage and gas bubbling during aluminum electrolysis, *Light Metals*, (2000), p. 239-247
27. W. E. Haupin : See-through Hall-Héroult cell, *Jahrg. Vol. 51, No. 4*, (1975) p. 273-275

28. T. M. Hyde and B. J. Welch : The gas under anodes in aluminium smelting cells, Part II. Measuring and modelling bubble resistance under horizontally oriented electrodes, *Light Metals*, (1997), p. 333-340
29. P. J. Sides and C. W. Tobias : Resistance of a planar array of spheres : Gas bubbles on an electrode, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 129, (1982), p. 2715-2720
30. X. Wang, D. Peterson and A. T. Tabereaux : A multiple regression equation for the electrical conductivity of cryolite melts, *Light Metals*, (1993), p. 247-255
31. J. Horváth, "Plant Measurements at Hungalu Aluminium Smelters," Internal Report, 1984, Hungalu, R&D Center, Aluterv-FKI, Hungary
32. D. E. Westerheide and J. Westwater : Isothermal growth of hydrogen bubbles during electrolysis, American Institute of Chemical Engineers. *AICHE Journal*, Vol. 7, No. 3, (1961), p. 357-362
33. C. Gabrielli, F Huet, M. Keddam, A. Sahar : Investigation of water electrolysis by spectral analysis. I. Influence of the current density, *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 19, (1989), p. 683-696
34. C. W. M. P. Sillen, E. Barendrecht, L. J. J. Janssen and S. J. D. van Stralen : Gas bubble behaviour during water electrolysis, *Internation Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 7, No. 7, (1982), p. 577-587
35. J. Thonstad, T. A. Utigard, H. Vogt : On the anode effect in aluminium electrolysis, *Light Metals 2000*, p. 249-256
36. T. Utigard, J. M. Toguri and S. W. Ip, *Light Metals* (1988), p. 703-706

37. T. Utigard, J. H. Costa, P. Popelar : Visualization of the Hall-Heroult process, *Light Metals* (1994), p. 233-240
38. Qiu Z.-X., Wei C.-B., Chang M.-J. : Studies on anode effect in aluminium electrolysis, *Light Metals*, (1982), p. 279-293
39. H. Zhu and D. R. Sadoway : The electrode kinetics of perfluorocarbon (PFC) generation, *Light Metals*, (1999), p. 241-246
40. H. Zhu and D. R. Sadoway : An electroanalytical study of electrode reaction on carbon anodes during electrolytic production of aluminum, *Light Metals*, (2000), p. 257-263
41. M. M. R. Dorreen, D. L. Chin, J. K. C. Lee, M. M. Hyland, B. J. Welch : Sulfur and fluorine containing anode gases produced during normal electrolysis and approaching an anode effect, *Light Metals*, (1998), p. 311-316
42. T. Utigard and J. M. Toguri : Anode gas behaviour during electrolysis, *Light Metals*, (1986), p. 405-413
43. E. W. Dewing et E. T. van der Kouwe : Anodic phenomena in cryolite-alumina melts, II. Chronopotentiometry at gold and platinum anodes, *Journal of electrochemical society*, Vol 124, (1977), p. 58-64
44. E. A. Zhemtsuzhina : The role of surface phenomena in electrolytic production of aluminium, *Proc Res. Inst. for Non-ferrous Metals*, (1971), p.232-242
45. E. Dervede, 1975, Gas induced circulation in aluminium reduction cell, *Light Metals*, (1975), p. 111-122

46. D. C. Chesonis, A. F. LaCamera : The influence of gas-driven circulation on alumina distribution, and interface motion in Hall-Heroult cell, *Light Metals*, (1990), p. 211-220
47. R. L. Judd : The role of bubble waiting time in steady nucleate boiling, *Journal of heat transfer*, (November 1999), Vol. 121, p. 852-855
48. L. E. Scriven : On the dynamics of phase growth, *Chemical engineering science*, (1959), Vol. 10, p. 1-13
49. S. G. Bankoff : Entrapment of gas in the spreading of a liquid over a rough surface, *AIChE journal*, (1958), Vol. 4, p. 24-26
50. A. Singh, B. B. Mikic, W. M. Rohsenow : Active sites in Boiling, *Journal of heat transfer*, (August, 1976), p. 401-406
51. S. R. Yang and R. H. Kim : A mathematical model of the pool boiling nucleation site density in terms of the surface characteristics, *Journal of heat and mass transfer*, (1988), Vol. 31, No. 6, p. 1127-1135
52. H. F. A. Verhaart, R. M. de Jonge and S. J. D. van Stralen : Growth rate of gas bubble during electrolysis in supersaturated liquid, *Journal of heat and mass transfer*, (1980), Vol. 23, p. 293-299
53. J. E. Sgheiza and J. E. Myers : Behaviour of nucleation sites in pool boiling, *AIChE Journal*, (October 1985), Vol. 31, No. 10, p. 1605-1613
54. R. L. Judd : On the nucleation site interaction, *Journal of heat transfer*, (1988), Vol. 105, p. 475-478

55. M. Sultan, R. L. Judd : Interaction of the nucleation phenomena at adjacent sites in nucleate boiling, *Journal of heat transfer*, (February 1983), Vol. 105, p. 3-9
56. D. B. R. Kenning and Y. Yan : Pool boiling heat transfer on a thin plate : features revealed by liquid crystal thermography, *International journal of heat and mass transfer*, (1996), Vol. 39, No.15, p. 3117-3137
57. D. B. R. Kenning : Wall temperature patterns in nucleate boiling, *International journal of heat and mass transfer*, (1992), Vol. 35, No. 1, p. 73-86
58. S. J. D. van Stralen, W. Zijl : Fundamental developments in bubble dynamics, 6th International heat transfer conference, Toronto, (August 7-11 1978), p. 429-447
59. D. J. Wedlock : Controlled particle, droplet and bubble formation, Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, (1994)
60. M. G. Cooper and A. J. P. Lloyd : The microlayer in nucleate pool boiling, *International journal of heat and mass transfer*, (1969), Vol. 12, p. 895-913
61. S.B.R. Karri : Dynamics of bubble departure in micro-gravity, *Chemical engineering communications*, (1988), Vol. 70, p. 127-135
62. J. F. Klausner, R. Mei, D. M. Bernhard and L. Z. Zeng : Vapour bubble departure in forced convection boiling, *International journal of heat and mass transfer*, (1993), Vol. 36, No. 3, p. 651-662

63. L. Z. Zeng, J. F. Klausner, R. Mei : A unified model for the prediction of bubble detachment diameters in boiling systems – I. Pool boiling, *International journal of heat and mass transfer*, (1993), Vol. 36, No. 9, p. 2261-2270
64. L. Z. Zeng, J. F. Klausner, R. Mei : A unified model for the prediction of bubble detachment diameters in boiling systems – II. Flow boiling, *International journal of heat and mass transfer*, (1993), Vol. 36, No. 9, p. 2271-2279
65. R. A. M. Al-Hayes, and R. H. S. Winterton : Bubble diameter on detachment in flowing liquids, *International journal of heat and mass transfer*, (1980), Vol. 24, p. 223-230
66. R. H. S. Winterton : Sizes of bubbles produced by dissolved gas coming out of solution on the walls of pipes in flowing systems, *Chemical engineering science*, (1972). Vol. 27, p. 1223-1230
67. V. F. Prisnyakov : Breakoff of vapor bubbles from a heating surface, (July 1970), *Journal of engineering physics*, Vol. 19, p. 1435-1441
68. C. W. M. van der Geld : Bubble detachment criteria: some criticism of “Das abreissen von dampfblasen an festen heizfälchen”, *International journal of heat and mass transfer*, (1995), Vol. 39, No. 3, p. 653-657
69. G. Fortin: Simulation de l'accrétion de glace sur un obstacle bidimensionnel par la méthode des bissectrices et par la modélisation des ruisselets et des gouttes de surfaces, Université du Québec à Chicoutimi, thèse doctorale en rédaction

70. R. J. Hansman Jr. And S. R. Turnock: Investigation of surface water behavior during glace ice accretion, American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal, (1988), AIAA-88-0015
71. F. B. Cheung and K. H. Haddad : A hydrodynamic critical heat flux model for saturated pool boiling on a downward facing curved heating surface, International journal of heat and mass transfer, (1997), Vol. 40, No. 6, p. 1291-1302
72. V. S. Bagotzky: Fundamentals of electrochemistry, Translated from russian by Klaus Müller, Plenum Press, New York, (1993), p. 390
73. S. Poncsák, László I Kiss, R. T. Bui: Formation des bulles dans la cuve d'électrolyse d'aluminium, 67th Annuel Congres of Acfas, (1999), Ottawa
74. S. Poncsák, László I Kiss, R. T. Bui: Mathematical modelling of the growth of gas bubbles under the anode in the aluminium electrolysis cells, Met. Soc. Light Metals, (1999), p. 57-72
75. S. Poncsák, László I Kiss, R. T. Bui, P. Desclaux, J-P. Huni, V. Potocnik: Mathematical modelling of the collective behaviour of gas bubbles under the anode, Met. Soc. Light Metals, (2000), p. 139-154
76. S. Hartland et R. Hartley: Axisymmetric fluid-liquid interfaces, Tables giving the shape of sessile and pendant drops and external menisci, with examples of their use, Elsevier Scientific Publishing Group, Amsterdam, (1976)
77. F. Kreith: Principles of heat transfer. 2nd Edition, International Textbook Company, Scranton, Pennsylvania, (1965)

78. H. Marsh: Introduction to carbon science, Proceedings of Short course, University of Newcastle, England, (12-16th September 1988)
79. E. C. Golovina : The question of the gaz diffusion in the carbon, (en russe), Doklady Akademii Nauk CCCR, (1952) No. 1 p. 141-144
80. W. J Moore : Chimie physique, Traduit par H Aberdam, Dunod, 2^{ième} édition Paris (1965), p. 870-881
81. J. E. Seebergh and J. C. Berg : A comparison of force and optical techniques for the measurement of dynamic contact angles, Proceedings of Cahn Instruments, No. 1715, June 2000, Seattle, p. 1-15
82. DK. J. Laidler, J. H. Meiser : Physical Chemistry, Houghton Mifflin Company, Toronto, 2nd edition (1995), p. 829-838

APPENDICE A

TENSION SUPERFICIELLE

La tension superficielle est une quantité physique reliée à la surface d'un fluide en contact avec un autre fluide ou un solide.

Entre les molécules d'un fluide on trouve toujours des forces adhésives et des forces répulsives. A l'intérieur du fluide, comme toutes les molécules sont entièrement entourées par les autres, ces forces se contrebalancent. Par contre dans le cas des molécules situées sur la surface libre du fluide, les forces d'interaction dans chacun des deux milieux sont différentes et par conséquent elle ne se compensent pas parfaitement [80], (figure A.1). Cette situation pousse les molécules de la surface à se rapprocher les unes des autres et en même temps à se déplacer préférentiellement vers l'intérieur de leur phase.

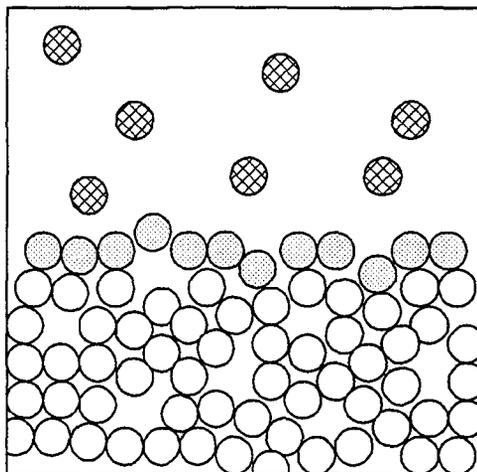


Figure A.1 – Interphase entre les phases liquide et gazeuse

Chaque molécule, qui veut sortir vers la surface, doit effectuer ainsi un travail contre les forces de cohésion à l'intérieur du liquide. Il en résulte que les parties superficielles de

fluide ont une énergie supérieure par rapport à celles dans la masse du liquide. Cette énergie libre supplémentaire est définie par la tension superficielle, agissant parallèlement à la surface qui s'oppose à toute tentative d'augmenter l'aire de l'interface [80] :

$$dE = \sigma \cdot dA = -dw \quad (\text{A.1})$$

Cette équation montre que les unités de la tension superficielle sont en newton par mètre. Cette caractéristique se manifeste dans la tendance à la minimalisation de la surface libre d'un fluide, dans les effets capillaires et dans la similitude de la couche superficielle avec une membrane. Lorsque l'interface a une courbure, elle est même capable de supporter des charges faibles et dans ses deux côtés la pression est différente. Cette différence est inversement proportionnelle à la courbure de la surface selon la formule de Laplace [59,80] :

$$p_A - p_B = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{A.2})$$

Les indices A et B indiquent les deux milieux des deux côtés de l'interface, R_1 et R_2 sont les courbures de la surface à un point donné dans les deux directions perpendiculaires. Cette équation montre clairement que plus une bulle est petite (et ainsi plus sa courbure est grande), plus la surpression à l'intérieur de la bulle doit être grande et plus la tension superficielle joue un rôle important.

La valeur de la tension superficielle correspond toujours à une paire de milieu. Par contre dans la littérature, on trouve souvent des valeurs concernant un fluide qui est en contact avec l'air.

La tension superficielle diminue avec la température, car cette dernière diminue l'intensité des interactions intermoléculaires.

La tension superficielle joue un rôle très important dans le point de rencontre des trois phases différentes – ce qui correspond au cas d'une bulle sous l'anode dans le bain (figure A.2) :

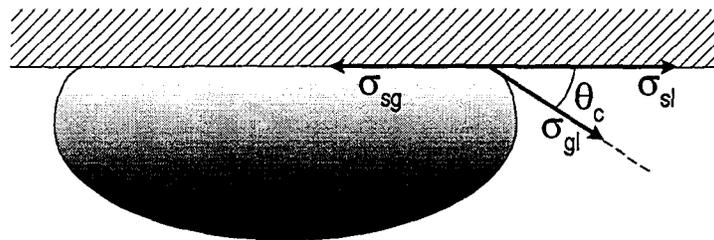


Figure A.2 – Angle de contact d'une bulle au-dessous d'une surface solide

La relation entre l'angle de contact en équilibre de la bulle ou de la gouttelette et la tension superficielle entre les différentes phases est décrite par l'équation de Young :

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{gl} \cdot \cos(\theta_c) \quad (\text{A.3})$$

Plus l'angle de contact est petit, plus le liquide mouille le solide. Lorsque l'angle de contact devient 0° , l'apparition d'une bulle sur une surface poreuse d'un solide devient aussi difficile qu'à l'intérieur du liquide. Cependant la bulle se détache facilement de l'anode. Par contre lorsque l'angle de contact est plus grand que 90° , durant leur détachement les bulles laissent toujours un résidu sur la surface ce qui facilite l'apparition d'une prochaine bulle. En approchant 180° , les bulles élargissent de plus en plus et finalement elles forment un film continu, collé au solide. Alors on peut constater que les conditions qui favorisent le détachement rendent en même temps difficile la germination et vice versa.

L'angle de contact en équilibre peut être modifié par la rugosité (pores, fissures, pics) de la surface [17] ou par l'écoulement de la phase continue. Lorsque la bulle s'agrandit, elle s'étend sous le solide en essayant de garder son angle de contact constant et aussi, dû à la poussé d'Archimède, elle devient de plus en plus plate. Mais la présence d'une irrégularité sur la surface peut bloquer localement et temporairement l'élargissement du périmètre de contact et ainsi modifier l'angle de contact local (surtout si l'angle aux irrégularités de la surface solide est autour de 90°). S'il s'agit des matériaux inhomogènes comme le l'anode précuite, les particules différentes de l'anode peut être mouillées à différents points par le bain. [17]

L'angle de contact peut être déterminé par l'observation directe (méthode optique) ou avec la méthode "force". Ce deuxième mesure la somme des forces verticales (F_{\downarrow}) exercées sur une tige avec une section A_{tige} , plongée dans le liquide examiné à une profondeur h [81]:

$$F_{\downarrow} = \sigma_l \cdot P \cdot \cos(\theta_d) - (\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot A_{tige} \cdot h + m \cdot g \quad (A.4)$$

Malheureusement il y a plusieurs états métastables d'une interface solide-liquide-gaz, avec des barrières énergétiques entre eux ce qui rend difficile la détermination du vrai angle de contact en équilibre [81]

APPENDICE B

TECHNIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES POUR LA VISUALISATION DES SITES DE GERMINATION LORS DE L'ÉBULLITION

Les cristaux liquides changent de couleur avec la température. Ce comportement nous permet de visualiser la variation de distribution de la température dans une plaque de chauffage durant l'ébullition [56,57]. Une couche de cristal liquide couvre l'arrière de la plaque surchauffée. La plaque doit être assez mince (généralement d'une fraction d'une millimètre) et avoir une conductivité thermique modeste (minimalisation de flux latéral) pour que la distribution de la température soit plus ou moins pareille aux deux côtés. Dans ce cas l'image des cristaux représente bien la distribution des bulles sur la surface solide. L'acier est le matériel le plus souvent utilisé dans ce but. Le retard du système est dans l'ordre de grandeur de 5ms [57] (durée de transfert de chaleur à travers la plaque et le changement du couleur des cristaux. La différence minimum de la température qu'on peut distinguer avec cette méthode est à peu près 2K.

La détermination des centres de formation est basée sur la soustraction des images consécutives et le recherche des centres des zones quasi-circulaires, où le couleur (plus exactement la valeur de Hue) change considérablement dans le temps, d'image à l'image. Due à la sensibilité limitée des cristaux sur le changement de la température et des interactions complexes entre les sites de germination, il y a une incertitude dans la détermination de ces derniers. On peut alors avoir une conformation si on filme

simultanément la face couverte par les bulles avec la même caméra à l'aide d'un système de miroir [56] et on compare les deux sortes d'images. Cette technique permet d'identifier les sites actifs, d'analyser leur comportement et de déterminer les interactions entre eux durant l'ébullition (figures B1, B2).

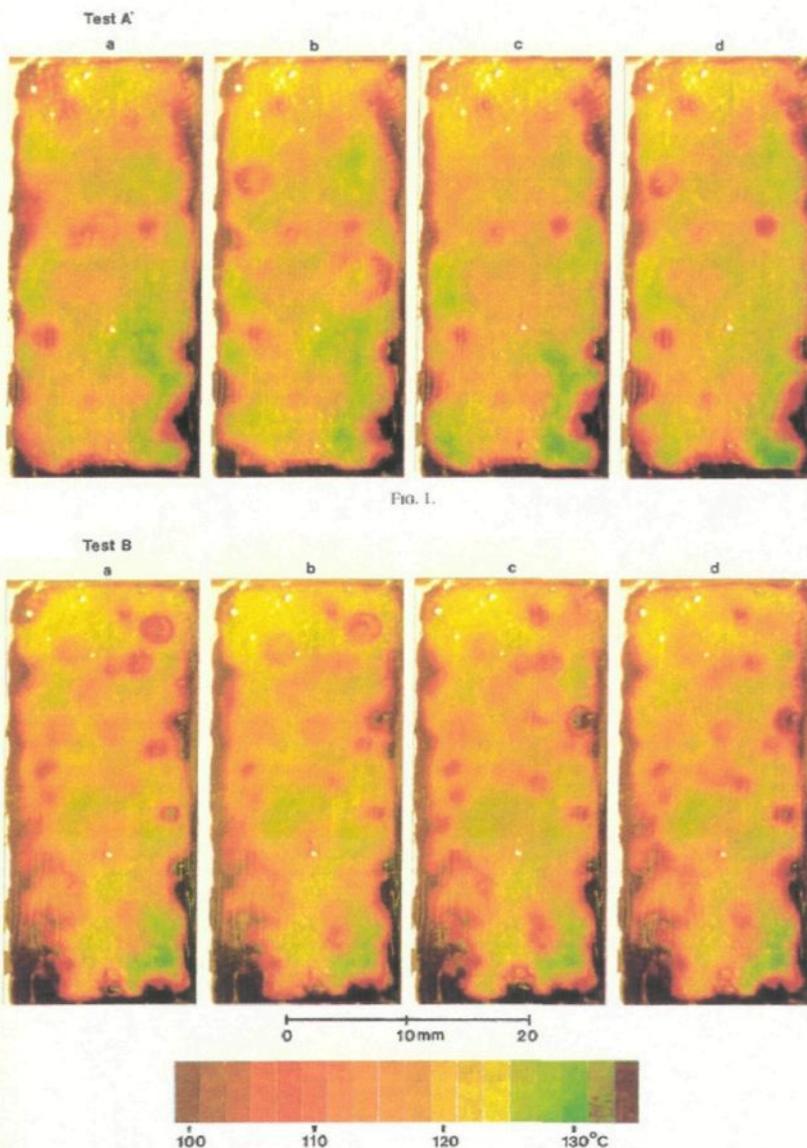


Figure B.1 – Distribution de la température dans une plaque de chauffage due à la formation des bulles, visualisé par des cristaux liquides. Images prises par Kenning [57] aux différents moments (a,b,c,d). Test A correspond à une surface bien mouillée, Test B correspond à une surface faiblement mouillée

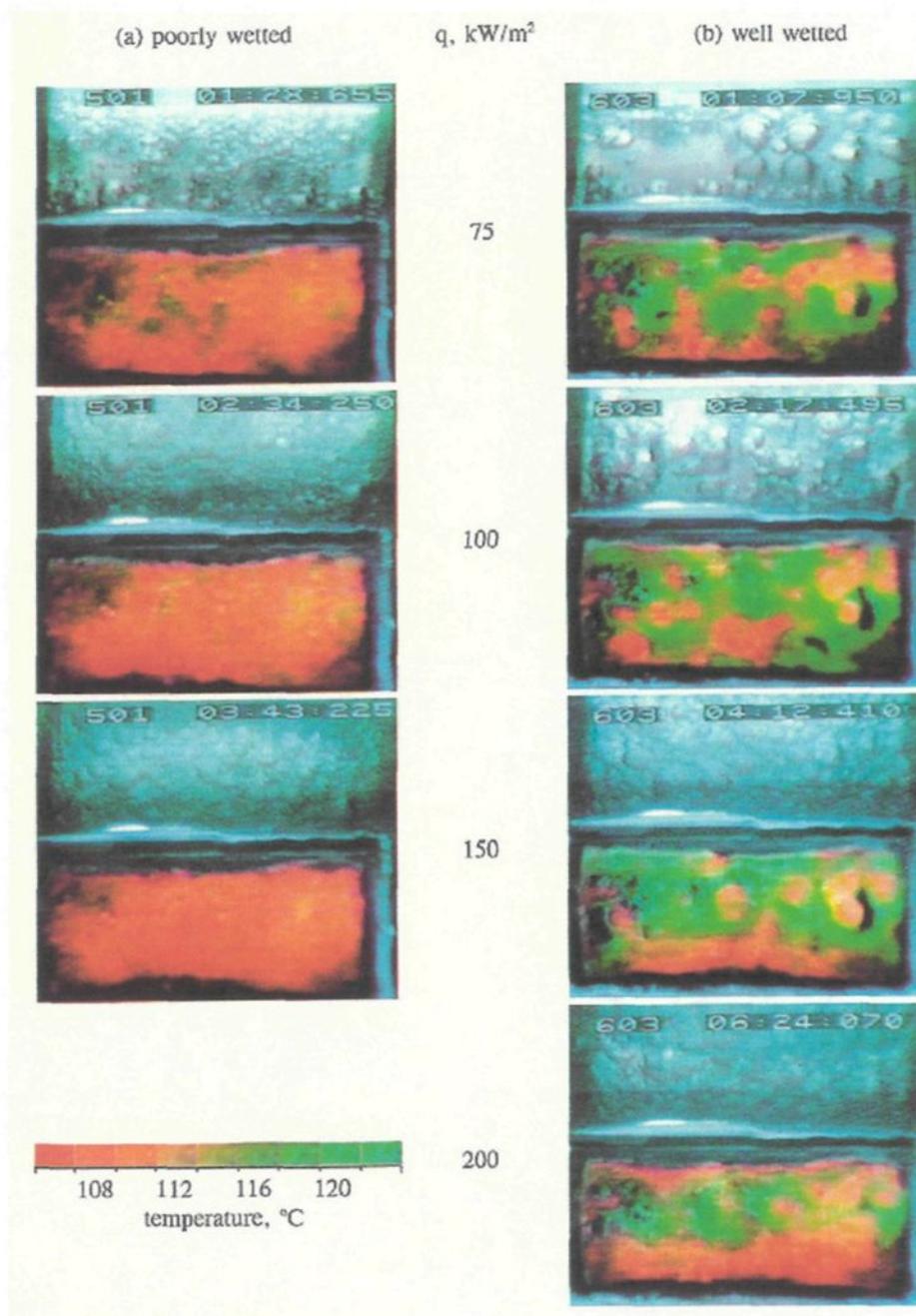


Figure B.2 – Vue directe des bulles (au-dessus de chaque image) et distribution de la température dans la plaque de chauffage due à la formation des bulles, visualisé par des cristaux liquides (au-dessous de chaque image). Images prises par Kenning et Yan [56] aux différents moments dans le cas d'une surface bien et faiblement mouillée.

APPENDICE C

MÉCANISME D'ADSORPTION ET DE DÉSORPTION DE GAZ SUR UNE SURFACE SOLIDE

L'adsorption peut être divisée en deux catégories principales, notamment l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Dans le premier cas, des forces agissantes ont une nature physique (forces de van der Waals), l'adsorption est faible, la chaleur d'adsorption ne dépasse pas le 20kJmol^{-1} . Sur une surface solide, plusieurs couches de fluide peuvent être adsorbées d'une façon physique.

Dans le cas de l'adsorption chimique, des particules de fluide se connectent à la surface avec des liaisons chimiques identiques aux liaisons entre les atomes dans une molécule. Due à cette caractéristique, une couche adsorbée de façon chimique est toujours monoatomique [82]. La chaleur d'adsorption dans ce cas est beaucoup plus grande, i.e. de l'ordre de grandeur des énergies des liaisons chimiques ($100\text{-}500\text{kJmol}^{-1}$). L'adsorption chimique est toujours associée avec l'énergie d'activation ainsi beaucoup grande, ainsi elle est beaucoup plus lente que l'adsorption physique. L'adsorption physique devance souvent l'adsorption chimique, car des molécules de fluide approchent la surface par la force de dispersion. Ce mécanisme diminue considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption chimique.

L'autre caractéristique importante de l'adsorption que la surface du solide n'est jamais complètement homogène, ainsi on trouve toujours des endroits où des molécules adsorbées sont attachées plus fort. Ces endroits s'appellent centres actifs.

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration de l'espèce adsorbée dans la masse de fluide, et la fraction de la surface solide libre de molécules adsorbées $(1 - \vartheta)$ [82] :

$$v_a = k_a \cdot |A| \cdot (1 - \vartheta) \quad (\text{C.1})$$

Cependant la vitesse de désorption qui se passe en même temps est proportionnelle seulement à la fraction couverte de la surface (ϑ) :

$$v_d = k_d \cdot \vartheta \quad (\text{C.2})$$

En état d'équilibre ces deux vitesses sont égales et ainsi on peut déterminer la quantité de substrat attachée à la surface à une température donnée :

$$\frac{\vartheta}{1 - \vartheta} = \frac{k_a}{k_d} \cdot |A| = K \cdot |A| \quad (\text{C.3})$$

et ainsi

$$\vartheta = \frac{K \cdot |A|}{1 + K \cdot |A|} \quad (\text{C.4})$$

Cette dernière équation représente l'isotherme de Langmuir. Ce modèle assume que toute la surface est identique du point de vue de l'adsorption et qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbés. Le mécanisme de l'adsorption dans un tel système est appelé "idéal". Par contre dans la réalité la surface est souvent inhomogène et une molécule déjà adsorbée peut rendre plus facile ou plus difficile l'adsorption d'une autre molécule dans son voisinage.

Le modèle de "l'isotherme BET" [82] permet de considérer des phénomènes qui ne sont pas pris en compte dans l'équation de Langmuir :

$$\frac{p \cdot p_{sat}}{V(p_{sat} - p)} = \frac{1}{V_{sat} \cdot K_{a-d}} + \frac{p}{V_{sat}} \quad (C.5)$$

De plus il est applicable également pour le cas de l'adsorption physique où plusieurs couches de molécules peut être adsorbées sur la même surface :

Le volume de gaz adsorbé (V) dépend de la pression de gaz (p), l'indice "sat" indique des valeurs de saturation. Ce modèle assume que l'enthalpie d'absorption est applicable seulement pour la première couche et l'enthalpie de liquéfaction est utilisé pour tous les autres couches supplémentaires.

APPENDICE D

ANALYSE DE LA DIFFUSIVITÉ DE CO₂ DANS UN BLOC DE SOLIDE POREUX

Si l'écoulement est maximal :

$D = 3 \cdot 10^{-4}$ m, $\varepsilon = 0.25$, $\Delta P = 187000$ Pa (une valeur maximum)
 $\zeta = 1$ et $\mu = 4.358 \cdot 10^{-5}$ Pas (une valeur minium)

Si l'écoulement est moyen :

$D = 3 \cdot 10^{-5}$ m, $\varepsilon = 0.2$, $\Delta P = 18700$ Pa (une valeur moyenne)
 $\zeta = 5$ et $\mu = 4.568 \cdot 10^{-5}$ Pas (une valeur moyenne)

Si l'écoulement est minimal :

$D = 3 \cdot 10^{-6}$ Pas, $\varepsilon = 0.15$, $\Delta P = 1870$ Pa (une valeur minimum)
 $\zeta = 10$ et $\mu = 4.778 \cdot 10^{-5}$ Pas (une valeur maximum)

Influence de la pression

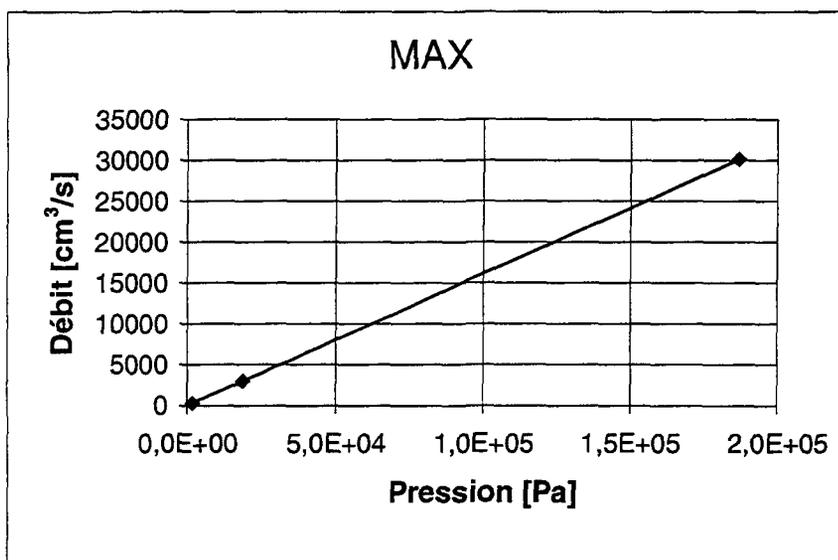


Figure D.1 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la pression, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle favorisent le débit de gaz (MAX)

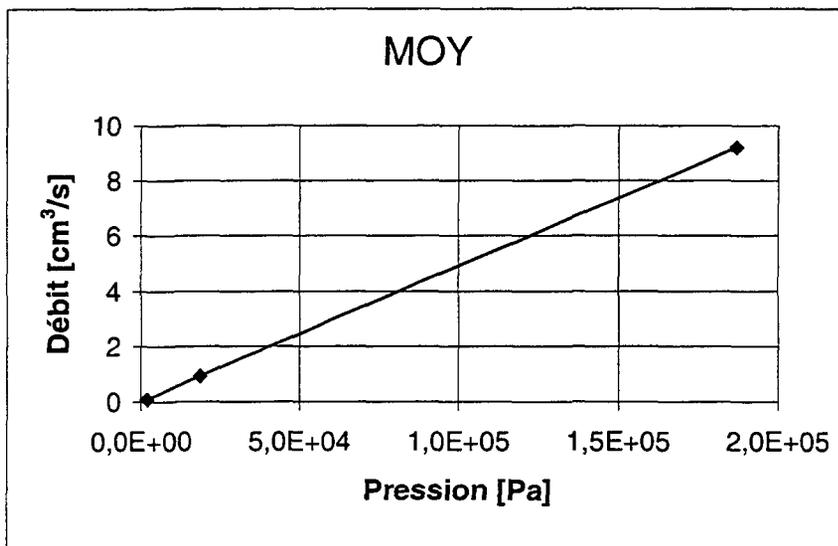


Figure D.2 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la pression, une valeur moyenne était choisie pour des autres paramètres du modèle (MOY)

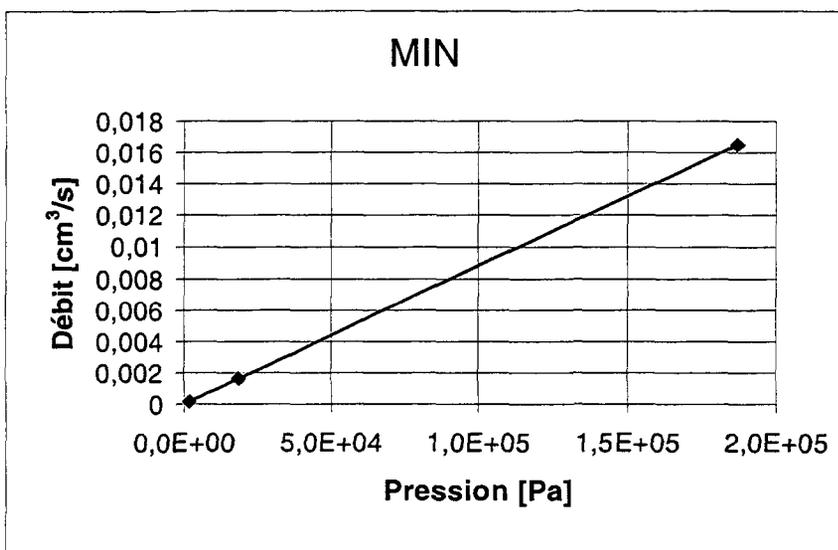


Figure D.3 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la pression, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle défavorisent le débit de gaz (MIN)

Influence du facteur d'irrégularité (tortuosité)

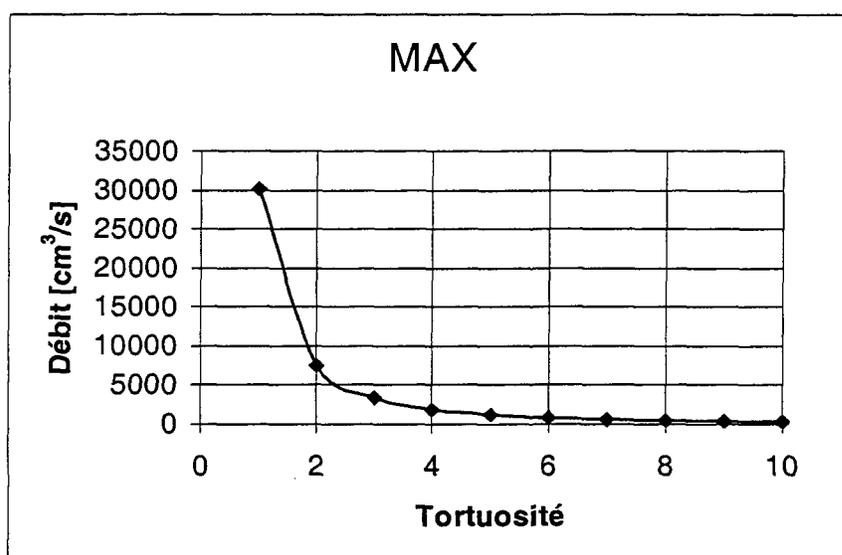


Figure D.4 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la tortuosité, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle favorisent le débit de gaz (MAX)

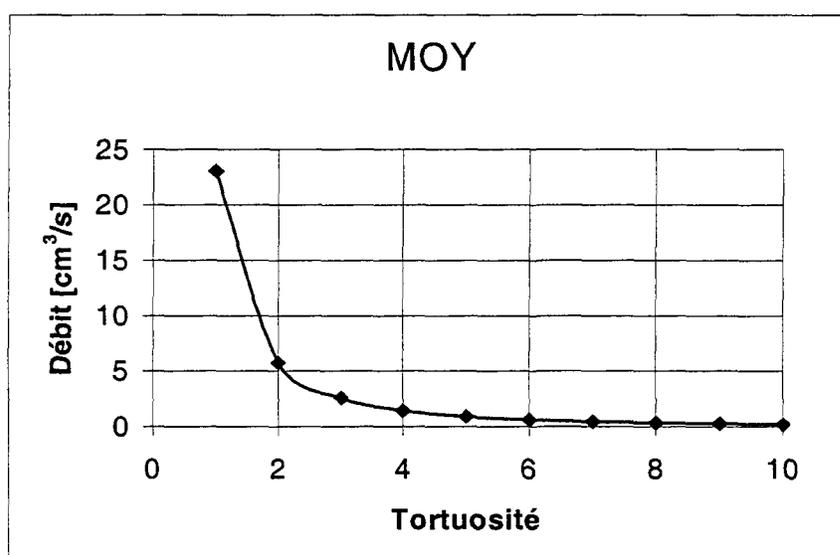


Figure D.5 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la tortuosité, une valeur moyenne était choisie pour des autres paramètres du modèle (MOY)

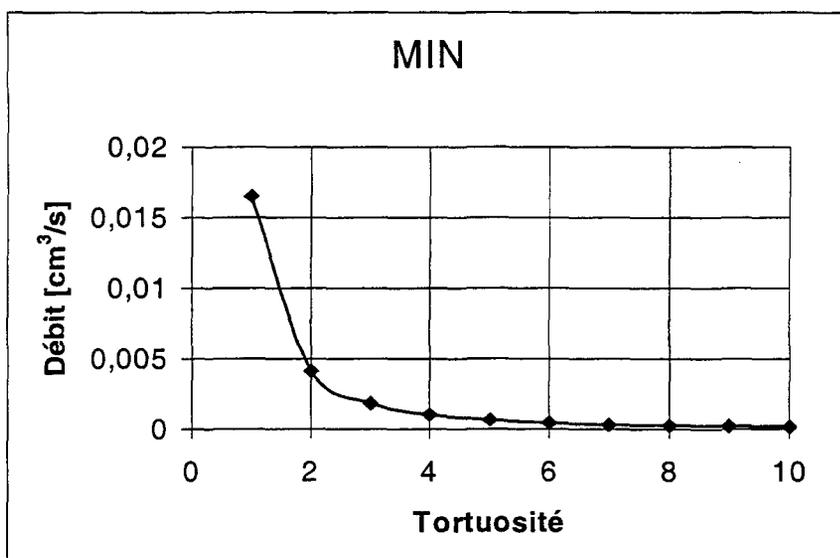


Figure D.6 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la tortuosité, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle défavorisent le débit de gaz (MIN)

Influence de la porosité

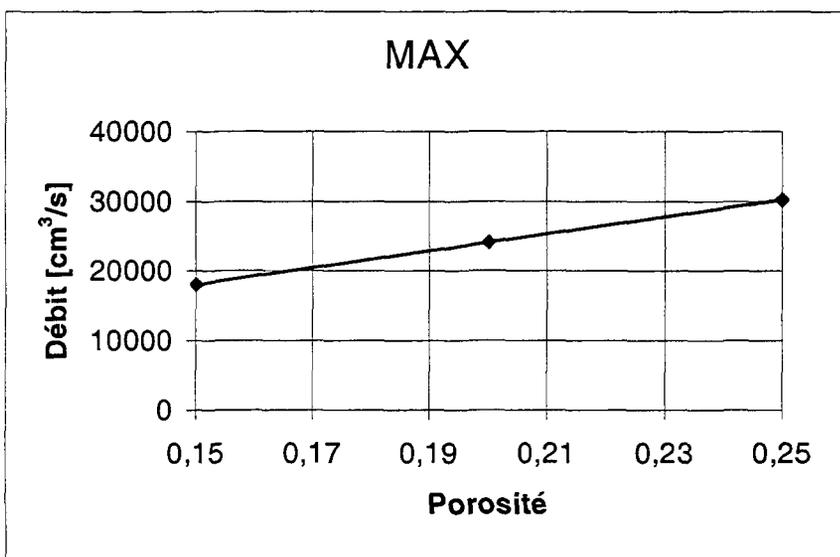


Figure D.7 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la porosité, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle favorisent le débit de gaz (MAX)

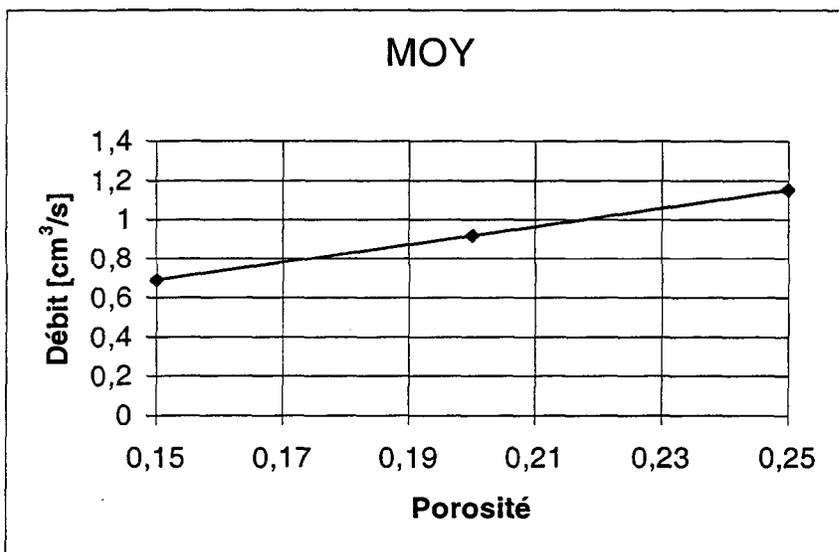


Figure D.8 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la porosité, une valeur moyenne était choisie pour des autres paramètres du modèle (MOY)

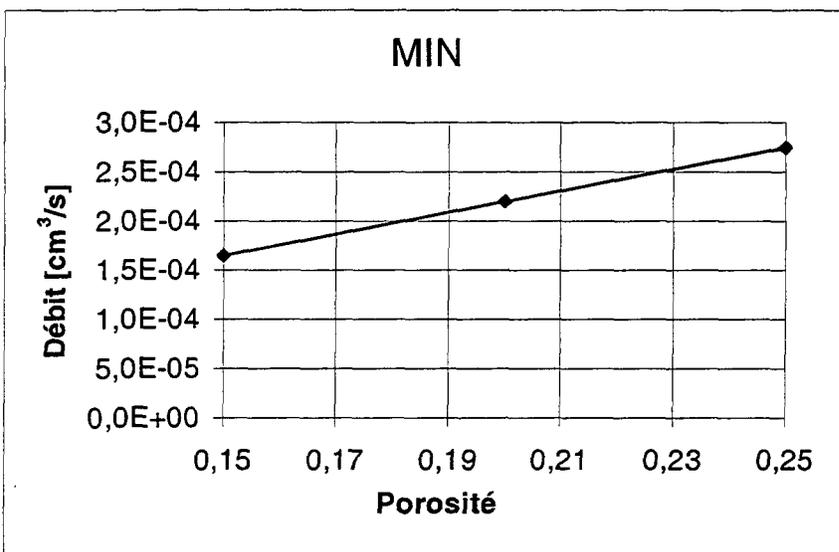


Figure D.9 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la porosité, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle défavorisent le débit de gaz (MIN)

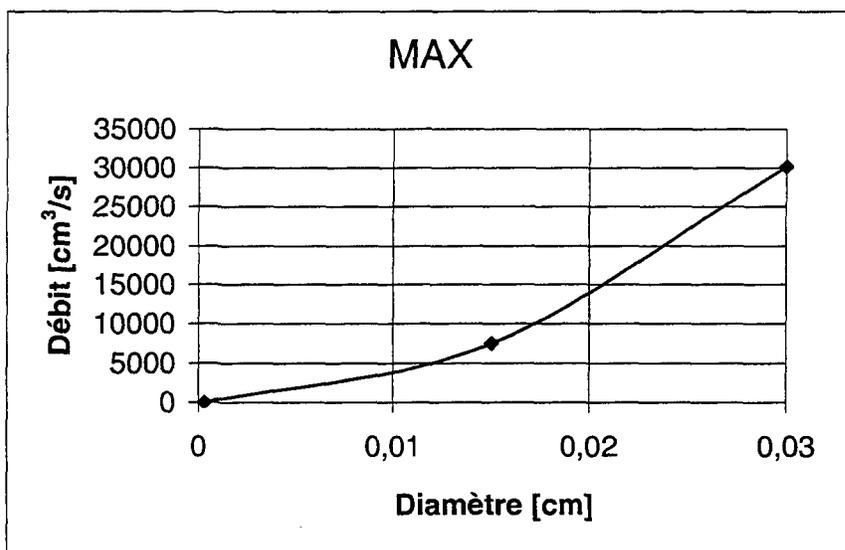
Influence de diamètre des micro-canaux

Figure D.10 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction du diamètre des micro-canaux, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle favorisent le débit de gaz (MAX)

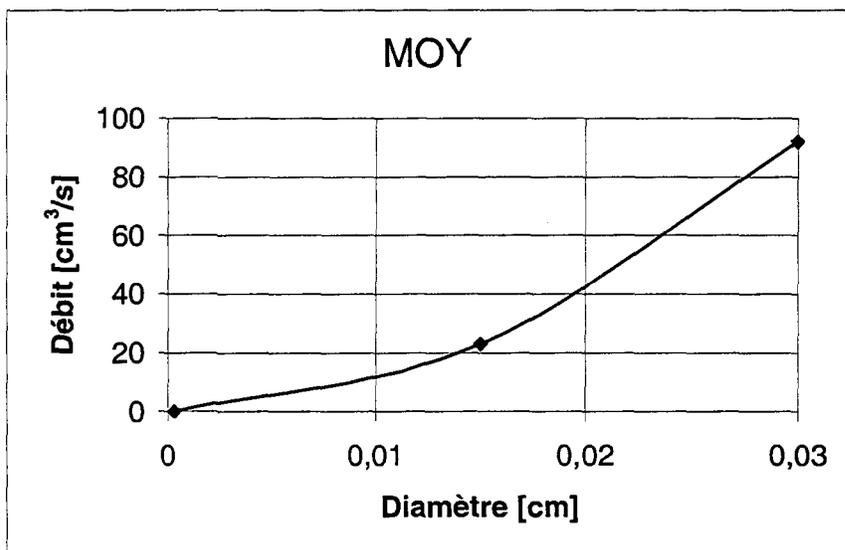


Figure D.11 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction du diamètre des micro-canaux, une valeur moyenne était choisie pour des autres paramètres du modèle (MOY)

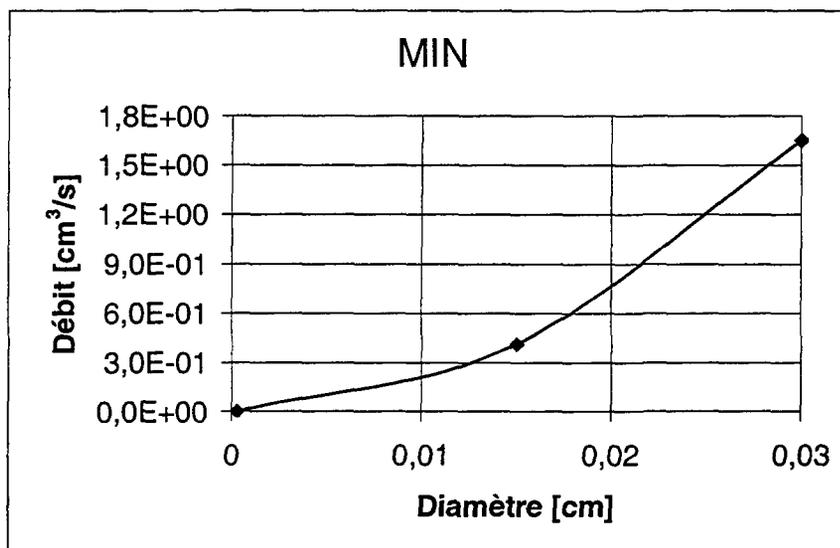


Figure D.12 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction du diamètre des micro-canaux, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle défavorisent le débit de gaz (MIN)

Influence de la viscosité de CO₂

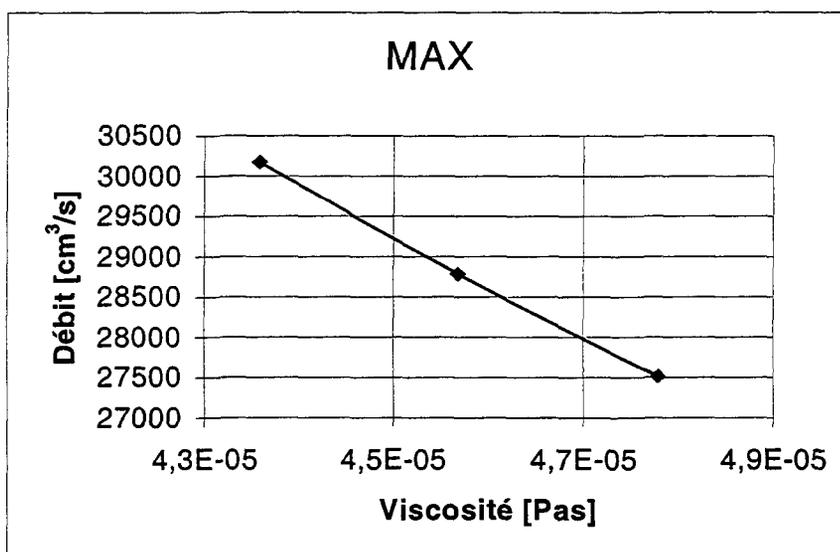


Figure D.13 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la viscosité de CO₂, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle favorisent le débit de gaz (MAX)

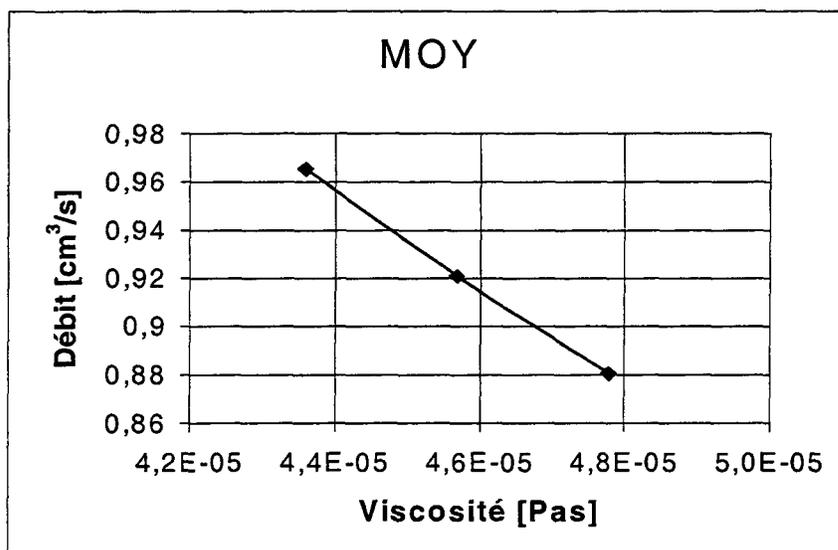


Figure D.14 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la viscosité de CO₂, une valeur moyenne était choisie pour des autres paramètres du modèle (MOY)

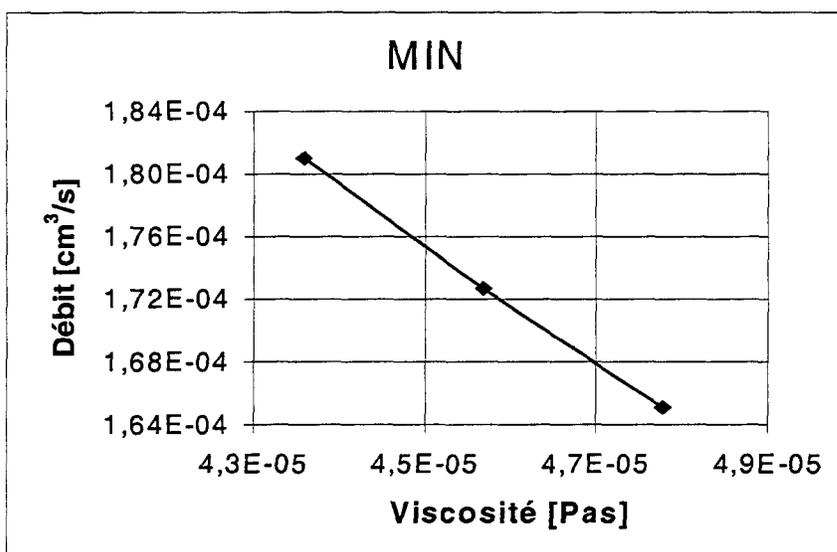


Figure D.15 - Variation du débit de gaz à travers un bloc de solide poreux en fonction de la viscosité de CO₂, la valeur de l'ensemble des autres paramètres du modèle défavorisent le débit de gaz (MIN)

APPENDICE E

MODULES DE CALCUL DE LA DIFFUSION DE GAZ ANODIQUE DANS LE BLOC DE CARBONE

Ce groupe des modules couplés détermine la courbe de variation des tailles caractéristiques d'une bulle individuelle en croissance. Il vérifie également, si la fréquence de détachement des bulles observée dans les cuves peut être reproduire par le modèle de diffusion de gaz dans l'anode, sans avoir une pression trop élevé dans le système. Des paramètres d'entrées sont la taille initiale et maximale d'une bulle et le coefficient de transfert de gaz entre l'anode et la bulle.

Le schéma de couplage entre les modules est présenté à la figure E.1.

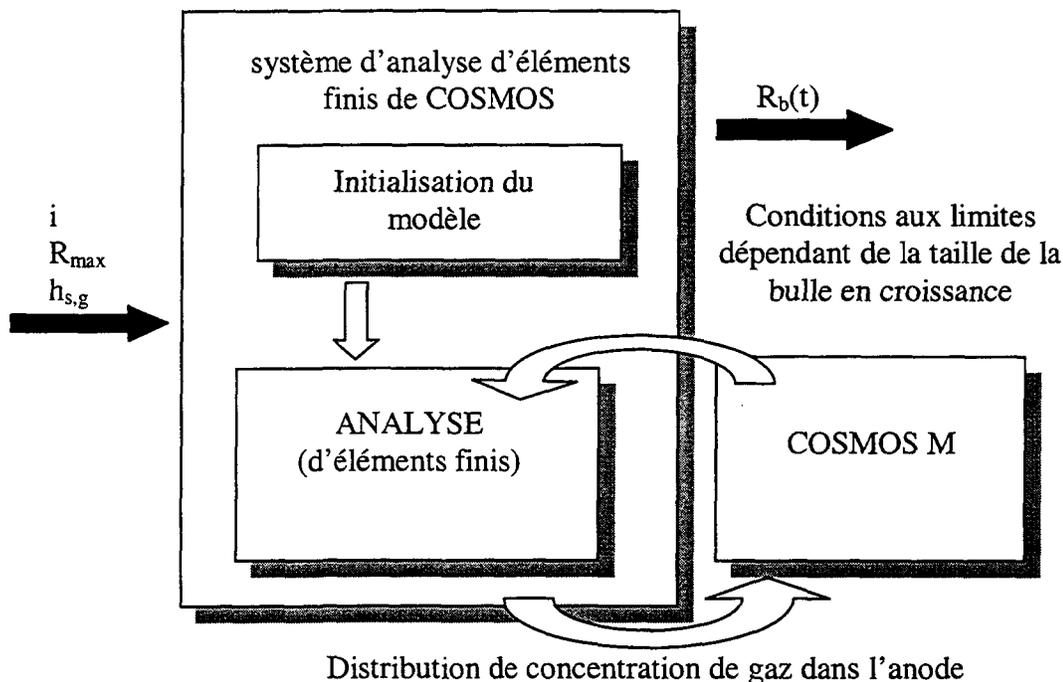


Figure E.1 - Le schéma du système de calcul de la diffusion de gaz anodique dans le bloc de carbone

Ce système est constitué de deux parties distinctes. La partie principale de ANALYSE définit et initialise le problème et elle exécute les calculs d'éléments finis. Le module COSMOS M est une langage de programmation, qui permet – parmi d'autres – de faire des calculs complexes et de changer les conditions aux limites des calculs. Les deux modules sont couplés d'une telle façon qu'ils forment ensemble une boucle fermée.

Module d'initialisation du problème

Ce module définit la forme du bloc de solide dans lequel la diffusion de gaz sera calculée et il le divise en éléments finis (maillage). Il définit également les propriétés physiques du système, les conditions initiales et les conditions frontières. Finalement il appelle le module de calcul d'éléments finis.

Module de calcul numérique d'éléments finis (ANALYSE)

Ce module détermine la distribution de la concentration de gaz dans le bloc de l'anode. Vu que la croissance d'une bulle est un phénomène dynamique, l'exécution de l'ANALYSE est répétée plusieurs fois avec des conditions différentes aux limites et frontières. Après chaque exécution, ce module appelle le module COSMOS M, et il lui transmet la distribution actuelle de la concentration de gaz, le long de la surface anodique. Le module COSMOS M détermine des nouvelles conditions frontières sur les éléments de maillage, situés sur la surface inférieure de l'anode. Il appelle ensuite de nouveau le module de l'ANALYSE pour une exécution supplémentaire.

Module de COSMOS M

Le schéma du module COSMOS M est présenté par la figure E.2.

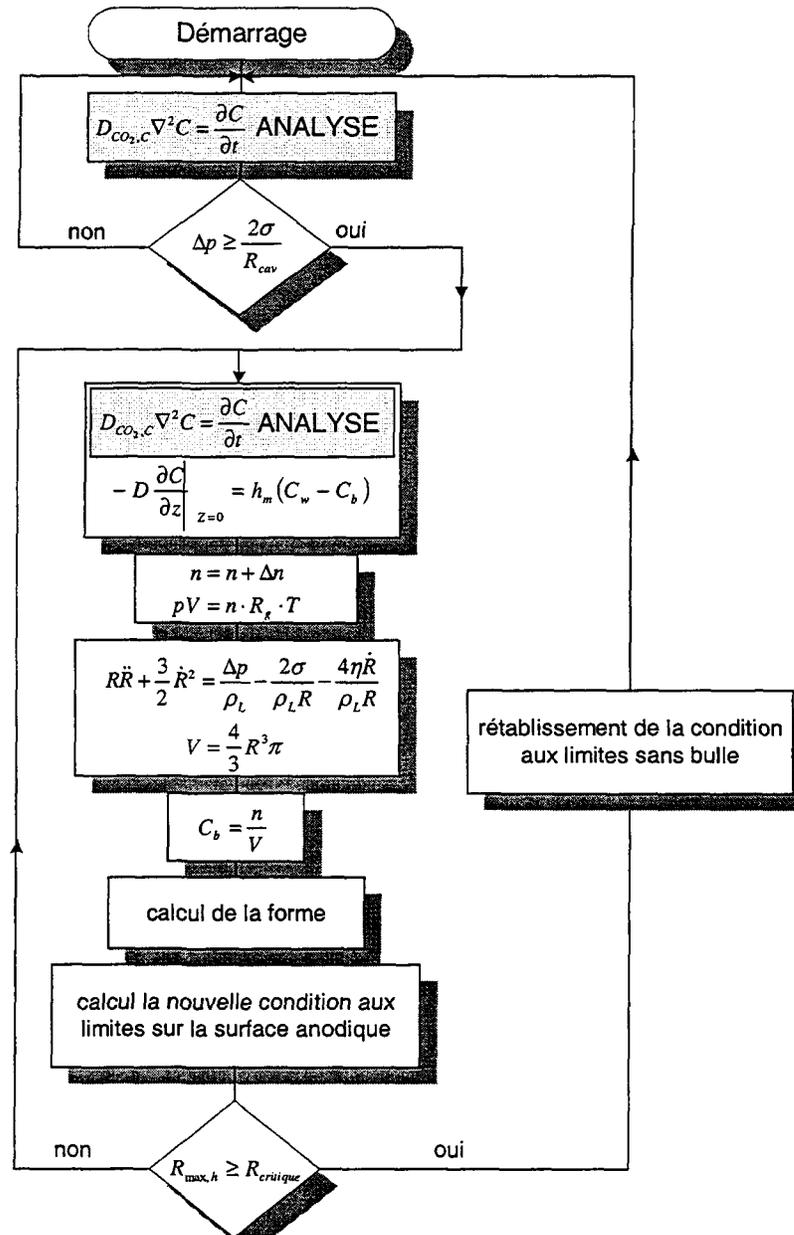


Figure E.2 - Schéma du module COSMOS M

Ce dernier module divise en deux parties en forme de boucle. La première est utilisée dans le cas de l'absence de bulles, l'autre est utilisée lors de la croissance d'une bulle donnée.

Boucle de calcul sans la présence d'une bulle

Cette partie vérifie, si la pression au centre de formation dépasse la valeur nécessaire pour l'apparition d'une germe de bulle. Si la réponse est non, elle appelle le module d'ANALYSE. Si la réponse est oui, le programme entre dans la boucle de calcul de la croissance d'une bulle individuelle.

Boucle de calcul de la croissance d'une bulle individuelle

Les éléments superficiels du maillage, qui sont couverts par la bulle, contribuent au transfert de gaz vers la phase gazeuse. La quantité de gaz, qui entre dans la bulle durant un pas de temps (t_{pas}) à travers la face externe (A_i) d'un tel élément, est estimée par la formule suivante :

$$dn_i = J_m \cdot t_{pas} \cdot A_i = h_{s,g} \cdot (C_b - C_w) \cdot t_{pas} \cdot A_i \quad (E.1)$$

La concentration molaire de gaz à un élément donné de la surface anodique (C_w) est la valeur moyenne des concentrations calculées par le module ANALYSE dans les nœuds de l'élément. La concentration molaire de gaz dans la bulle (C_b) est déterminé durant l'exécution préalable de module COSMOS M. La contribution de chacun des éléments participant au transfert de gaz vers la bulle est sommé et ainsi on peut déterminer le nombre total de moles de gaz dans la bulle :

$$dn_i \Leftarrow dn_i + \sum_{i=1}^{ERRC} dn_i \quad (E.2)$$

ERRC indique le nombre des éléments du maillage qui sont couverts par la bulle. Lorsqu'un élément est partiellement couvert, il participe à la génération de gaz ainsi qu'à son transfert vers la bulle. Par contre, cette participation est proportionnelle à la fraction libre (génération) et couverte (transfert) de la surface de l'élément.

La valeur du produit du volume (V) et de la pression (p) de la bulle dans ce cas peut être facilement déterminé en utilisant le loi du gaz parfait. P et ainsi Δp peuvent être estimé par l'équation de Rayleigh. Vu que cette dernière assume une bulle sphérique, V peut être estimé par la formule du volume d'une sphère. Le produit de p et de V donne une polynôme de sixième ordre pour le rayon de la bulle. Puisque la valeur de ce polynôme augmente avec le rayon d'une façon monotone, on peut chercher sa racine pour une valeur donnée du produit pV par la dichotomie. La vitesse (\dot{R}) et l'accélération (\ddot{R}) de la croissance de la bulle au moment t sont approchées la façon suivantes :

$$\dot{R} = \frac{R_t - R_{t-1}}{t_{pas}} \quad \text{et} \quad \ddot{R} = \frac{R_t - 2R_{t-1} + R_{t-2}}{t_{pas}^2} \quad (E.3)$$

Évidemment pour les deux premiers cycles de calcul après l'apparition d'une bulle, \dot{R} et \ddot{R} sont négligés et le pas de temps choisi est très petit.

Après la détermination du volume, les tailles caractéristiques de la bulle sont recalculées en considérant la forme d'une bulle sessile en équilibre [76]. Dès qu'on connaît la nouvelle valeur du rayon de contact, les conditions frontières sur la surface anodique sont recalculées. La densité de courant et ainsi le taux de génération de gaz augmente dans la

section, qui est en contact avec le bain. Alors les nouvelles valeurs du nombre des éléments couverts (*ERRC*) et de la concentration molaire de gaz dans la bulle sont déterminées pour une exécution suivante du module ANALYSE. Le cycle de croissance se répète jusqu'à ce que la taille de la bulle atteigne la valeur critique de détachement. Dans ce cas, le programme retourne à la première boucle, ou la bulle n'est pas présente sur la surface solide.

APPENDICE F

VOLUME D'UN DISQUE ARRONDI

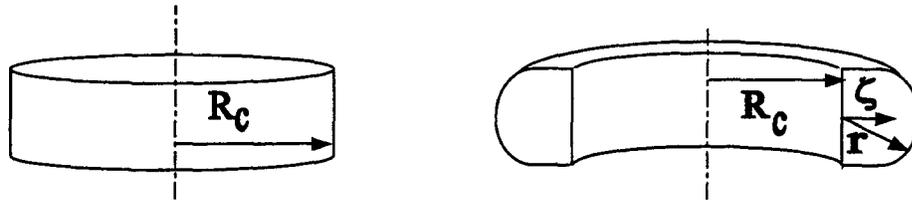


Figure F.1 – Division d'un disque arrondi en deux parties

Pour déterminer le volume d'un disque arrondi, il faut le diviser en deux parties distinctes : un cylindre interne et une partie externe (figure F.1). Le volume élémentaire de la partie externe peut être calculé de la façon suivante :

$$f(\zeta) = dV = 4\pi \cdot (R_c + \zeta) \cdot \sqrt{r^2 - \zeta^2} d\zeta \quad (\text{F.1})$$

Le volume total de la partie externe est obtenu si on prend l'intégrale de la formule F.1 :

$$V_e = \left[2\pi \cdot R_c \cdot \zeta \cdot \sqrt{r^2 - \zeta^2} - \frac{4}{3} \pi \cdot (r^2 - \zeta^2)^{\frac{3}{2}} + 2\pi \cdot R_c \cdot r^2 \cdot \arctan\left(\frac{\zeta}{\sqrt{r^2 - \zeta^2}}\right) \right]_0^R \quad (\text{F.2})$$

$$V_e = 2\pi \cdot R_c \cdot r^2 + \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 = 2\pi \cdot r^2 \cdot \left(R_c + \frac{2}{3} r \right) \quad (\text{F.3})$$

Si on remplace le rayon avec la hauteur du disque arrondi ($r = h/2$) :

$$V_e = \frac{\pi \cdot h^3}{2} \cdot \left(R_c + \frac{h}{3} \right) \quad (\text{F.4})$$

On ajoute le volume du disque intérieur $V_c = R_c^2 \cdot h \cdot \pi$ (figure F.1) :

$$V_T = h \cdot \pi \cdot R_c^2 + \frac{\pi \cdot h^2 \cdot R_c}{2} + \frac{\pi \cdot h^3}{6} \quad (\text{F.5})$$

On remplace le rayon par la hauteur du disque arrondi ($R_c = R_l - \frac{h}{2}$)

$$V_T = h \cdot \pi \cdot \left(R_l - \frac{h}{2}\right)^2 + \frac{\pi \cdot h^2}{2} \cdot \left(R_l - \frac{h}{2}\right) + \frac{\pi \cdot h^3}{6} \quad (\text{F.6})$$

Finalement on obtient :

$$V_T = h \cdot \pi \cdot \left(R_l^2 - \frac{h \cdot R_l}{2} + \frac{h^2}{6}\right) \quad (\text{F.7})$$

APPENDICE G

MODULE DE CALCUL DE RÉFRACTION DE LA LUMIÈRE PAR UNE BULLE

Pour comprendre la raison de la distorsion des images des bulles, on a développé un module de calcul en Fortran 90. Ce module détermine le trajet d'un ensemble des rayons de lumière, qui illuminent une bulle quelconque et qui les présente ensuite d'une façon graphique. La distribution calculée de l'intensité de la lumière sur un plan d'observation à n'importe quelle distance de l'axe symétrie de la bulle peut être présentée dans les diagrammes d'Excel.

Le programme principal de calcul se compose d'une boucle imbriquée : la boucle intérieure détermine le trajet d'un rayon donné, la boucle extérieure permet de parcourir l'ensemble des rayons. Un rayon incident est initialisé (détermination de la position du cheminement initial du rayon), chaque fois avant d'entrer dans la boucle intérieure. Les rayons incidents sont tous parallèles et on garde une distance constante entre eux. La boucle intérieure contient trois différentes procédures :

- calcul de l'intersection entre la bulle et le rayon,
- calcul de la pente du rayon suivant (réfléchi ou réfracté), vérification si le rayon atteint la surface de l'anode avant le plan de détection,
- enregistrement des coordonnées des extrémités et la pente des cheminement subséquents de chaque rayon

Des calculs ont été effectués dans un système de coordonnées cartésien, avec une origine au centre de l'ellipse. La direction positive dans le système de coordonnées est de gauche à droite et de haut en bas.

Procédure de calcul de la pente du tronçon suivant du rayon

Le principe de calcul de la pente de la normale à la surface de la bulle et de l'angle entre cette normale et le rayon de lumière réfracté ou réfléchi (α_2 , "diffinouv" dans le programme) a été montré au chapitre 3. La pente de ce rayon (finouv) peut être calculée comme suit :

$$\text{finouv} = \text{fip} + \text{diffinouv} \text{ où } \text{finouv} = \text{fip} - \text{diffinouv} \quad (\alpha_2 < \alpha_{\text{crit}}) \quad (\text{G.1})$$

$$\text{finouv} = \pi + \text{fip} + \text{diffi} \text{ où } \text{finouv} = \pi + \text{fip} - \text{diffi} \quad (\alpha_2 > \alpha_{\text{crit}}) \quad (\text{G.2})$$

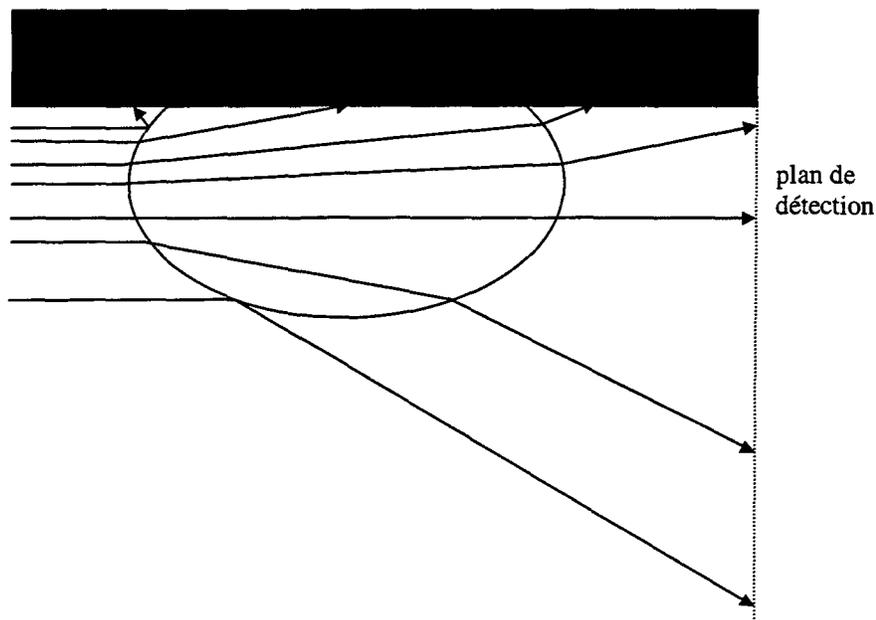


Figure G.1 – Cas possible des trajets des rayons de lumière; le plan d'observation est au-delà de la bulle

On utilise l'équation G1 ou G2, dépendant, si la pente du rayon incident (α_1 , "fi" dans le programme) est plus petite ou plus grande que la pente de la normale. "diffi" est l'angle entre le rayon incident et le normale. Le reste de cette procédure examine, si le rayon est absorbé par la surface du bloque de l'anode ou le plan de détection.

Procédure de calcul de la distribution de la lumière sur le plan de détection

Les coordonnées du bout de i^{em} rayon (intersection avec la surface solide ou avec le plan de détection) sont enregistrées dans le tableau (ylast[i,1], ylast[i,2]) (figure G.2). L'initialisation de la valeur des éléments de ce tableau dépend du fait si le plan de détection se trouve à l'intérieur ou derrière la bulle.

Plan de détection au-delà de la bulle

Les rayons réfléchis par la bulle, et ceux qui sont absorbés par la surface solide à l'intérieur de la bulle changent leur direction seulement une seule fois. Par conséquent, leurs cheminements sont déterminés par trois points. Les autres rayons traversent la bulle et ils changent leur direction deux fois (en entrant et en sortant de la bulle). Ainsi un quatrième point est nécessaire pour déterminer leur trajet. (diagramme G.1). Les coordonnées de tous ces points sont calculées et enregistrées dans un tableau par le module.

Plan de détection dans la bulle

Cette fois, l'initialisation de la valeur des éléments du tableau "ylast" est différente seulement dans le cas des rayons, qui traversent la bulle et qui sont en suite incidents sur le

plan de détection. Si l'absorption a lieu en-dehors de la bulle (cas I et III dans le diagramme G.2), la lumière se constitue en 3 tronçons, autrement seulement en 2 tronçons (cas II dans le diagramme G.2).

Après avoir initialisé la valeur des éléments du tableau "ylast", il y a une boucle, qui nous permet de parcourir l'ensemble des intervalles élémentaires du plan de détection, pour déterminer l'intensité de la lumière incidente sur chacun d'eux et l'enregistrer dans le tableau "lie[i,j]". i est l'indice de l'intervalle, la valeur de j nous montre s'il s'agit de la position de l'intervalle ou la valeur de l'intensité de la lumière dans cet élément.

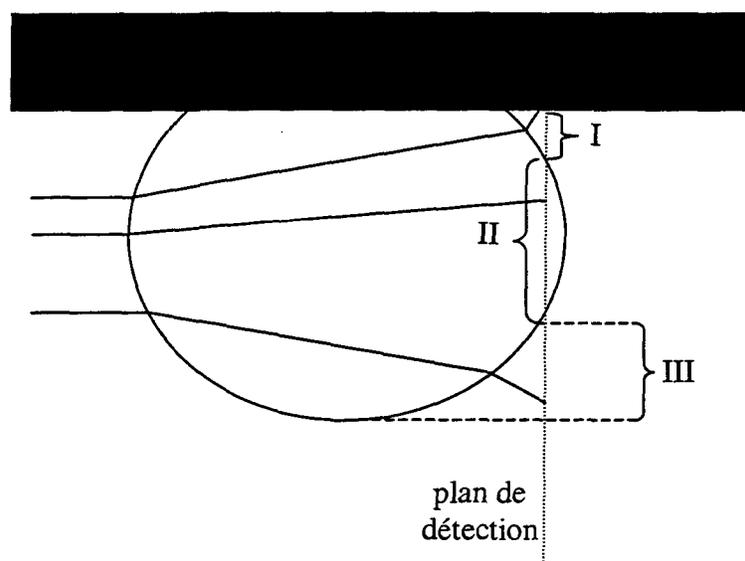


Figure G.2 – Cas possible des trajets des rayons de lumière, plan de l'observation coupe la bulle

Si un intervalle déterminé par l'intersection de deux rayons consécutifs avec le plan de détection ($y_{last(i,2)}$, $y_{last(i+1,2)}$) couvre partiellement (a, b) ou complètement (c, d) un intervalle élémentaire du plan de détection, le programme effectue des calculs suivants :

- a. $lie(j,2) = lie(j,2) + il * h_{pas} * \text{abs}(y_{last(i,2)} - h)$ ou
- $lie(j,2) = lie(j,2) + il * h_{pas} * \text{abs}(y_{last(i+1,2)} - h)$

$$\begin{aligned}
 \text{b.} \quad & \text{lie}(i,2) = \text{lie}(i,2) + i_l * \text{hpas} * \text{abs}(\text{hs} - \text{y}_{\text{last}}(i,2)) \\
 & \text{lie}(i,2) = \text{lie}(i,2) + i_l * \text{hpas} * \text{abs}(\text{hs} - \text{y}_{\text{last}}(i+1,2)) \\
 \text{c., d.} \quad & \text{lie}(j,2) = \text{lie}(j,2) + i_l * \text{hpas} * \text{hpas}_2 / \text{abs}(\text{y}_{\text{last}}(i,2) - \text{y}_{\text{last}}(i+1,2)) \quad (\text{G.3})
 \end{aligned}$$

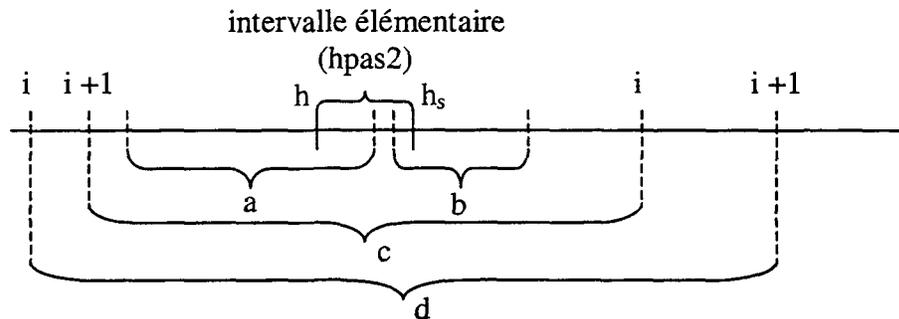


Figure G.3 – Calcul de la distribution de l'intensité de la lumière sur le plan d'observation lors de l'analyse de la relation entre les intervalles élémentaires du plan et la distance entre les rayons voisins

h , and h_s sont des extrémités de l'intervalle du plan de détection et hpas_2 est sa longueur, hpas et la distance ente les rayons initiaux. Dépendant de sa position, un rayon peut être plus haut ou plus bas que le rayon suivant. Dans le module du calcul, tous les deux cas sont considérés (figure G.3). Lorsqu'on considère que les rayons réfractés ou réfléchis se propagent en trois dimensions, le deuxième terme du membre de droite des expressions G.3.a-d sont multipliées par le terme suivant :

$$\text{abs}(\text{y}_{\text{last}}(i,2) + \text{y}_{\text{last}}(i+1,2)) * \text{abs}(\text{eqconst}(i,1,2) + \text{eqconst}(i+1,1,2)) \quad (\text{G.4})$$

"eqconst" est le tableau, qui enregistre des coordonnées des extrémités et la pente de chaque intervalle de chaque rayon de lumière. Dans la parenthèse du tableau, le premier indice indique le numéro du rayon, le deuxième montre le numéro du tronçon de ce rayon. La valeur du troisième indice montre s'il s'agit des coordonnées d'une extrémité du tronçon donné (1,2) ou sa pente (3).

APPENDICE H

MODÈLE MATHÉMATIQUE DE L'ÉVOLUTION D'UNE BULLE
INDIVIDUELLE À UNE PRESSION CONSTANTE

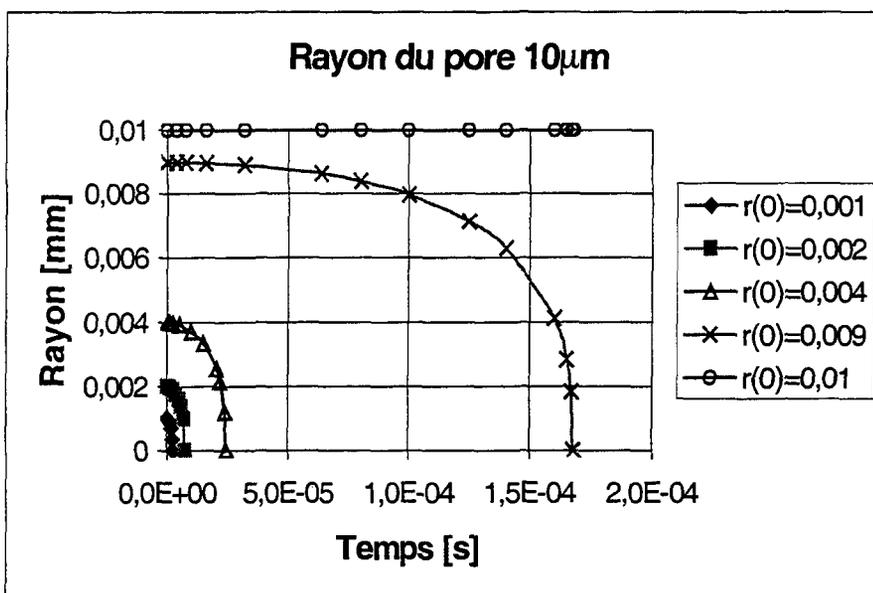


Figure H.1 – Courbes d'affaissement d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 10 μ m

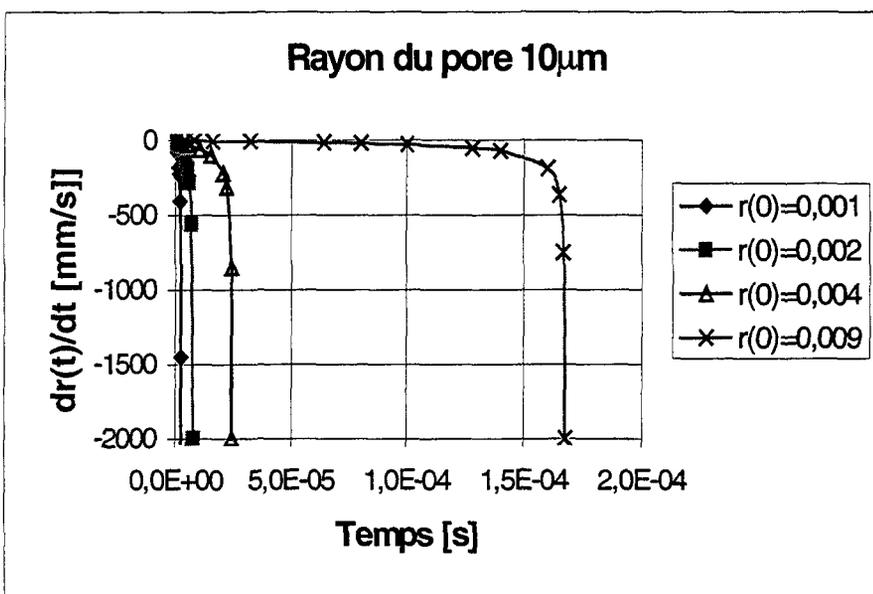


Figure H.2 – Courbes de taux d'affaissement d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 10 μ m

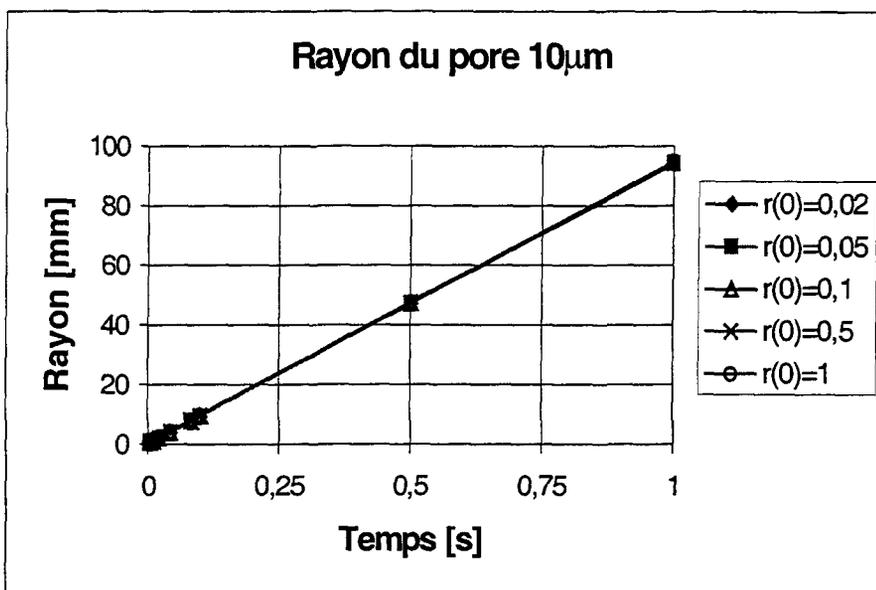


Figure H.3 – Courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 10 μ m

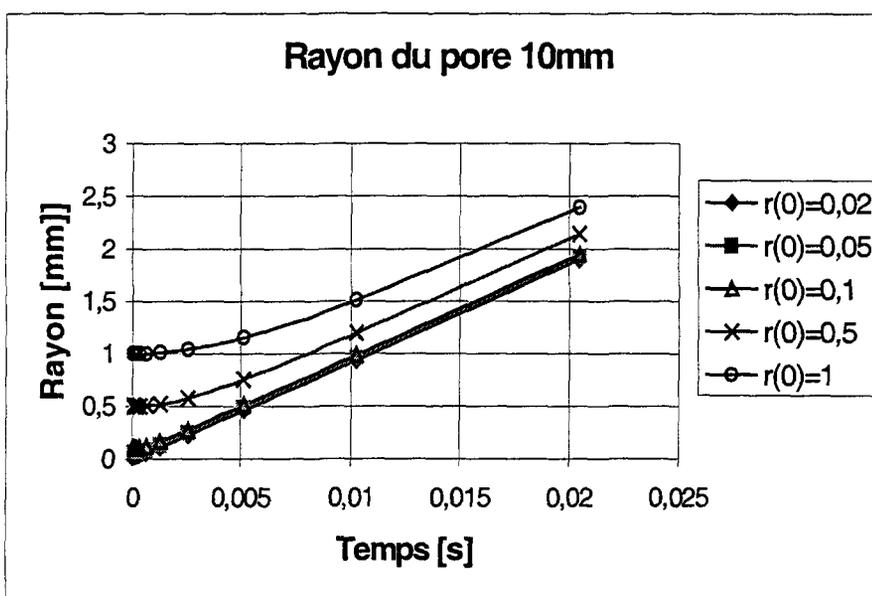


Figure H.4 – Tronçon initial des courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 10 μ m

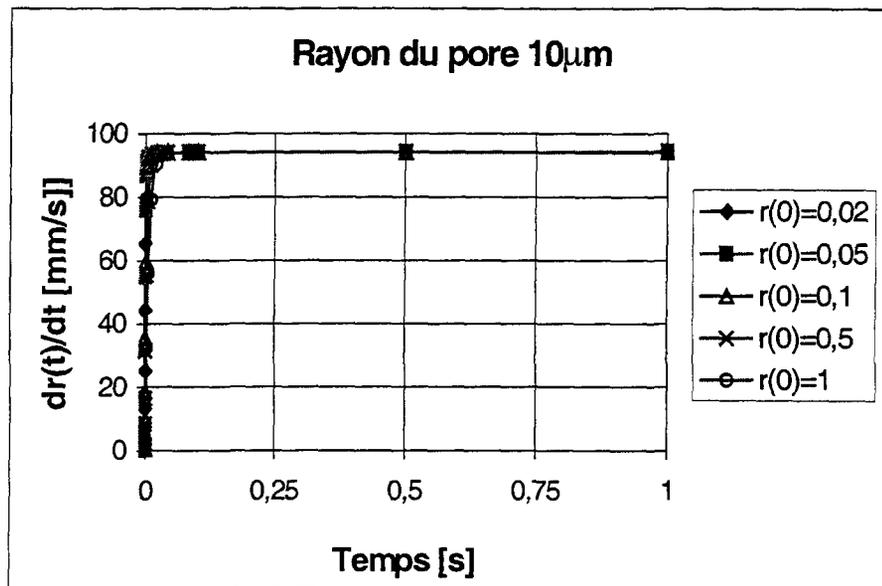


Figure H.5 – Courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 10 μ m

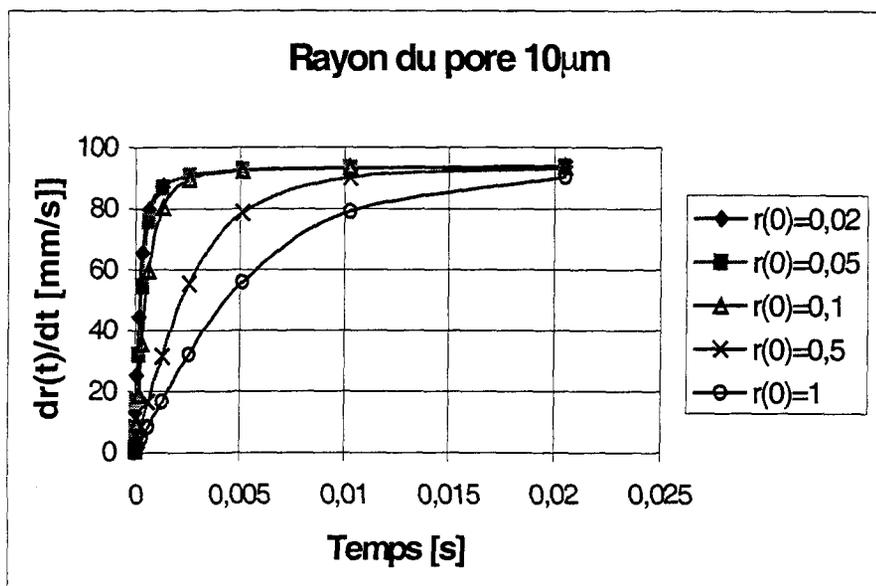


Figure H.6 – Tronçon initial des courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 10 μ m

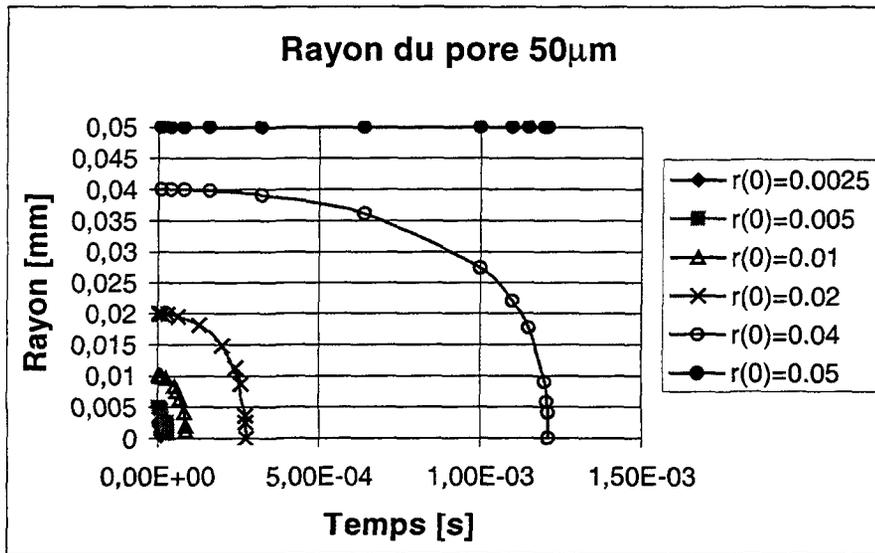


Figure H.7 – Courbes de collapse d’une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 50µm

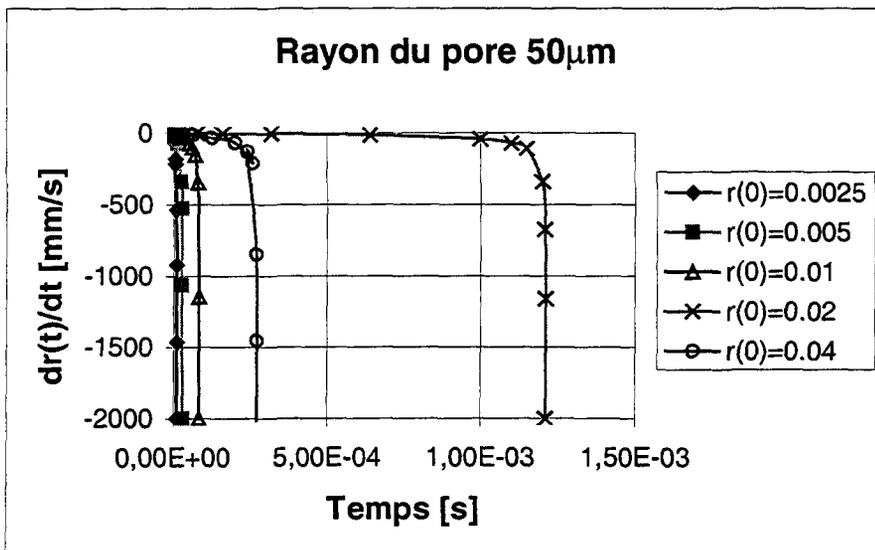


Figure H.8 – Courbes de taux de collapse d’une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 50µm

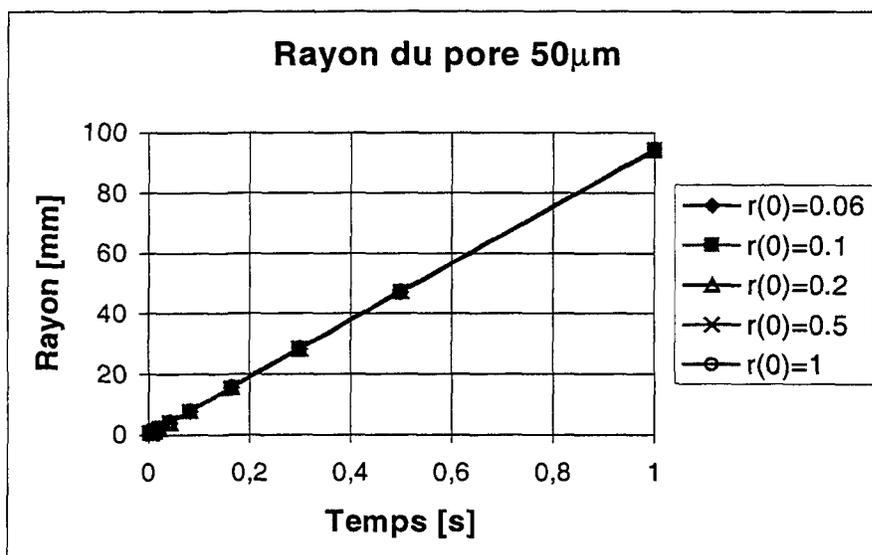


Figure H.9 – Courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 50µm

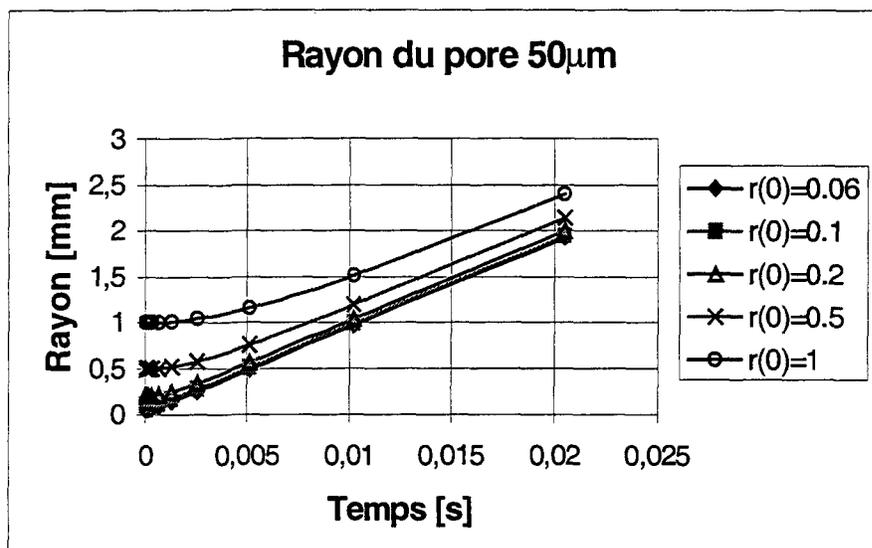


Figure H.10 – Tronçon initial des courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 50µm

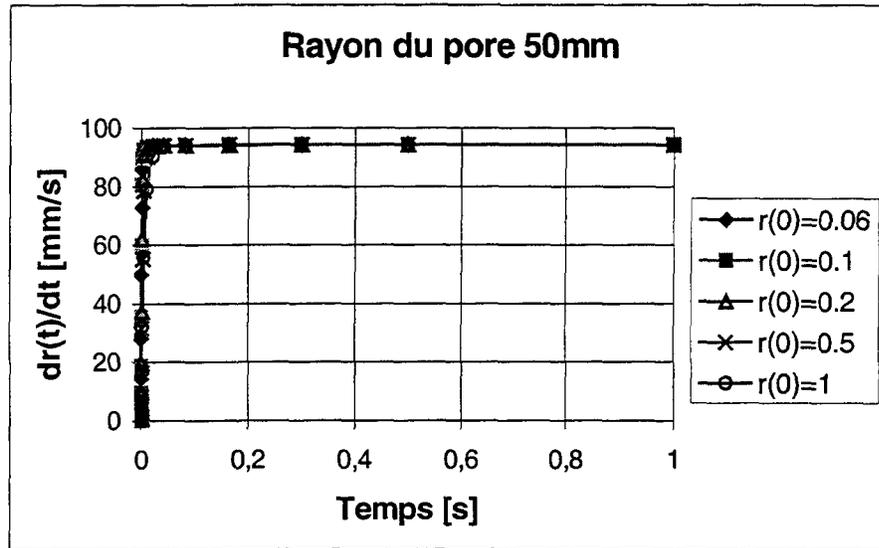


Figure H.11 – Courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est $50\mu\text{m}$

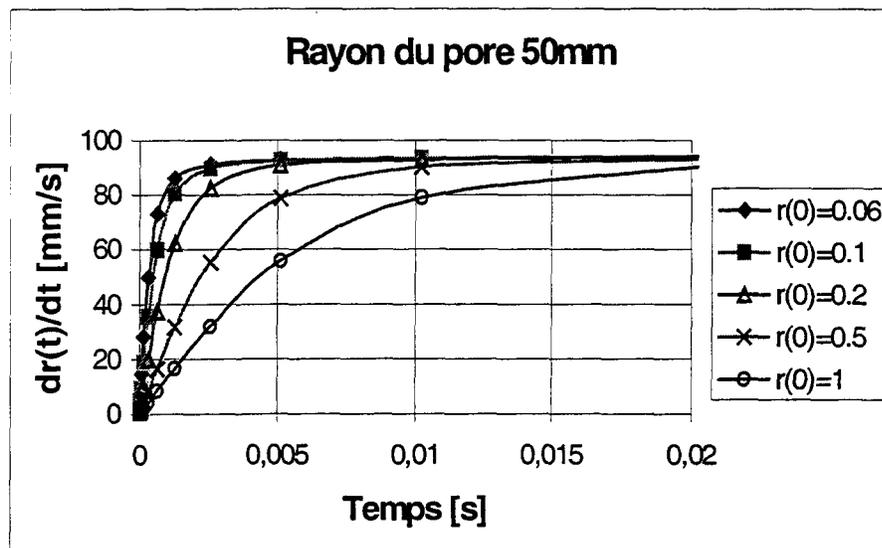


Figure H.12 – Tronçon initial des courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est $50\mu\text{m}$

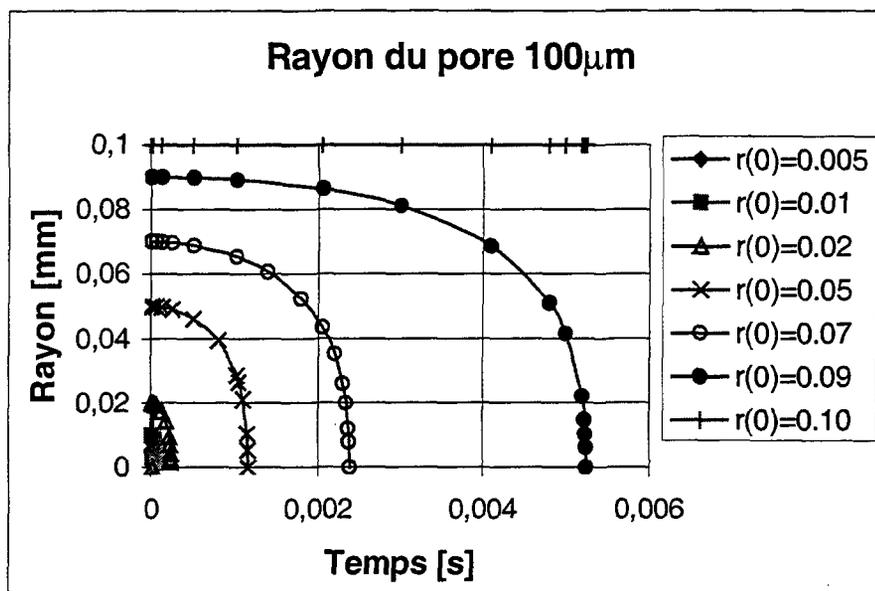


Figure H.13 – Courbes de collapse d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 100µm

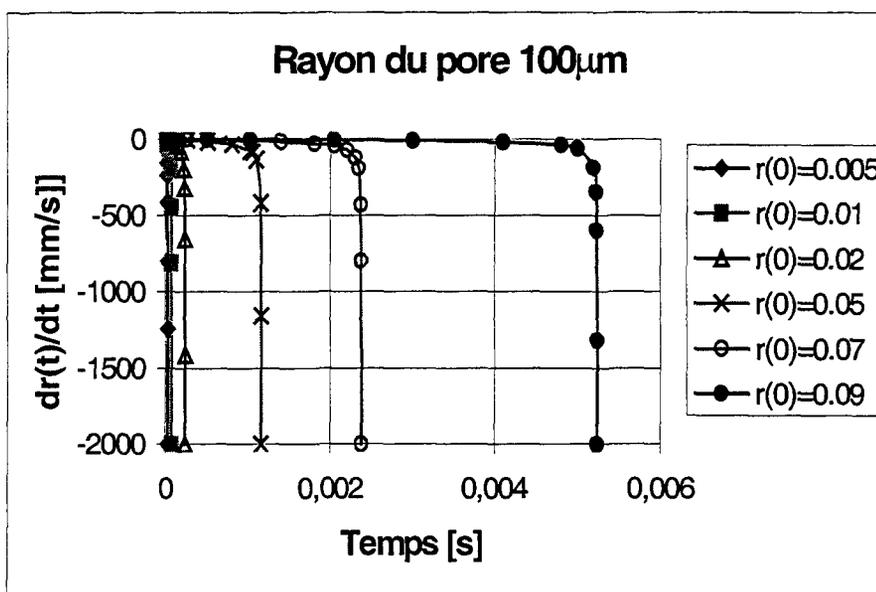


Figure H.14 – Courbes de taux de collapse d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 100µm

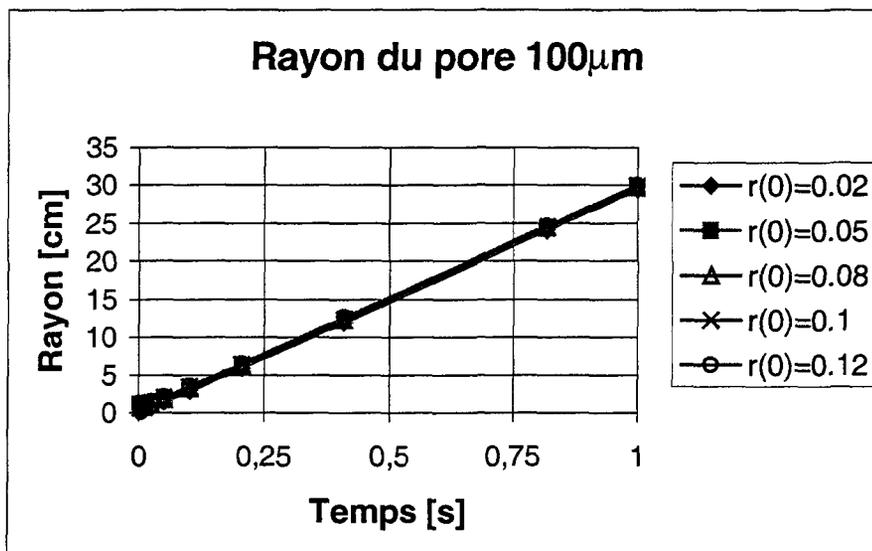


Figure H.15 – Courbes de croissance d’une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 100µm

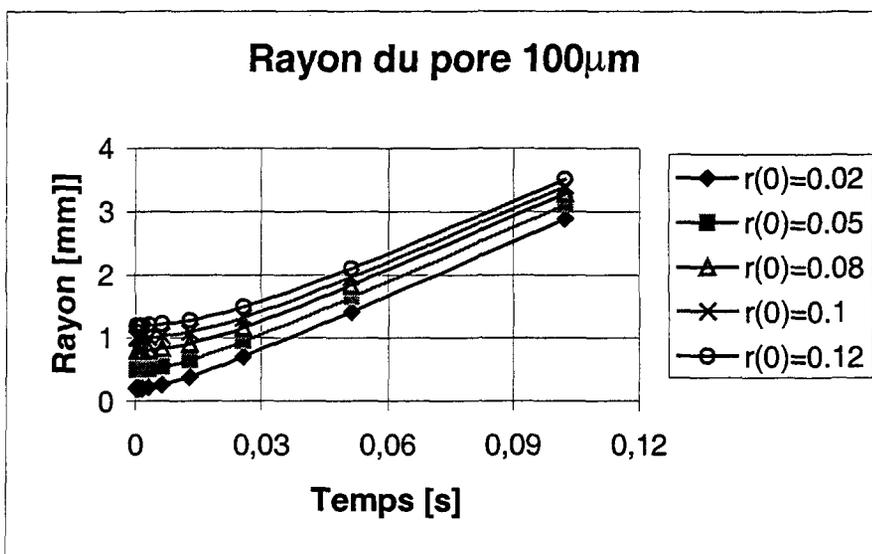


Figure H.16 – Tronçon initial des courbes de croissance d’une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 100µm

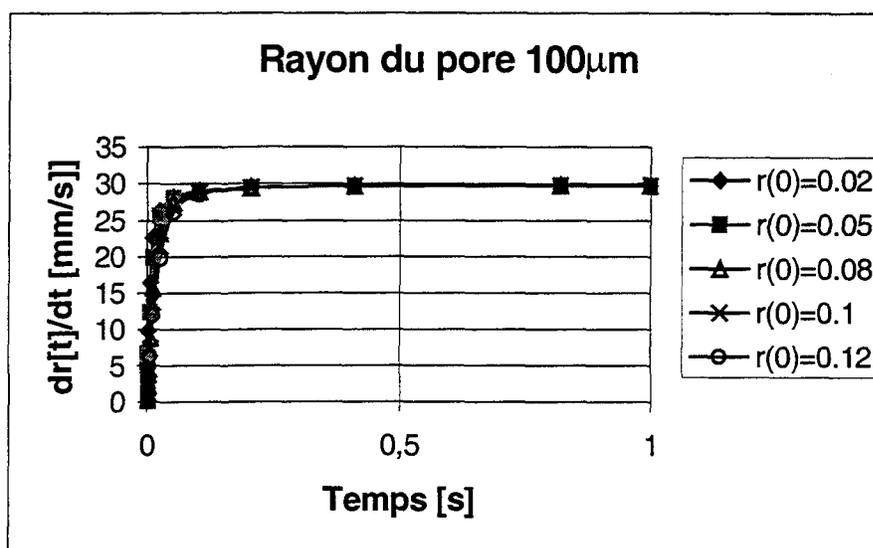


Figure H.17 – Courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 100µm

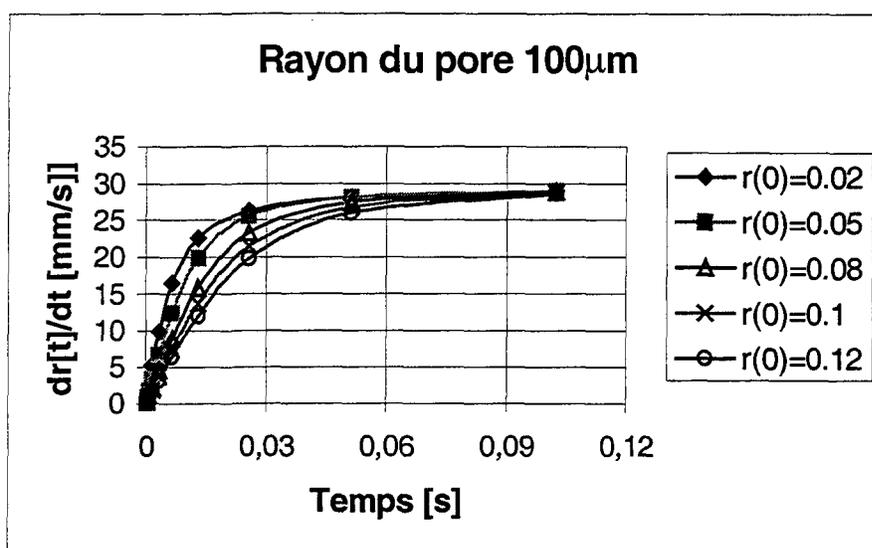


Figure H.18 – Tronçon initial des courbes de croissance d'une bulle dans le cas de différents rayons initiaux, rayon du pore est 100µm

APPENDICE I

**DISTRIBUTION ESTIMÉE DE LA CONCENTRATION DANS
L'ANODE DURANT LA PÉRIODE DE LA CROISSANCE D'UNE
BULLE INDIVIDUELLE**

Conditions de l'exemple présenté :

Densité de courant : 0.8 Acm^{-2}

Taille du rayon maximal de la bulle : 3mm

Durée d'une période de croissance : 0.3sec

Coefficient de transfert de masse entre l'anode et la bulle : 100 m/s

THERMAL Step=790

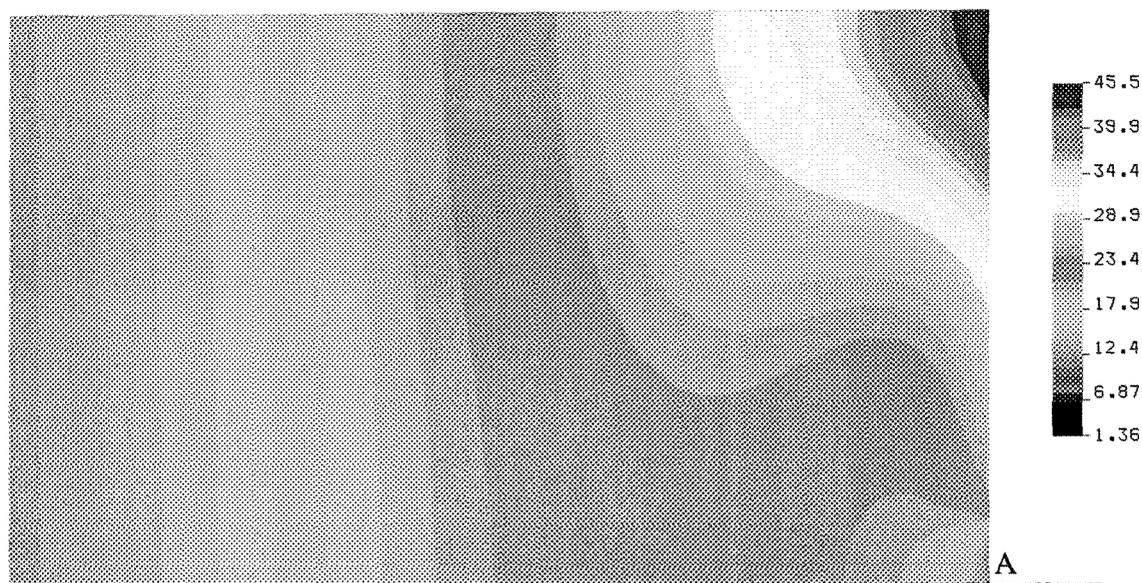


Figure I.1 – Distribution calculée de la concentration molaire de gaz dans l'anode au moment de l'apparition d'une bulle (0sec)

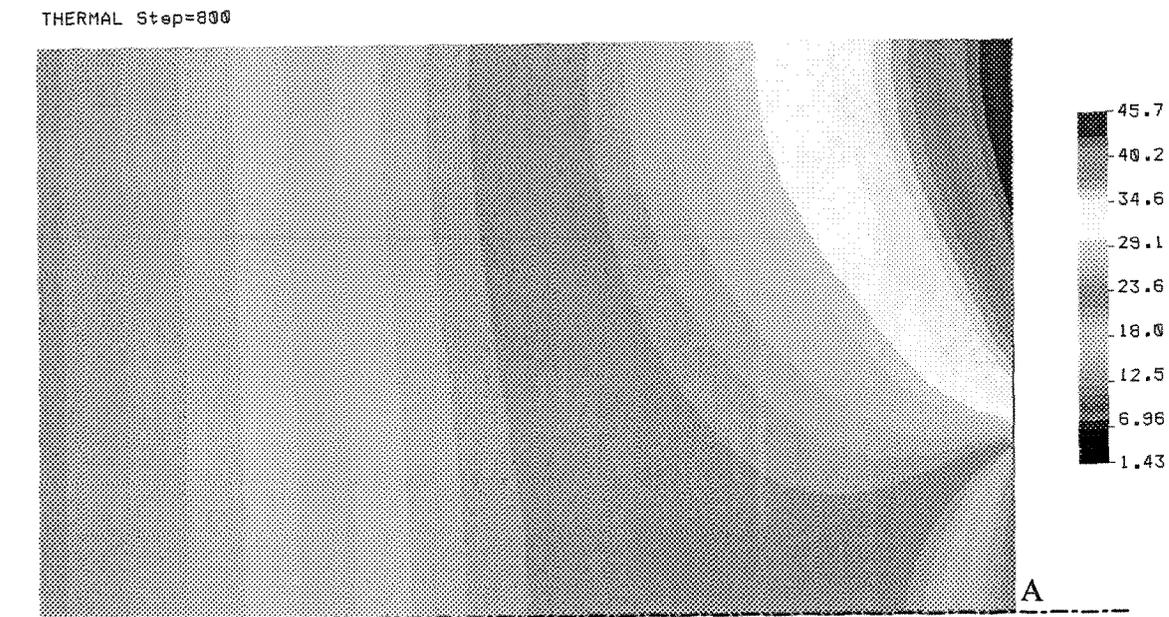


Figure I.2 – Distribution calculée de la concentration molaire de gaz dans l'anode au début du période de croissance d'une bulle (0.01 sec)



Figure I.3 – Distribution calculée de la concentration molaire de gaz dans l'anode durant la période de croissance d'une bulle (0.2 sec)

THERMAL Step=823



Figure I.2 – Distribution calculée de la concentration molaire de gaz dans l'anode au moment de détachement d'une bulle (0.03 sec)

THERMAL Step=828

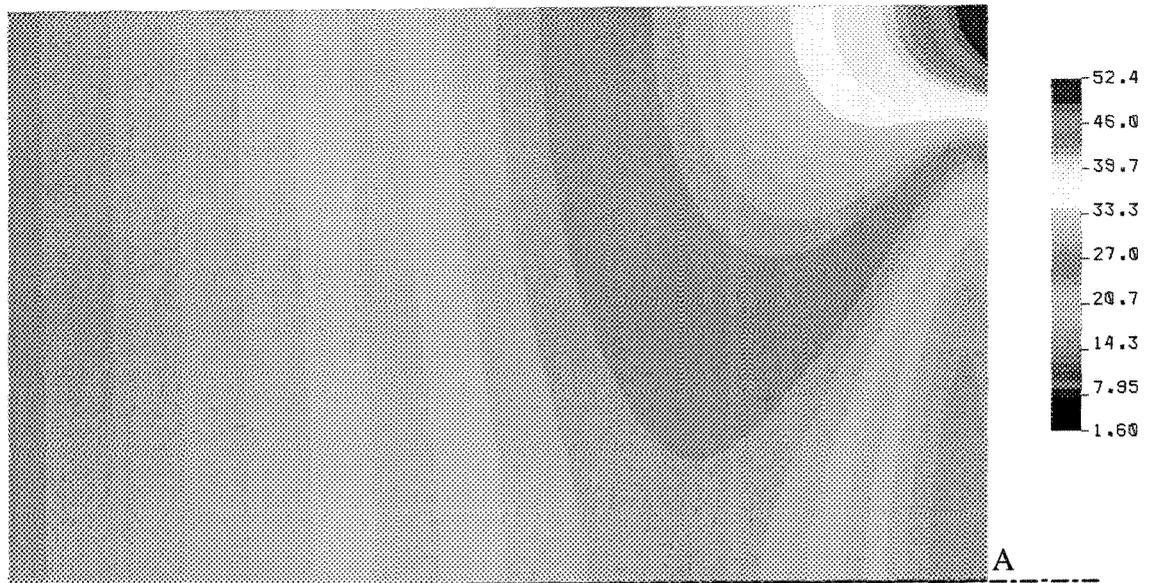


Figure I.3 – Distribution calculée de la concentration molaire de gaz dans l'anode durant la période d'attente (0.31 sec)

Des images représentent un coup de la distribution calculée de la concentration molaire de gaz dans l'anode aux différents moments de la période de croissance. La ligne pointillée indique l'axe de symétrie du volume élémentaire cylindrique considéré. Point "A" indique le centre du site de formation.