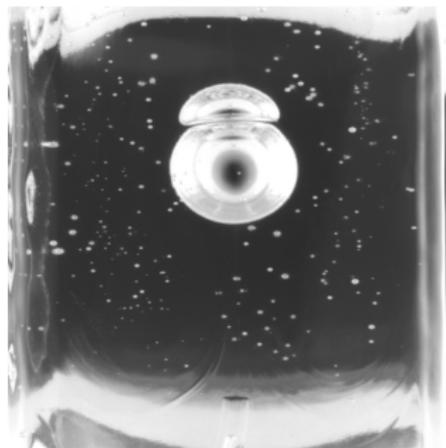


Oxydo-réduction et affinage dans les procédés d'élaboration des verres



F. Pigeonneau

Surface du Verre et Interfaces, UMR 125
CNRS/Saint-Gobain, Aubervilliers, France




SAINT-GOBAIN

Élaboration du verre « in vitro »

- Élaboration du verre dans un creuset en silice transparente (Départ. EV/SGR)

Fusion en creuset silice

Élaboration du verre « in vitro »

- Élaboration du verre dans un creuset en silice transparente (Départ. EV/SGR)

Fusion en creuset silice

- **Réactions chimiques ;**
- **Milieu multiphasique : 3 phases ;**
- **Transferts de masse et de quantité de mouvement.**

Plan de la présentation

1. Oxydo-réduction des verres

2. Affinage



3. Redox/affinage

Remerciement

Élaboration des verres et quelques ordres de grandeur

« Fusion »



- 200 kg de CO₂/tonne de verre :
 - 25 Nm³ de CO₂/m³ de verre, soit **140 m³ de CO₂/m³ de verre à T = 1400°C.**
- La faible solubilité du CO₂ ⇒ formation de bulles : **10⁸ bulles/m³.**

Élaboration des verres et quelques ordres de grandeur

« Affinage »

- Selon le Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales :

Étymol. et Hist. - 1. 1390 technol., « action d'affiner; opération par laquelle on rend une matière pure, en la dégagant des éléments étrangers »

Élaboration des verres et quelques ordres de grandeur

« Affinage »

- En fusion creuset (système fermé), on sait depuis Bastick[Bas56] que

$$N(t) = N_0 e^{-\alpha t}, \quad (2)$$

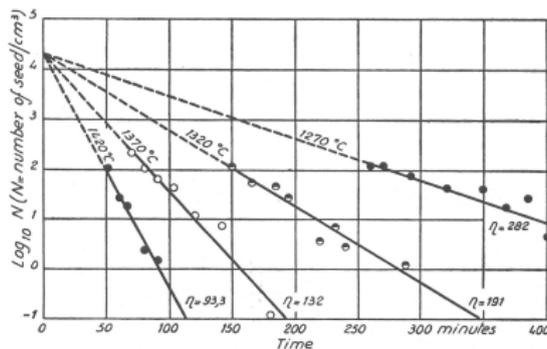


Figure 1 : Évolution du nombre de bulles en fonction du temps selon Bastick[Bas56].

Élaboration des verres et quelques ordres de grandeur

« Affinage »

- Pour un réacteur fermé, on définit le **degré de conversion** :

$$X_{RF}(t) = 1 - \frac{N(t)}{N_0} = 1 - e^{-\alpha t}. \quad (3)$$

- Pour un réacteur ouvert, le processus se fait le long des trajectoires des particules fluides :

- X_{RO} est une intégrale pondérée par la distribution des temps de séjour $E(t)$ [Vil93] :

$$\begin{aligned} X_{RO} &= \int_0^{\infty} X_{RF}(t)E(t)dt, \\ &= 1 - G(\alpha). \end{aligned} \quad (4)$$

- $G(\alpha)$ la transformation de Laplace de $E(t)$.

Élaboration des verres et quelques ordres de grandeur

« Affinage »

- Verre plat : moins 1 bulle de 200 $\mu\text{m}/20 \text{ m}^2$
 - $\Rightarrow 10 \text{ bulles}/\text{m}^3, 1 - X(\alpha) = 10^{-7}$.
- Verre bouteille : moins 1 bulle/bouteille
 - $\Rightarrow 10^4 \text{ bulles}/\text{m}^3, 1 - X(\alpha) = 10^{-4}$.
- D'après Bastick, à 1350°C:

$$\alpha \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}. \quad (5)$$

Élaboration des verres et quelques ordres de grandeur

« Affinage »

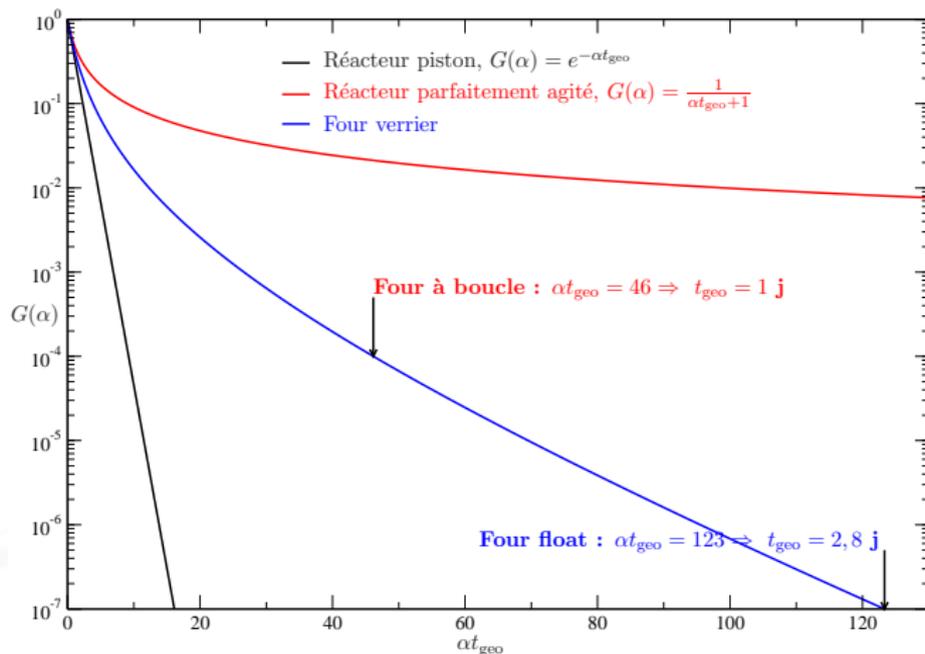


Figure 2 : $G(\alpha) = 1 - X(\alpha)$ en fonction de αt_{geo} pour les réacteurs piston et parfaitement agité et pour les fours verriers.

Élaboration des verres et quelques ordres de grandeur

« Affinage »

- Comment faire pour éliminer les bulles ?

$$V_T = \frac{\rho g a(t)^2}{3\mu(T)}. \quad (6)$$

- Augmenter T ;
- Augmenter a .

- Pour faire grossir les bulles, on ajoute des « affinants » :

- Sulfate : Na_2SO_4 ;
- Couple redox : $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$, $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ ou Sn^{2+}/Sn .

- Avec l'augmentation de T , on favorise l'état réduit \Rightarrow désolubilisation des gaz « affinants » O_2 et SO_2 .

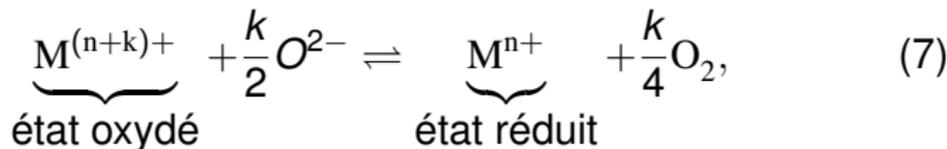
Plan

1. Oxydo-réduction des verres

- 1.1 Réactions d'oxydo-réduction dans les verres
- 1.2 Équilibre thermodynamique avec une atmosphère
- 1.3 Importance du système thermodynamique considéré
- 1.4 Application à la formation de mousse
- 1.5 Synthèse

1. Oxydo-réduction des verres

1.1 Réactions d'oxydo-réduction dans les verres



- La production d'entropie liée à cette réaction [PK99] :

$$d_i S = \frac{\mathcal{A}}{T} d\zeta, \quad (8)$$

- L'affinité chimique de cette réaction [PK99] est :

$$\mathcal{A} = \mu_{M^{(n+k)+}} + \frac{k}{2} \mu_{O^{2-}} - \mu_{M^{n+}} - \frac{k}{4} \mu_{O_2}. \quad (9)$$

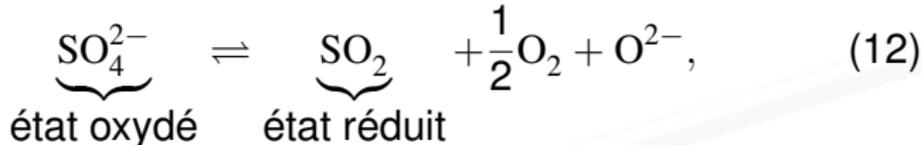
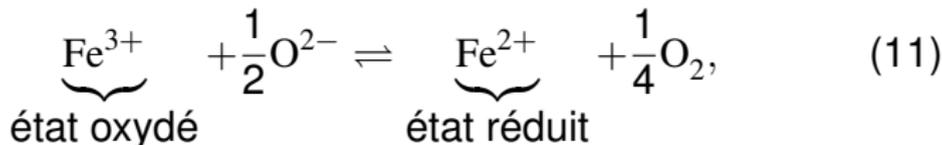
- A l'équilibre thermodynamique, on a : $\mathcal{A} = 0$:

$$K_M = \frac{a_{M^{n+}} a_{O_2}^{k/4}}{a_{M^{(n+k)+}} a_{O^{2-}}^{k/2}}. \quad (10)$$

1. Oxydo-réduction des verres

1.1 Réactions d'oxydo-réduction dans les verres

■ Si on a plusieurs réactions, par exemple cas du Fe et de S :



$$d_i S = \frac{1}{T} (\mathcal{A}_{\text{Fe}} d\zeta_{\text{Fe}} + \mathcal{A}_{\text{S}} d\zeta_{\text{S}}). \quad (13)$$

■ A l'équilibre chimique :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\text{Fe}} = 0, \quad K_{\text{Fe}} &= \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{O}_2}^{1/4}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{O}^{2-}}^{1/2}} \\ \mathcal{A}_{\text{S}} = 0, \quad K_{\text{S}} &= \frac{a_{\text{SO}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}}. \end{aligned} \quad (14)$$

1. Oxydo-réduction des verres

1.1 Réactions d'oxydo-réduction dans les verres

■ En pratique les constantes d'équilibre sont écrites ainsi :

$$K_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} P_{\text{O}_2}^{1/4}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{Fe}} - T\Delta S_{\text{Fe}}}{\mathcal{R}T}} \quad (15)$$

$$K_{\text{S}} = \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{C_{\text{SO}_4^{2-}}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{S}} - T\Delta S_{\text{S}}}{\mathcal{R}T}} \quad (16)$$

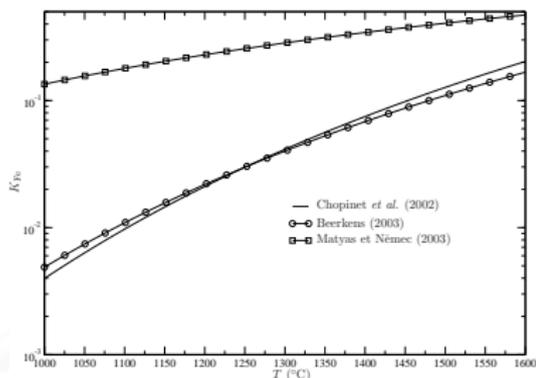


Figure 3 : K_{Fe} vs T selon Beerkens [Bee03], Chopinet *et al.* [CLR02] et Matyas *et al.* [MN03].

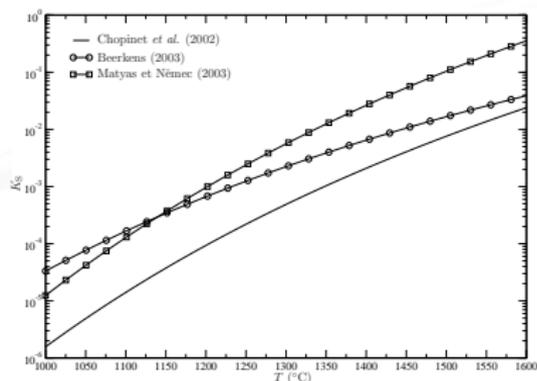


Figure 4 : K_{S} vs T selon Beerkens [Bee03], Chopinet *et al.* [CLR02] et Matyas *et al.* [MN03].

1. Oxydo-réduction des verres

1.2 Équilibre thermodynamique avec une atmosphère

■ La règle des phases de Gibbs impose : $f = C - R - \varphi + 2$

- R équilibres chimiques à satisfaire ;
- C équilibres chimiques à satisfaire entre les phases :

$$\mu_{\text{O}_2}(\text{Verre}) = \mu_{\text{O}_2}(\text{Gaz}) \Rightarrow C_{\text{O}_2} = \underbrace{\mathcal{L}_{\text{O}_2}}_{\text{Constante de Henry}} P_{\text{O}_2}, \quad (17)$$

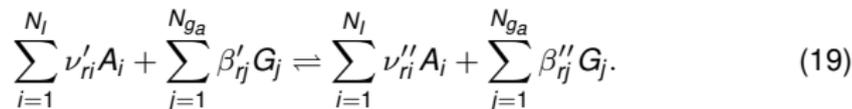
Constante de Henry

$$\mathcal{L}_{\text{O}_2} = A_{\text{O}_2}^{(s)} e^{B_{\text{O}_2}^{(s)}/T}. \quad (18)$$

1. Oxydo-réduction des verres

1.2 Équilibre thermodynamique avec une atmosphère

■ Soit un verre subissant R réactions d'oxydo-réduction :



■ A_i : espèce ionique $i \in [1; N_I]$; G_j : gaz affinant $j \in [1; N_{ga}]$

■ Les affinités chimiques sont écrites sous la formes :

$$\frac{A_r}{\mathcal{R}T} = -\frac{\Delta G_r}{\mathcal{R}T} - \ln \prod_{i=1}^{N_I} C_{A_i}^{\nu'_{ri}} \prod_{j=1}^{N_{ga}} C_{G_j}^{\beta'_{rj}}, \quad (20)$$

$$\nu_{ri} = \nu''_{ri} - \nu'_{ri}, \forall i \in [1; N_I], \beta_{rj} = \beta''_{rj} - \beta'_{rj}, \forall j \in [1; N_{ga}]. \quad (21)$$

■ Les équilibres entre les deux phases sont pour les N_{ga} gaz affnants et les N_{gna} non affnants (l'eau, l'azote, ...) :

$$\alpha_j G_j(g) \rightleftharpoons G_j(f), \forall j \in [1; N_g = N_{ga} + N_{gna}] \quad (22)$$

$$C_{G_j} = \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_j}, \quad \mathcal{L}_{G_j} = A_{G_j}^{(s)} e^{B_{G_j}^{(s)}/T}. \quad (23)$$

1. Oxydo-réduction des verres

1.2 Équilibre thermodynamique avec une atmosphère

$$-\frac{\Delta G_r}{\mathcal{R}T} - \ln \prod_{i=1}^{N_l} C_{A_i}^{\nu_{ri}} \prod_{j=1}^{N_{ga}} C_{G_j}(f)^{\beta_{rj}} = 0, \text{ pour } r = 1 \text{ à } R, \quad (24)$$

$$\ln(A_{G_j}^{(s)}) + \frac{B_{G_j}^{(s)}}{T} - \ln \left(\frac{C_{G_j}(f)}{P_{G_j}^{\alpha_j}} \right) = 0, \text{ pour } j = 1 \text{ à } N_g, \quad (25)$$

$$C_{A_i} = C_{A_{0,i}} + \sum_{r=1}^R \nu_{ri} \zeta_r, \text{ pour } i = 1 \text{ à } N_l, \quad (26)$$

$$C_{G_j}(f) = C_{G_{0,j}}(f) + \sum_{r=1}^R \beta_{rj} \zeta_r + \zeta_{R+j}, \text{ pour } j = 1 \text{ à } N_{ga}, \quad (27)$$

$$C_{G_{N_{ga}+j}}(f) = C_{G_{0,N_{ga}+j}}(f) + \zeta_{R+N_{ga}+j}, \text{ pour } j = 1 \text{ à } N_{gna}, \quad (28)$$

$$C_{G_j}(g) = C_{G_{0,j}}(g) - \alpha_j \zeta_{R+j}, \text{ pour } j = 1 \text{ à } N_g, \quad (29)$$

$$P_{G_j} = P_0 \frac{C_{G_j}(g)}{\sum_{k=1}^{N_g} C_{G_k}(g)}. \quad (30)$$

1. Oxydo-réduction des verres

1.2 Équilibre thermodynamique avec une atmosphère

- Comparaison entre modèle thermodynamique et verres élaborés en four « Sheffield » à SGR

- Verre 1 : 0,07 % Fe, 0,4 % sulfate ;
- Verre 2 : 0,07 % Fe, 0,64 % sulfate ;
- Verre 3 : 0,07 % Fe, 0,64 % sulfate et 4 % de calumite.

- Verres équilibrés à 1280, 1400 et 1500 °C.

- Modèle à l'équilibre :

- Les réactions du fer et du sulfate sont considérées [CLR02, Bee03] :

$$K_{\text{Fe}} = e^{6,75 - 15631/T}, \quad K_{\text{S}} = e^{11,74 - 28075/T}. \quad (31)$$

- SO₂ et O₂ sont pris comme gaz affinants [Bee03] :

$$\mathcal{L}_{\text{SO}_2} = 6,44 \cdot 10^{-7} e^{7860/T}, \quad \mathcal{L}_{\text{O}_2} = 1,37 \cdot 10^{-4} e^{-6633/T}. \quad (32)$$

- On complète avec H₂O pour obtenir 1 bar de pression dans la phase atmosphère [Bee03] :

$$\mathcal{L}_{\text{H}_2\text{O}} = 6,8 \cdot 10^{-1} e^{-613/T}. \quad (33)$$

1. Oxydo-réduction des verres

1.2 Équilibre thermodynamique avec une atmosphère

Verre avec 0,07 % de fer, $\mathcal{R}_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}}^{2+}}{C_{\text{Fe}}^{2+} + C_{\text{Fe}}^{+}} = 0,19$ et $C_{\text{SO}_3} = 0,41$ (% masse) à $T = 1280$ °C

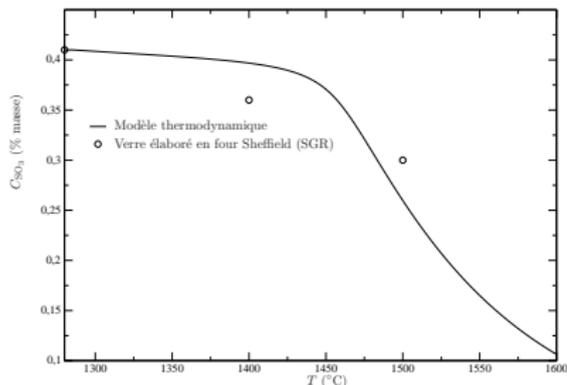


Figure 5 : C_{SO_3} (% masse) vs. T (°C).

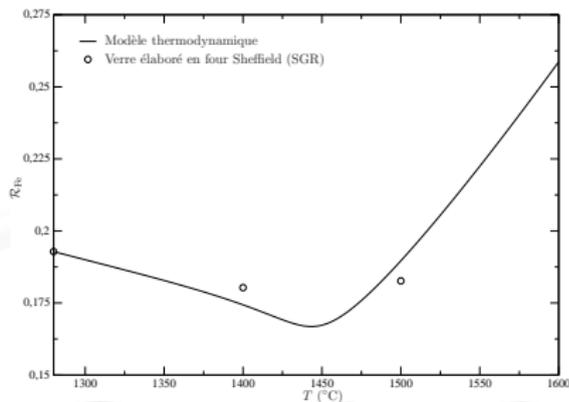


Figure 6 : \mathcal{R}_{Fe} vs. T (°C).

1. Oxydo-réduction des verres

1.2 Équilibre thermodynamique avec une atmosphère

Verre avec 0,07 % de fer, $\mathcal{R}_{\text{Fe}} = 0,17$ et $C_{\text{SO}_3} = 0,59$ (% masse) à $T = 1280$ °C

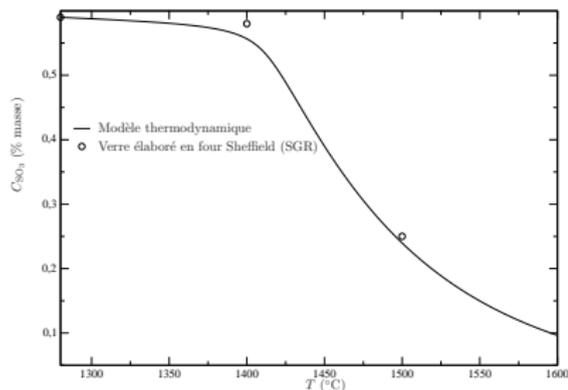


Figure 7 : C_{SO_3} (% masse) vs. T (°C).

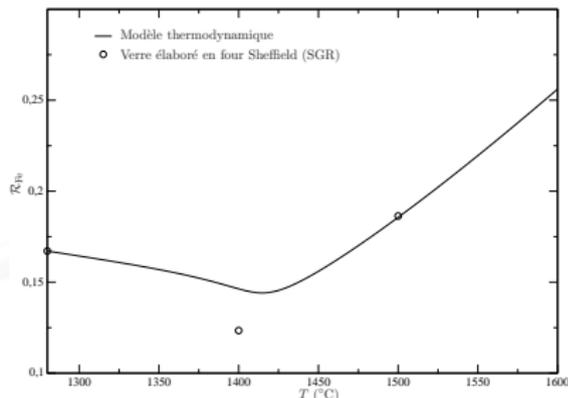


Figure 8 : \mathcal{R}_{Fe} vs. T (°C).

1. Oxydo-réduction des verres

1.2 Équilibre thermodynamique avec une atmosphère

Verre avec 0,07 % de fer, $\mathcal{R}_{\text{Fe}} = 0,19$ et $C_{\text{SO}_3} = 0,45$ (% masse) à $T = 1280$ °C

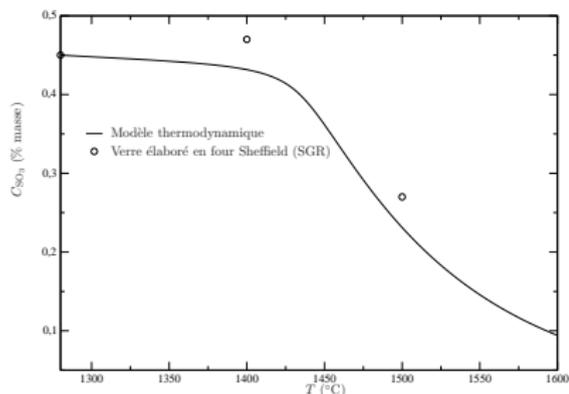


Figure 9 : C_{SO_3} (% masse) vs. T (°C).

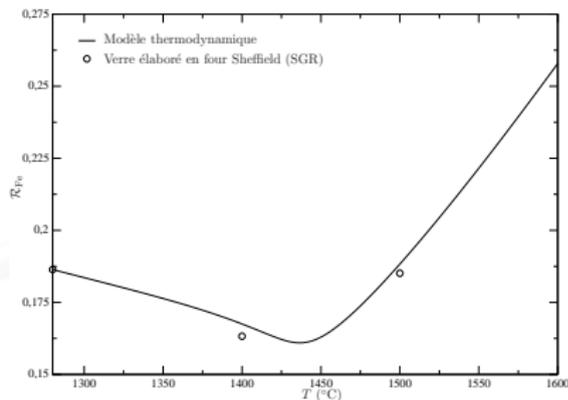


Figure 10 : \mathcal{R}_{Fe} vs. T (°C).

1. Oxydo-réduction des verres

1.3 Importance du système thermodynamique considéré

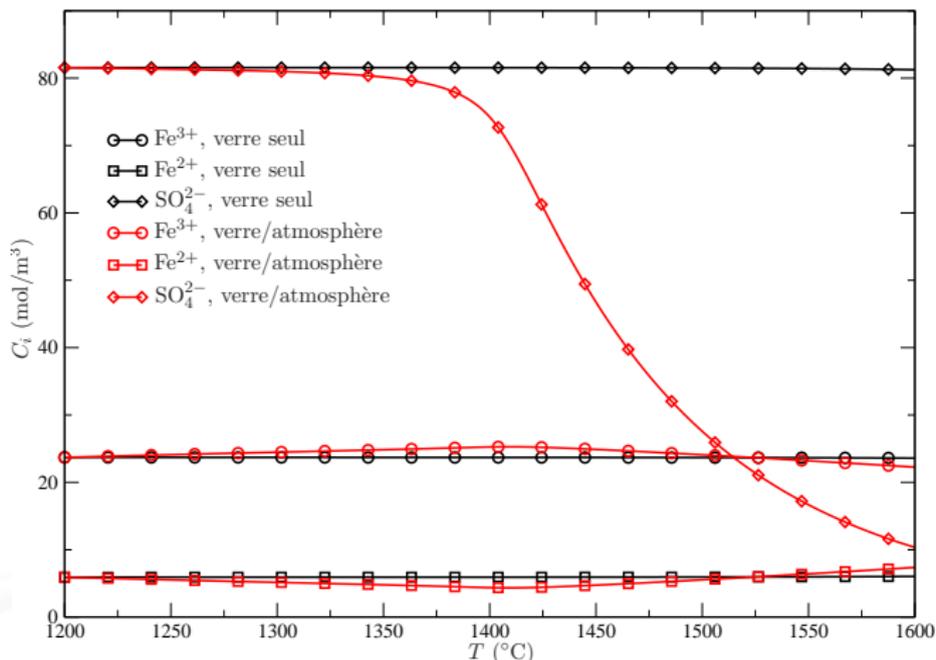


Figure 11 : C_i vs T pour un verre équilibré avec ou sans atmosphère.

1. Oxydo-réduction des verres

1.3 Importance du système thermodynamique considéré

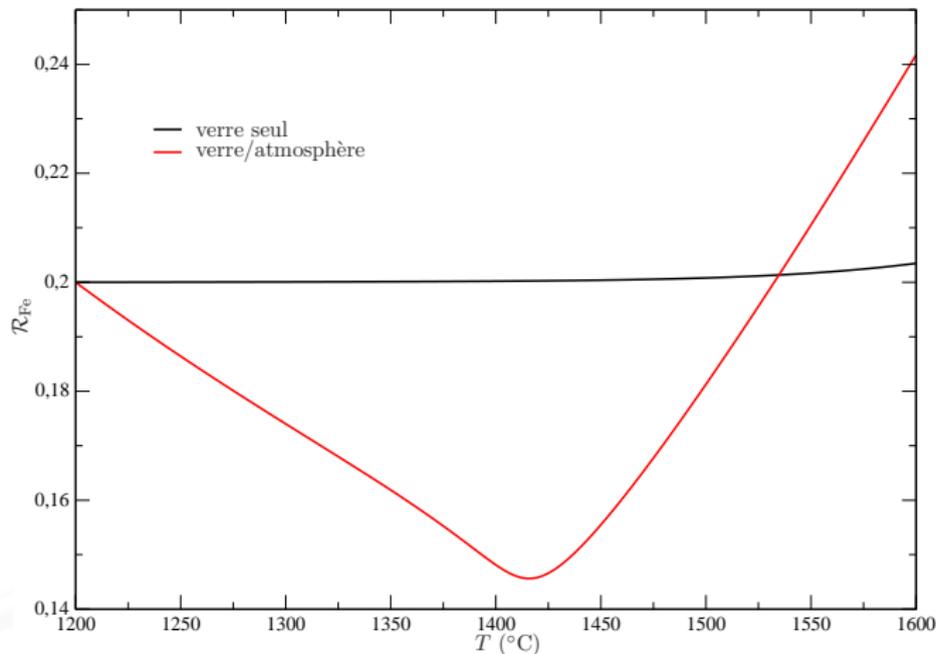


Figure 12 : \mathcal{R}_{Fe} vs T pour un verre équilibré avec ou sans atmosphère.

1. Oxydo-réduction des verres

1.4 Application à la formation de mousse

- Le volume de gaz produit lors des réactions d'oxydo-réduction est simplement donné par

$$V_{\text{gaz}} = \frac{\mathcal{R}T \sum_{j=1}^{N_g} C_{G_j}(g)}{P_0} - V_{\text{gaz}}(T_0). \quad (34)$$

- Le taux de production de gaz peut-être évalué grâce à

$$J_{\text{gaz}} = \frac{dV_{\text{gaz}}}{dT} \frac{dT}{dt}. \quad (35)$$

1. Oxydo-réduction des verres

1.4 Application à la formation de mousse

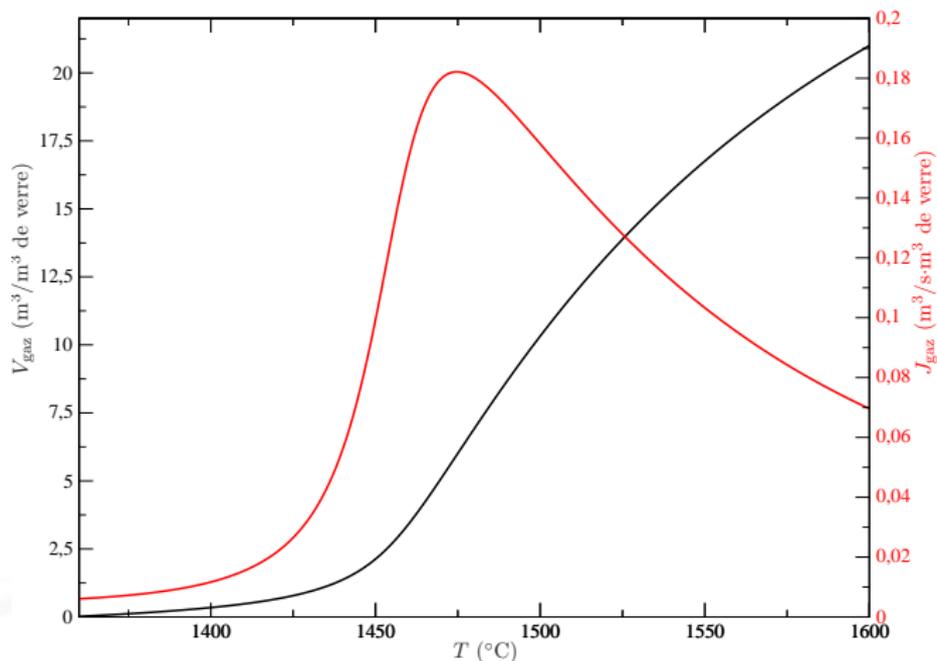


Figure 13 : V_{gaz} et J_{gaz} vs T pour un verre silico-sodo-calcique.

1. Oxydo-réduction des verres

1.4 Application à la formation de mousse

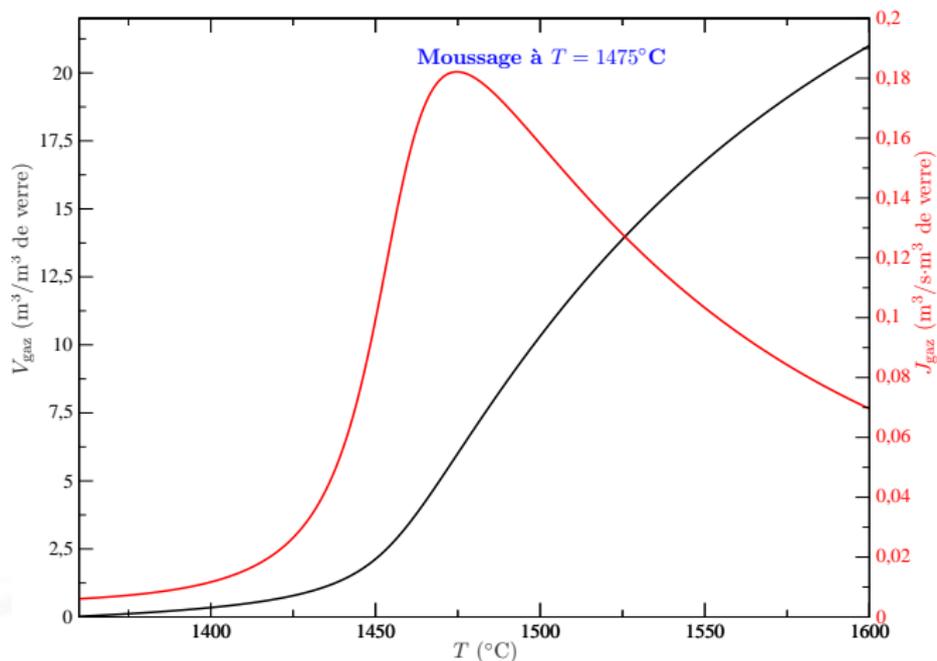


Figure 13 : V_{gaz} et J_{gaz} vs T pour un verre silico-sodo-calcique.

1. Oxydo-réduction des verres

1.4 Application à la formation de mousse

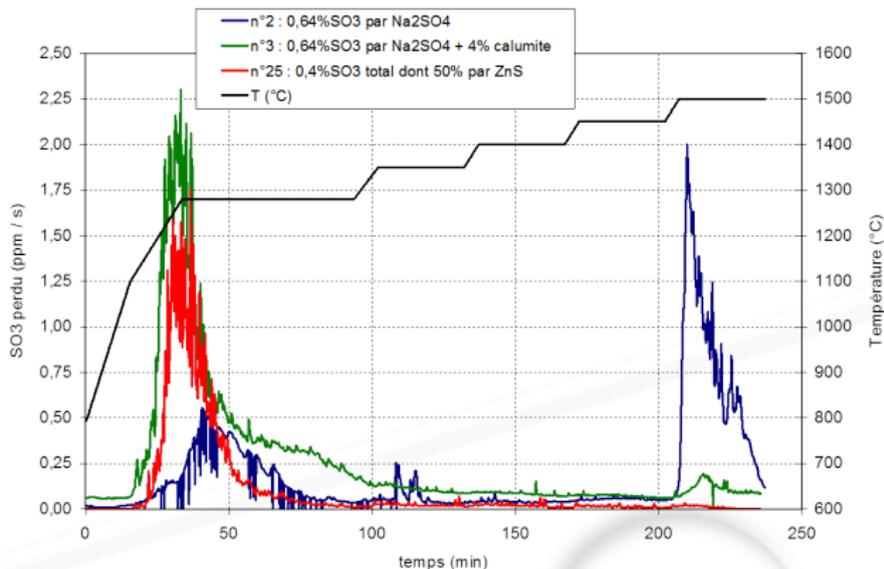


Figure 14 : Quantité de SO_3 perdu par les verres 1, 2 et 3 en fonction du temps, mesurée par FTIR.

1. Oxydo-réduction des verres

1.4 Application à la formation de mousse

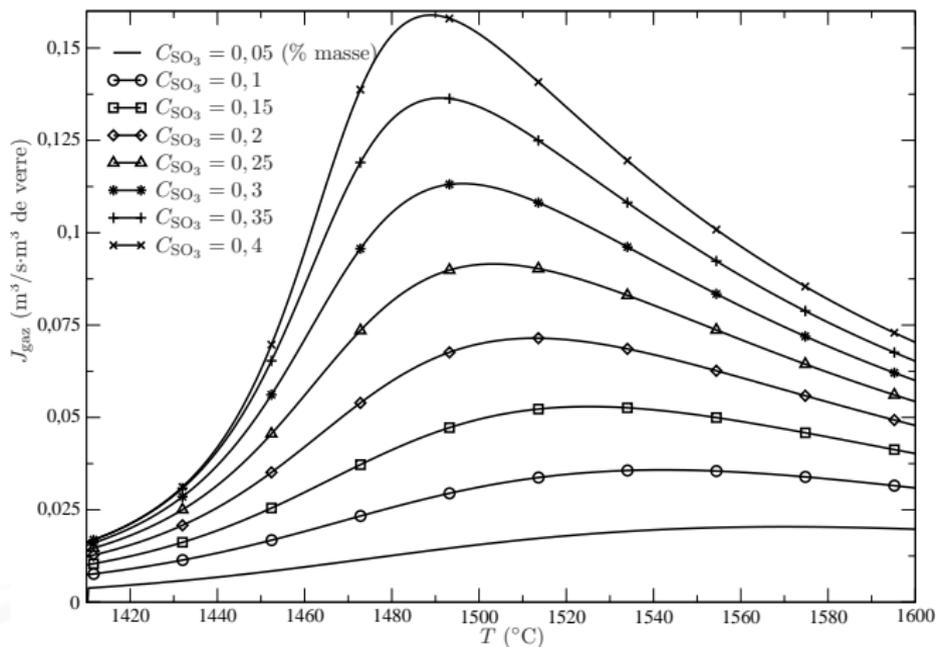


Figure 15 : J_{gaz} vs T pour des verres avec une augmentation de la teneur en sulfate.

1. Oxydo-réduction des verres

1.4 Application à la formation de mousse

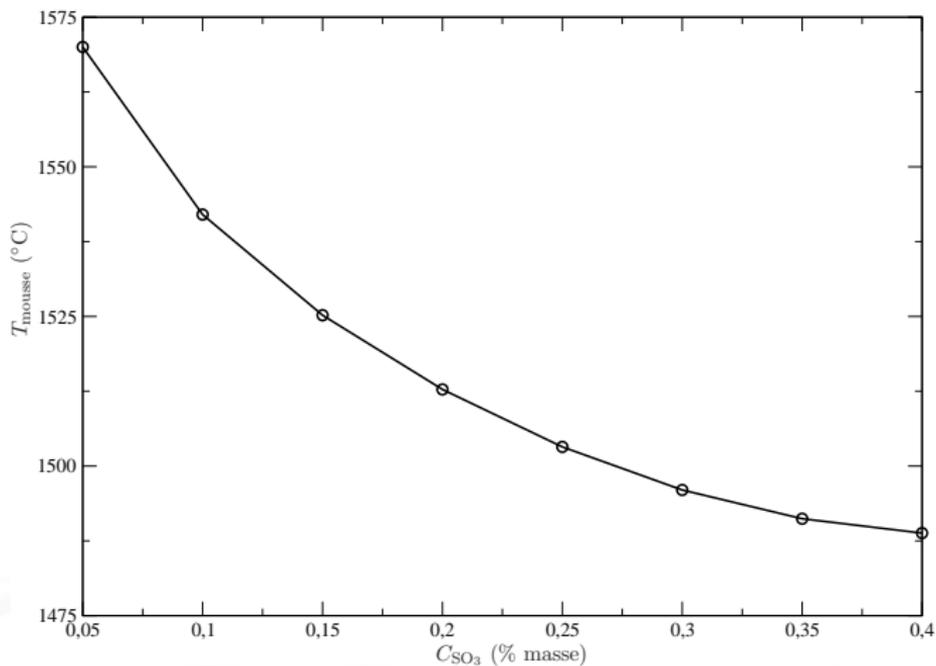


Figure 16 : Température de moussage en $^{\circ}\text{C}$ vs. C_{SO_3} (% masse).

1. Oxydo-réduction des verres

1.5 Synthèse

- Importance du système thermodynamique que l'on isole.
- Effet du sulfate étudié uniquement sur le « moussage secondaire » :
 - ▶ Plus le taux de sulfate est important plus la quantité de mousse sera grande.
 - ▶ La température de moussage décroît avec l'augmentation de la teneur en sulfate.

Plan

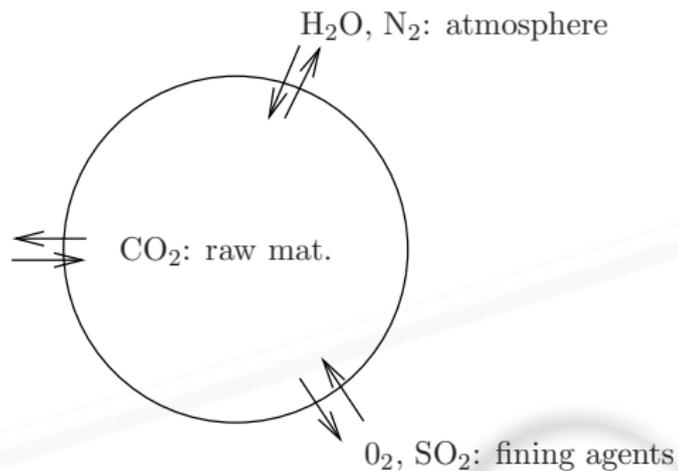
2. Affinage

- 2.1 Principe des échanges de masse
- 2.2 Rôle de l'advection
- 2.3 Effet de la mobilité de l'interface
- 2.4 Effet des réactions d'oxydo-réduction
- 2.5 Modèle d'affinage
- 2.6 Effet du coefficient d'échange, Sh
- 2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse
- 2.8 Synthèse

2. Affinage

2.1 Principe des échanges de masse

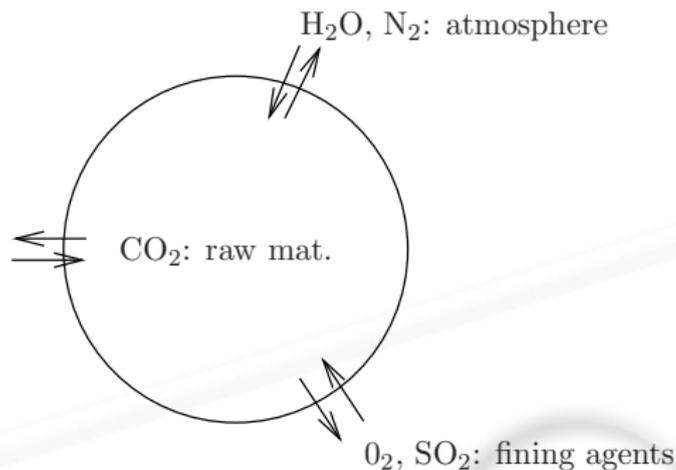
molten glass



2. Affinage

2.1 Principe des échanges de masse

molten glass



Transfert de masse avec des bulles multicomposants.

2. Affinage

2.1 Principe des échanges de masse

- Le volume des bulles change au cours du temps à cause d'un gradient de masse entre la bulle et le liquide.

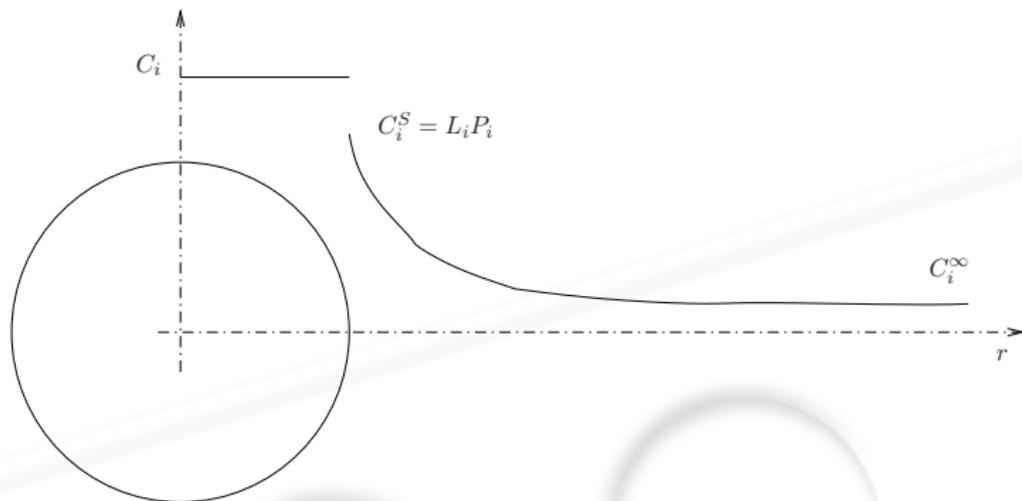


Figure 17 : Profil de concentration de C_i en fonction de r autour d'une bulle immobile.

2. Affinage

2.1 Principe des échanges de masse

- Soit n_{G_i} le nombre de moles de l'espèce G_i dans la bulle, on a :

$$\frac{dn_{G_i}}{dt} = \int_S \mathcal{D}_{G_i} \mathbf{grad} C_{G_i} \cdot \mathbf{n} dS, \quad (36)$$

- L'intégrale est généralement écrite sous la forme suivante

$$\frac{dn_{G_i}}{dt} = 4\pi a^2 \mathbf{J}_{G_i}. \quad (37)$$

- Sans mouvement, $C_{G_i} \propto 1/r$ et le flux molaire est

$$\mathbf{J}_{G_i} = \frac{\mathcal{D}_{G_i} (C_{G_i}^\infty - C_{G_i}^S)}{a}. \quad (38)$$

2. Affinage

2.2 Rôle de l'advection

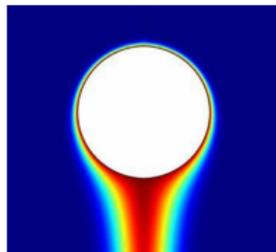


Figure 18 : C_{O_2} autour d'une bulle en ascension.

- Pour une bulle en ascension, C_{G_i} change sur une couche très fine, δ :

$$J_{G_i} = \frac{D_{G_i} (C_{G_i}^\infty - C_{G_i}^S)}{\delta}. \quad (39)$$

- Le flux molaire s'écrit alors

$$J_{G_i} = \frac{2a}{\delta} \frac{D_{G_i}}{2a} (C_{G_i}^\infty - C_{G_i}^S), \quad (40)$$

- On définit le nombre de **Sherwood** ainsi

$$\text{Sh}_{G_i} = \frac{2a}{\delta}, \quad \text{Sh}_{G_i} = f(\text{Pe}_{G_i}), \quad \text{avec } \text{Pe}_{G_i} = \frac{2aV_T}{D_{G_i}}. \quad (41)$$

2. Affinage

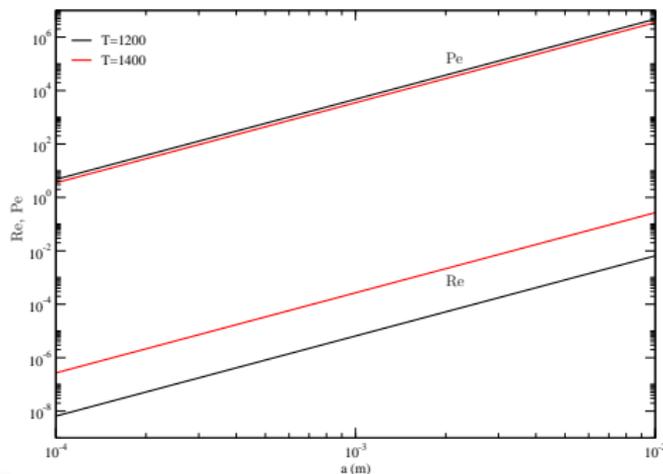
2.2 Rôle de l'advection

- L'hydrodynamique est contrôlée par :

$$\text{Re} = \frac{2aV_T}{\nu} = \frac{2ga^3}{3\nu^2} \ll 1. \quad (42)$$

- Les transferts de masse sont contrôlés par :

$$\text{Pe}_{G_i} = \frac{2aV_T}{D_{G_i}} = \frac{2ga^3}{3\nu D_{G_i}} \gg 1.$$



(43) Figure 19 : Re et Pe en fonction du rayon d'une bulle.

2. Affinage

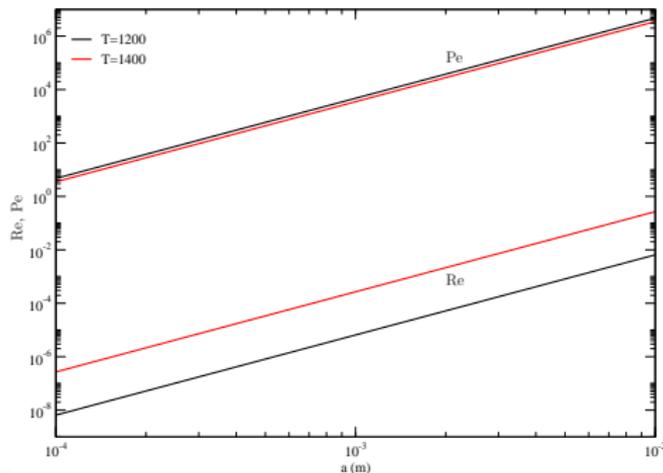
2.2 Rôle de l'advection

- L'hydrodynamique est contrôlée par :

$$\text{Re} = \frac{2aV_T}{\nu} = \frac{2ga^3}{3\nu^2} \ll 1. \quad (42)$$

- Les transferts de masse sont contrôlés par :

$$\text{Pe}_{G_i} = \frac{2aV_T}{D_{G_i}} = \frac{2ga^3}{3\nu D_{G_i}} \gg 1.$$



(43) Figure 19 : Re et Pe en fonction du rayon d'une bulle.

Transfert de masse piloté par l'advection.

2. Affinage

2.3 Effet de la mobilité de l'interface

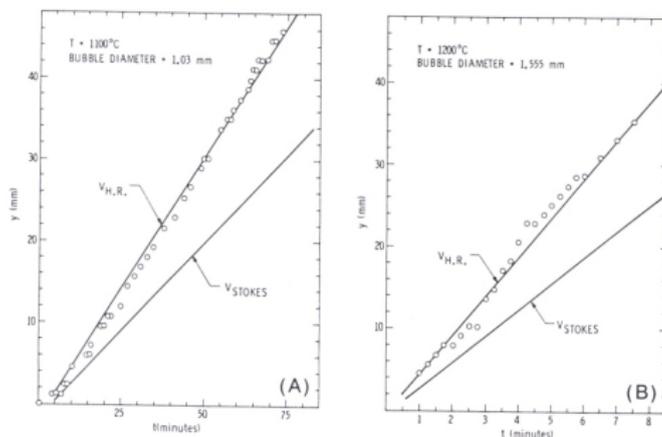


Fig. 2. Bubble rise distance vs time (in minutes) for (A) melt temperature 1100°C , bubble composition 100% O_2 and (B) melt temperature 1200°C , bubble composition is 100% CO_2 (glass contains $\approx 0.5\%$ As_2O_3).

Figure 20 : Vitesse d'ascension d'une bulle dans un verre selon Hornyak et Weinberg [HW84].

2. Affinage

2.3 Effet de la mobilité de l'interface

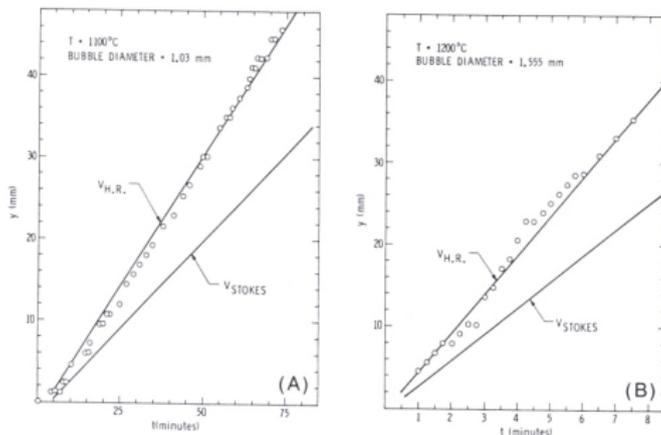


Fig. 2. Bubble rise distance vs time (in minutes) for (A) melt temperature 1100°C , bubble composition 100% O_2 and (B) melt temperature 1200°C , bubble composition is 100% CO_2 (glass contains $\approx 0.5\%$ As_2O_3).

Figure 20 : Vitesse d'ascension d'une bulle dans un verre selon Hornyak et Weinberg [HW84].

V_T suit la loi d'Hadamard-Rybczynski valide pour des interfaces mobiles.

2. Affinage

2.3 Effet de la mobilité de l'interface

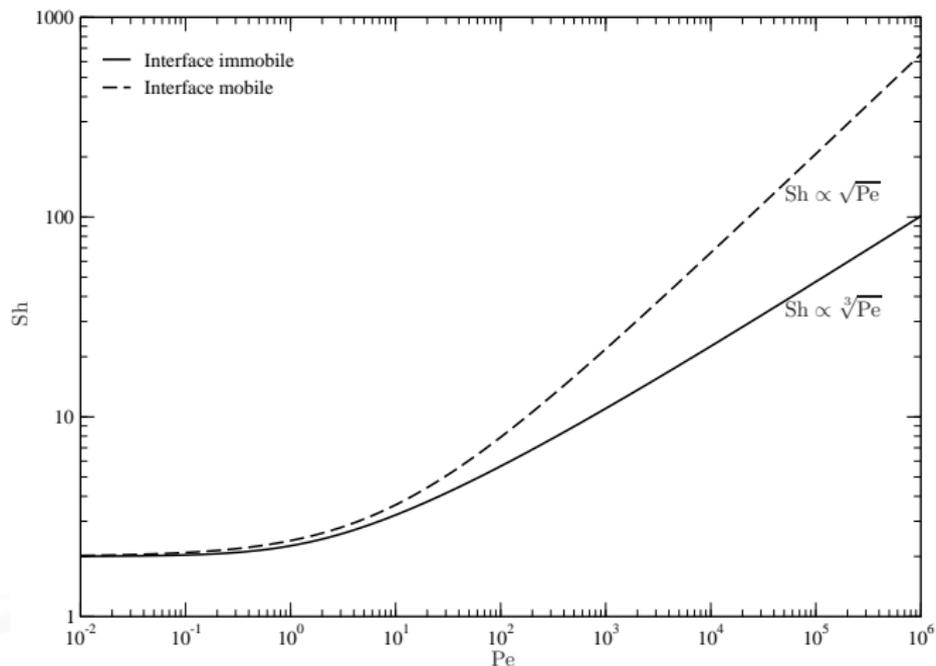


Figure 21 : Sh vs. Pe pour des inclusions à interface mobile ou immobile.

2. Affinage

2.4 Effet des réactions d'oxydo-réduction

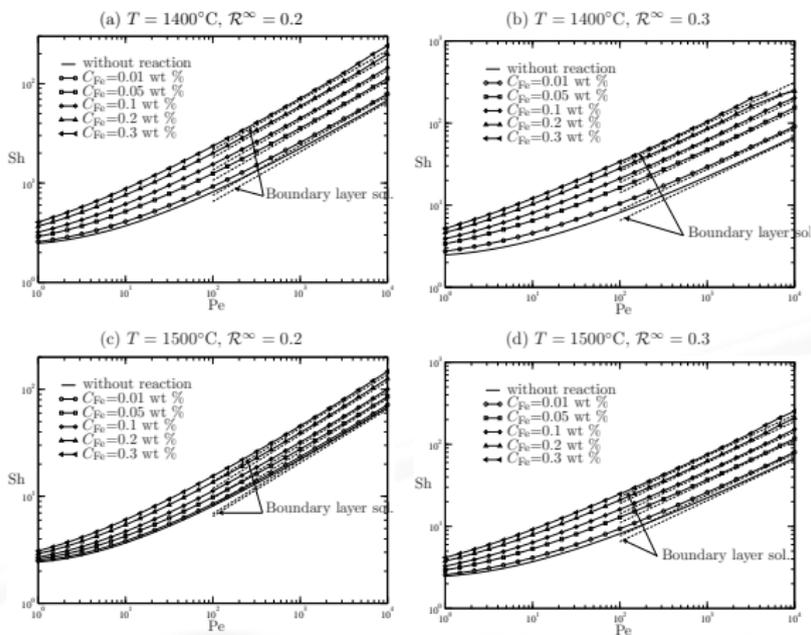


Figure 22 : Sh_{O_2} vs. Pe et en fonction de la quantité de fer et de l'état redox selon [Pig09].

2. Affinage

2.5 Modèle d'affinage

■ On a principalement les gaz suivants :

- H_2O , N_2 : l'atmosphère ;
- CO_2 : décomposition des matières premières ;
- O_2 and SO_2 : gaz affinants.

■ La taille de la bulle évolue selon les transferts suivant :

$$\frac{dn_{G_i}}{dt} = 2\pi a \text{Sh}_{G_i} D_{G_i} (C_{G_i}^\infty - \mathcal{L}_{G_i} P_{G_i}^{\beta_{G_i}}), \quad (44)$$

$$\frac{3\mathcal{R}T \sum_{i=1}^{N_g} n_{G_i}}{4\pi a^3} = P_0 + \rho g(H - z) + \frac{2\sigma}{a}, \quad (45)$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{ga^2}{3\nu}. \quad (46)$$

■ Système résolu numériquement par une méthode Runge-Kutta d'ordre 4 en temps.

2. Affinage

2.6 Effet du coefficient d'échange, Sh

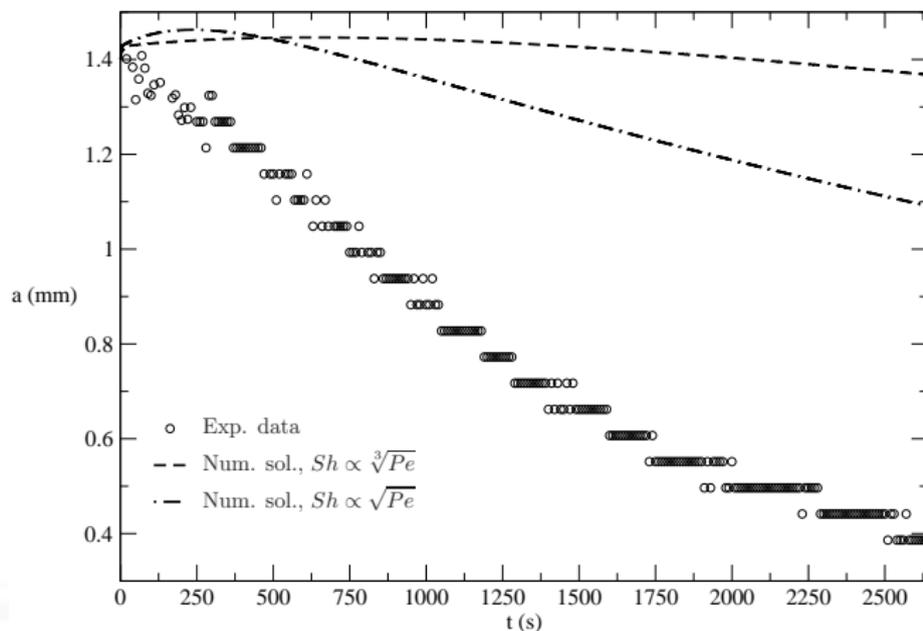


Figure 23 : a vs. t dans un liquide silicaté $T = 1400^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Fe}} = 0,028$ % (masse), $\mathcal{R}_{\text{Fe}} = 0,575$.

2. Affinage

2.6 Effet du coefficient d'échange, Sh

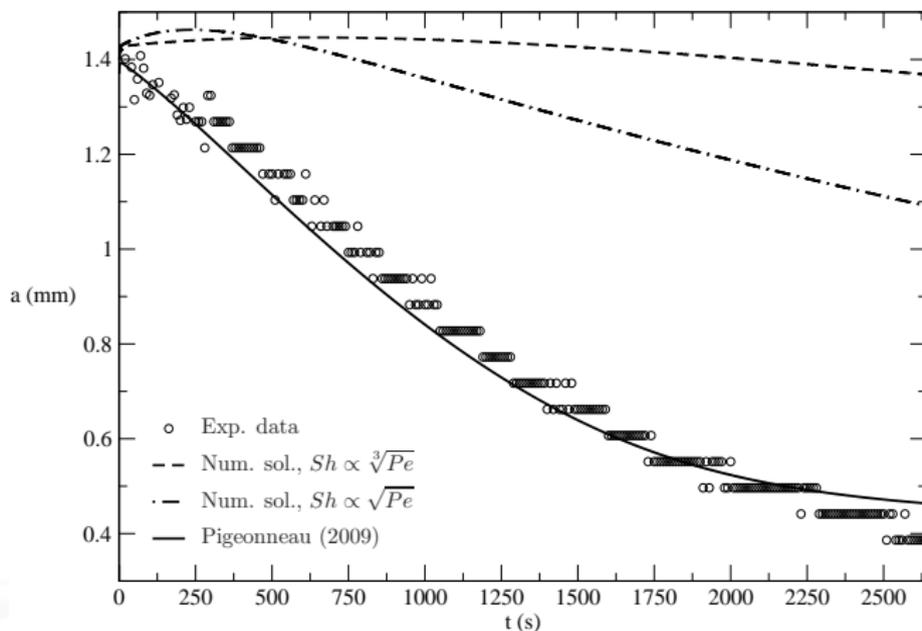


Figure 23 : a vs. t dans un liquide silicaté $T = 1400^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Fe}} = 0,028$ % (masse), $\mathcal{R}_{\text{Fe}} = 0,575$.

2. Affinage

2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse

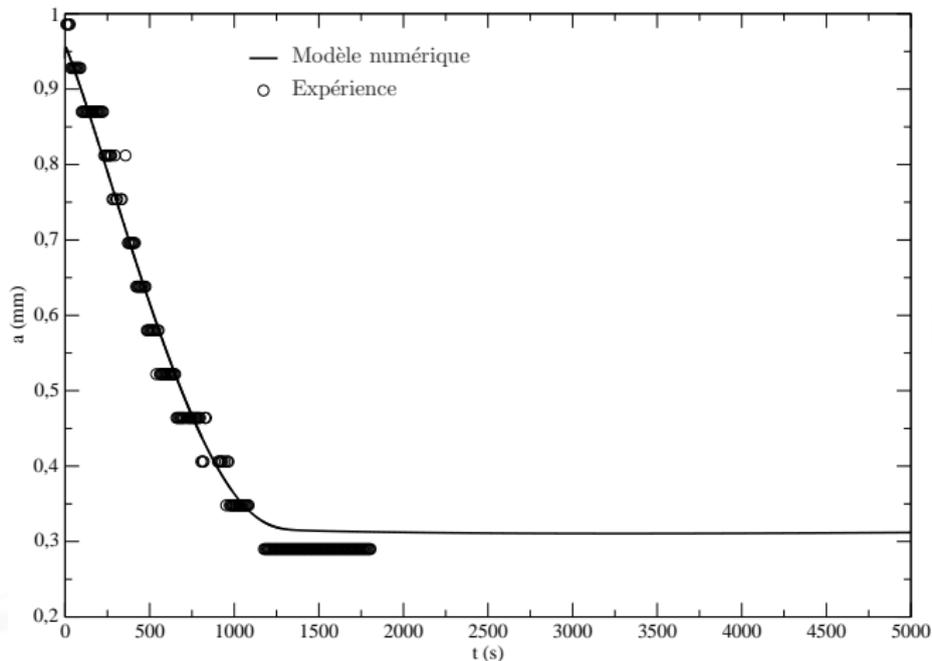


Figure 24 : a vs. t dans un liquide silicaté $T = 1400^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Fe}} = 0,11$ % (masse), $\mathcal{R}_{\text{Fe}} = 0,42$.

2. Affinage

2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse

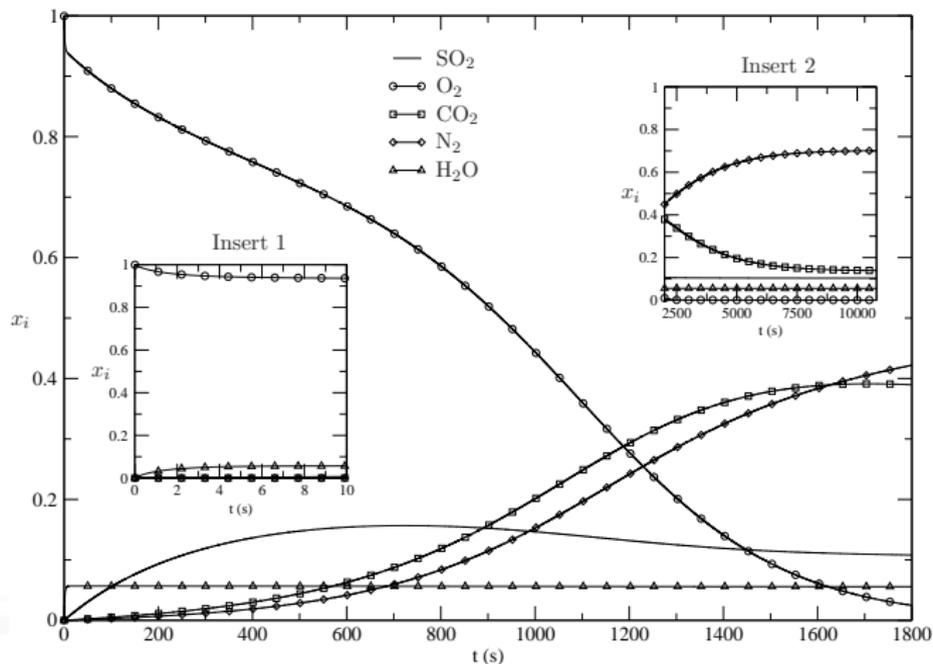


Figure 25 : x_{G_i} vs. t dans une bulle à $T = 1400^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}} = 0,11\%$ (masse), $\mathcal{R}_{\text{Fe}} = 0,42$ [Pig11].

2. Affinage

2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse

$$\bar{a} = \frac{a}{a_0}, \quad \bar{z} = \frac{z}{H}, \quad (47)$$

$$\bar{P} = 1 + N_H(1 - \bar{z}) + \frac{N_\sigma}{\bar{a}}, \quad (48)$$

$$N_H = \frac{\rho g H}{P_0} \ll 1, \quad N_\sigma = \frac{2\sigma}{P_0 a_0} \ll 1. \quad (49)$$

- Comme N_H et N_σ sont petits, la pression dans la bulle reste quasi-constante.

$$n_0 = \frac{P_0 4\pi a_0^3}{3RT}, \quad \text{nombre de moles initial} \quad (50)$$

$$\bar{n} = \frac{n}{n_0} = \bar{a}^3, \quad \bar{n}_{G_i} = \frac{n_{G_i}}{n_0} = x_{G_i} \bar{a}^3. \quad (51)$$

2. Affinage

2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse

$$\frac{1}{\tau} \frac{d(x_{G_i} \bar{a}^3)}{d\bar{t}} = - \frac{3 \overline{\text{Sh}}_{G_i} \bar{a} (x_{G_i}^{\beta_{G_i}} - Sa_{i,0})}{\tau_{G_i}}, \quad (52)$$

$$Sa_{i,0} = \frac{C_{G_i}^{\infty}}{\mathcal{L}_{G_i} P_0^{\beta_{G_i}}}, \quad \overline{\text{Sh}}_{G_i} = \frac{\text{Sh}_{G_i}}{\text{Sh}_{G_i,0}}, \quad (53)$$

$$\tau_{G_i} = \frac{2a_0^2 P_0^{1-\beta_{G_i}}}{\text{Sh}_{i,0} \mathcal{D}_{G_i} \mathcal{L}_{G_i} \mathcal{R}T} \quad (54)$$

- $\mathcal{D}_{G_i} \mathcal{L}_{G_i} \mathcal{R}T / P_0^{1-\beta_{G_i}}$ est la **perméabilité** de l'espèce G_i : caractérise le taux d'échange ou de migration entre les deux phases.

2. Affinage

2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse

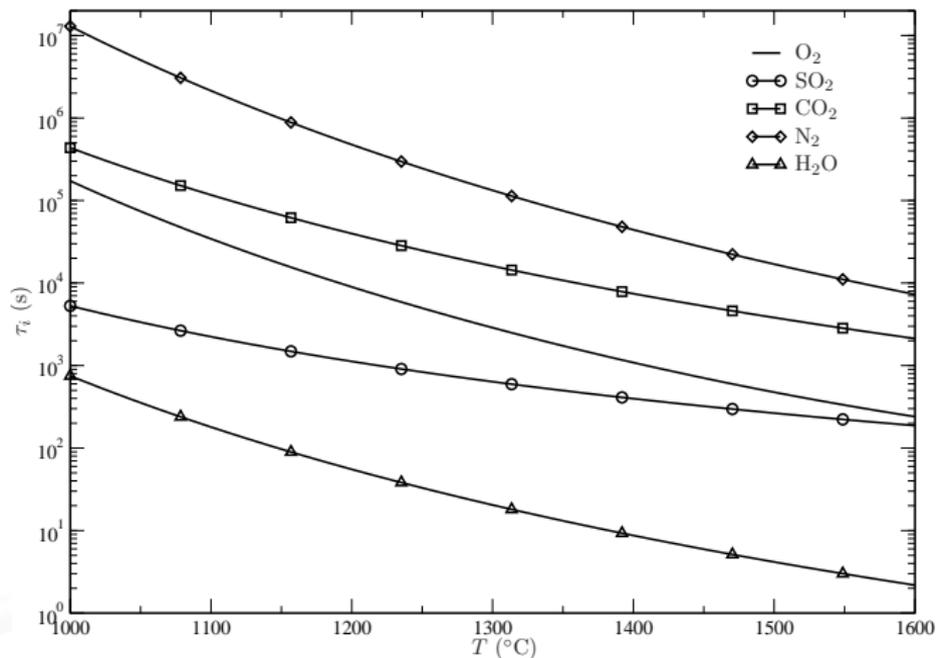


Figure 26 : Temps caractéristiques de migration pour O_2 , SO_2 , CO_2 , N_2 et H_2O .

2. Affinage

2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse

- L'eau s'équilibre très vite :

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = Sa_{\text{H}_2\text{O},0}^2 \quad (55)$$

- Ensuite, la bulle libère l'oxygène qui est remplacé par le SO_2 .
- Aux temps longs, la bulle prend une taille quasiment constante et se remplit en N_2 et CO_2 .

2. Affinage

2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse

- On prend comme temps caractéristique τ_{O_2} .
- Le rayon des bulles et les fractions molaires sont régis par :

$$\frac{d\bar{a}}{d\bar{t}} = -\frac{1}{\bar{a}} \sum_{i=1}^{N_g} \frac{\bar{S}h_{G_i}}{\bar{\tau}_{G_i}} \left(x_{G_i}^{\beta_{G_i}} - Sa_{i,0} \right), \quad \bar{\tau}_{G_i} = \frac{\tau_{G_i}}{\tau_{O_2}}, \quad (56)$$

$$\frac{dx_{G_i}}{d\bar{t}} = \frac{3}{\bar{a}^2} \sum_{j=1}^{N_g} \frac{\bar{S}h_{G_j}}{\bar{\tau}_{G_j}} \left(x_{G_j}^{\beta_{G_j}} - Sa_{j,0} \right) (x_{G_i} - \delta_{ij}), \quad (57)$$

- Aux temps courts, la bulle est composée principalement d' O_2 et d' H_2O et se remplit d' SO_2 .
- A grand nombre de Péclet, on a

$$\bar{S}h_{G_i} \propto \bar{a}^{3/2}. \quad (58)$$

- L'intégration de l'équation sur le rayon de la bulle donne

$$\bar{a}(\bar{t}) = \left[1 - \frac{1}{2} \left(1 - x_{H_2O} - Sa_{O_2,0} - \frac{Sa_{SO_2,0}}{\bar{\tau}_{SO_2}} \right) \bar{t} \right]^2. \quad (59)$$

2. Affinage

2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse

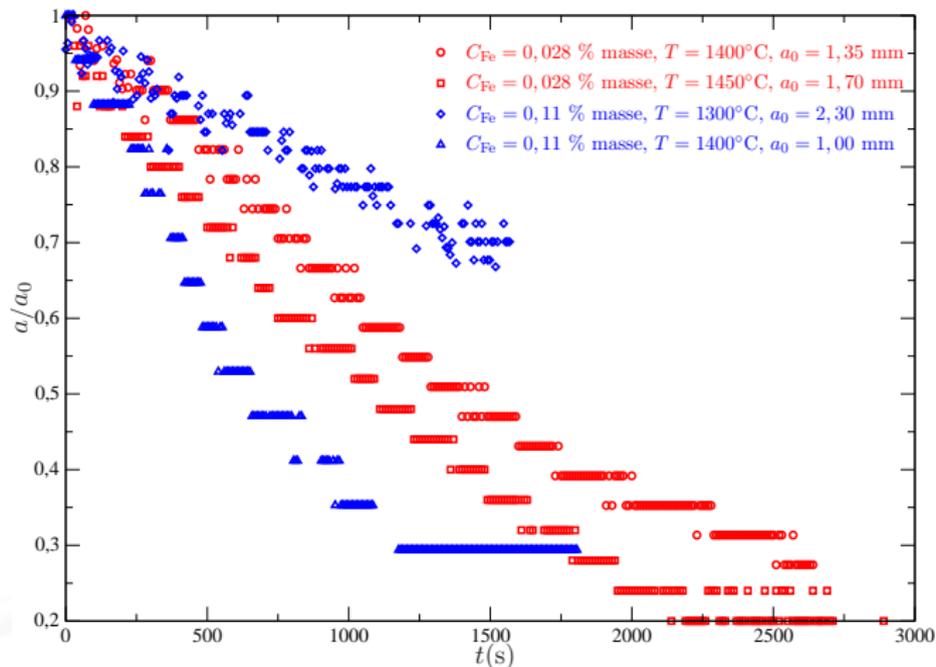


Figure 27 : a/a_0 vs. t (s) pour deux verres et différentes températures.

2. Affinage

2.7 Dynamique relative de chaque espèce gazeuse

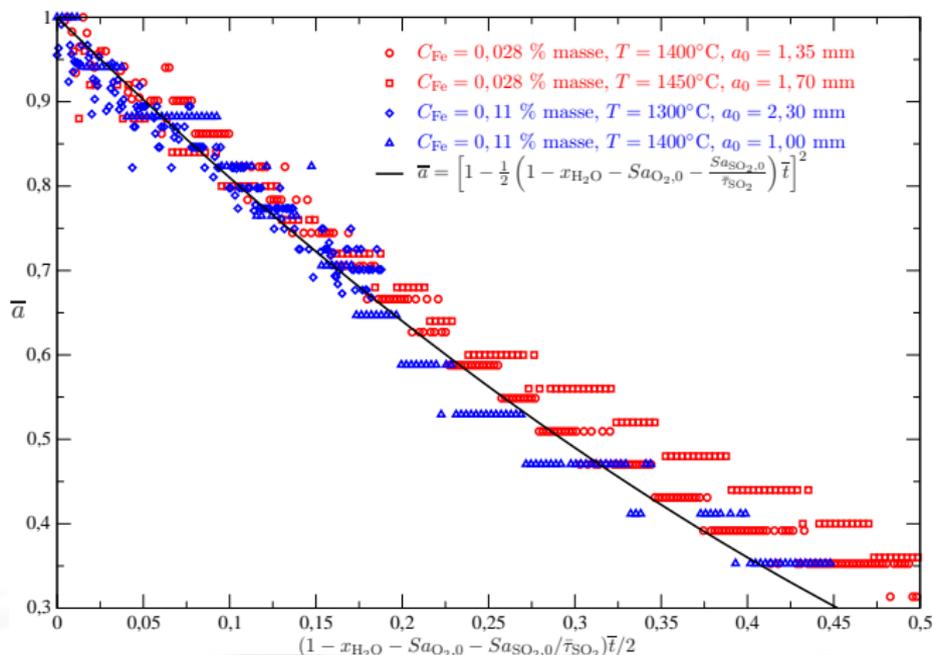


Figure 28 : \bar{a} en fonction du temps sans dimension pour deux verres et différentes températures.

2. Affinage

2.8 Synthèse

- Le transfert de masse pour des bulles dans un verre fondu est fortement dominé par l'advection.
- La mobilité de l'interface bulle/verre et les réactions d'oxydo-réduction sont primordiales pour les échanges.
- Chaque gaz possède sa propre dynamique :
 - L'eau s'équilibre très vite ;
 - L'azote et le gaz carbonique mettent plusieurs dizaines heures pour s'équilibrer.

Plan

3. Redox/affinage

- 3.1 Pourquoi l'oxydo-réduction et l'affinage sont-ils indissociables ?
- 3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage
- 3.3 Influence du couplage redox/affinage
- 3.4 Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre
- 3.5 Étude de l'évolution du nombre de bulles en fonction du temps
- 3.6 Synthèse

3. Redox/affinage

3.1 Pourquoi l'oxydo-réduction et l'affinage sont-ils indissociables ?

- Une bulle consomme ou libère une quantité de gaz de l'ordre de 10^{-8} mol/s.
- Dans un verre en cours d'élaboration, on a $\approx 10^8$ bulles/m³.

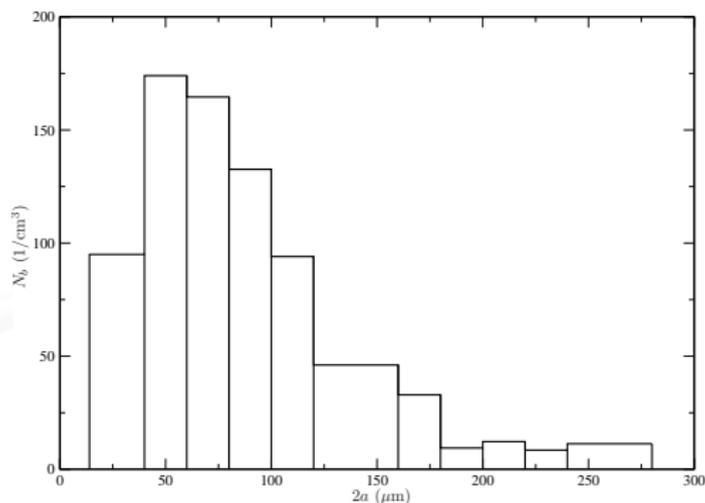
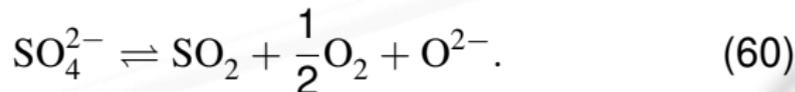


Figure 29 : Densité de bulles dans un verre en fusion ($T = 1300^\circ\text{C}$) en fonction du diamètre des bulles (données SGB/EV N. McDonald)

3. Redox/affinage

3.1 Pourquoi l'oxydo-réduction et l'affinage sont-ils indissociables ?

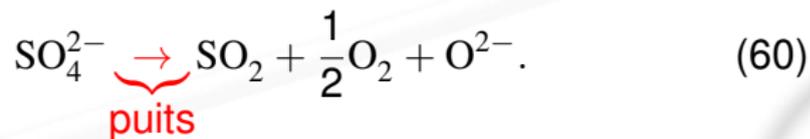
- La consommation ou la libération d'un nuage de bulles est donc un **puits** (une source) importante de gaz pour le verre en fusion :



3. Redox/affinage

3.1 Pourquoi l'oxydo-réduction et l'affinage sont-ils indissociables ?

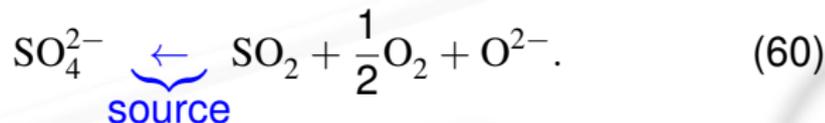
- La consommation ou la libération d'un nuage de bulles est donc un **puits** (une source) importante de gaz pour le verre en fusion :



3. Redox/affinage

3.1 Pourquoi l'oxydo-réduction et l'affinage sont-ils indissociables ?

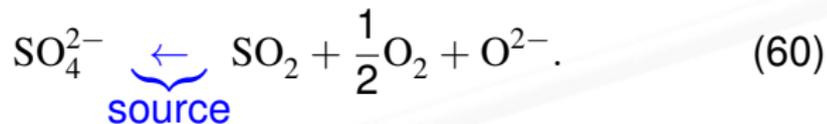
- La consommation ou la libération d'un nuage de bulles est donc un **puits** (une source) importante de gaz pour le verre en fusion :



3. Redox/affinage

3.1 Pourquoi l'oxydo-réduction et l'affinage sont-ils indissociables ?

- La consommation ou la libération d'un nuage de bulles est donc un **puits** (une source) importante de gaz pour le verre en fusion :



Le transfert de masse entre le nuage de bulles et le verre est donc essentiel pour l'état chimique du verre à l'issue de l'élaboration.

Étude du couplage entre l'oxydo-réduction et l'affinage (transfert de masse)

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- On considère un milieu homogène spatialement \Rightarrow seul la dépendance en temps est considérée.
- Le milieu est composé par le liquide et par N_{cl} classes de bulles ayant chacune $N_{b,k}$ ($k = 1, N_{cl}$).
- Comme pour le modèle d'oxydo-réduction, R réactions sont prises en compte :

$$\sum_{i=1}^{N_l} \nu'_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta'_{rj} G_j \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_l} \nu''_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta''_{rj} G_j. \quad (61)$$

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{ri} \frac{d\zeta_r}{dt}, \text{ pour } i = 1 \text{ à } N_l. \quad (62)$$

$$\frac{dC_{G_j}}{dt} = \sum_{r=1}^R \beta_{rj} \frac{d\zeta_r}{dt} + S_{b,G_j}, \text{ pour } j = 1 \text{ à } N_{ga}, \quad (63)$$

$$\frac{dC_{G_j}}{dt} = S_{b,G_j}, \text{ pour } j = N_{ga} + 1 \text{ à } N_g. \quad (64)$$

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- On considère un milieu homogène spatialement \Rightarrow seul la dépendance en temps est considérée.
- Le milieu est composé par le liquide et par N_{cl} classes de bulles ayant chacune $N_{b,k}$ ($k = 1, N_{cl}$).
- Comme pour le modèle d'oxydo-réduction, R réactions sont prises en compte :

$$\sum_{i=1}^{N_l} \nu'_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta'_{rj} G_j \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_l} \nu''_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta''_{rj} G_j. \quad (61)$$

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{ri} \frac{d\zeta_r}{dt}, \text{ pour } i = 1 \text{ à } N_l. \quad (62)$$

$$\frac{dC_{G_j}}{dt} = \sum_{r=1}^R \beta_{rj} \frac{d\zeta_r}{dt} + S_{b,G_j}, \text{ pour } j = 1 \text{ à } N_{ga}, \quad (63)$$

$$\frac{dC_{G_j}}{dt} = S_{b,G_j}, \text{ pour } j = N_{ga} + 1 \text{ à } N_g. \quad (64)$$

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- On considère un milieu homogène spatialement \Rightarrow seul la dépendance en temps est considérée.
- Le milieu est composé par le liquide et par N_{cl} classes de bulles ayant chacune $N_{b,k}$ ($k = 1, N_{cl}$).
- Comme pour le modèle d'oxydo-réduction, R réactions sont prises en compte :

$$\sum_{i=1}^{N_l} \nu'_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta'_{rj} G_j \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_l} \nu''_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta''_{rj} G_j. \quad (61)$$

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{ri} \frac{d\zeta_r}{dt}, \text{ pour } i = 1 \text{ à } N_l. \quad (62)$$

$$\frac{dC_{G_j}}{dt} = \sum_{r=1}^R \beta_{rj} \frac{d\zeta_r}{dt} + S_{b,G_j}, \text{ pour } j = 1 \text{ à } N_{ga}, \quad (63)$$

$$\frac{dC_{G_j}}{dt} = S_{b,G_j}, \text{ pour } j = N_{ga} + 1 \text{ à } N_g. \quad (64)$$

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- S_{b,G_j} s'obtient facilement en remarquant que

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

■ S_{b,G_j} s'obtient facilement en remarquant que

$$\frac{dn_{G_j}}{dt} = 4\pi a^2 k_{G_j} \left(C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right). \quad (65)$$

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- S_{b,G_j} s'obtient facilement en remarquant que

$$\frac{dn_{G_j}}{dt} = 4\pi a^2 k_{G_j} \left(C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right). \quad (65)$$

- Pour la classe de bulle k de densité $N_{b,k}$, la quantité de gaz consommée est égale à

$$N_{b,k} \frac{dn_{G_j}}{dt} = 4\pi a_k^2 k_{G_j,k} \left(C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right) N_{b,k}. \quad (66)$$

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- S_{b,G_j} s'obtient facilement en remarquant que

$$\frac{dn_{G_j}}{dt} = 4\pi a^2 k_{G_j} \left(C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right). \quad (65)$$

- Pour la classe de bulle k de densité $N_{b,k}$, la quantité de gaz consommée est égale à

$$N_{b,k} \frac{dn_{G_j}}{dt} = 4\pi a_k^2 k_{G_j,k} \left(C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right) N_{b,k}. \quad (66)$$

- Ainsi, S_{b,G_j} est égal pour l'ensemble des classes :

$$S_{b,G_j} = -4\pi \sum_{k=1}^{N_{cl}} a_k^2 k_{G_j,k} \left(C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j,k}^{\alpha_{G_j}} \right) N_{b,k}. \quad (67)$$

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- $\frac{d\zeta_r}{dt}$ est déterminée en supposant que les réactions sont instantanées.
- A chaque instant, les équilibres chimiques sont vérifiés et l'état chimique s'adapte en fonction de la consommation ou de la production de gaz.
- En prenant la dérivée logarithmique des constantes d'équilibre, on a

$$\sum_{i=1}^{N_I} \frac{\nu_{ri}}{C_{A_i}} \frac{dC_{A_i}}{dt} + \sum_{j=1}^{N_{Ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} \frac{dC_{G_j}}{dt} = \frac{1}{K_r} \frac{dK_r}{dt}. \quad (68)$$

- En utilisant les équations d'évolution de C_{A_i} et de C_{G_j} , on obtient

$$\sum_{k=1}^R M_{rk} \frac{d\zeta_k}{dt} = \frac{d \ln K_r}{dT} \frac{dT}{dt} - \sum_{j=1}^{N_{Ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} S_{b,G_j}, \text{ pour } r = 1 \text{ à } R, \quad (69)$$

$$M_{rk} = \sum_{i=1}^{N_I} \frac{\nu_{ri}\nu_{ki}}{C_{A_i}} + \sum_{j=1}^{N_{Ga}} \frac{\beta_{rj}\beta_{kj}}{C_{G_j}}. \quad (70)$$

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- $\frac{d\zeta_r}{dt}$ est déterminée en supposant que les réactions sont instantanées.
- A chaque instant, les équilibres chimiques sont vérifiés et l'état chimique s'adapte en fonction de la consommation ou de la production de gaz.
- En prenant la dérivée logarithmique des constantes d'équilibre, on a

$$\sum_{i=1}^{N_I} \frac{\nu_{ri}}{C_{A_i}} \frac{dC_{A_i}}{dt} + \sum_{j=1}^{N_{Ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} \frac{dC_{G_j}}{dt} = \frac{1}{K_r} \frac{dK_r}{dt}. \quad (68)$$

- En utilisant les équations d'évolution de C_{A_i} et de C_{G_j} , on obtient

$$\sum_{k=1}^R M_{rk} \frac{d\zeta_k}{dt} = \frac{d \ln K_r}{dT} \frac{dT}{dt} - \sum_{j=1}^{N_{Ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} S_{b,G_j}, \text{ pour } r = 1 \text{ à } R, \quad (69)$$

$$M_{rk} = \sum_{i=1}^{N_I} \frac{\nu_{ri}\nu_{ki}}{C_{A_i}} + \sum_{j=1}^{N_{Ga}} \frac{\beta_{rj}\beta_{kj}}{C_{G_j}}. \quad (70)$$

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- $\frac{d\zeta_r}{dt}$ est déterminée en supposant que les réactions sont instantanées.
- A chaque instant, les équilibres chimiques sont vérifiés et l'état chimique s'adapte en fonction de la consommation ou de la production de gaz.
- En prenant la dérivée logarithmique des constantes d'équilibre, on a

$$\sum_{i=1}^{N_I} \frac{\nu_{ri}}{C_{A_i}} \frac{dC_{A_i}}{dt} + \sum_{j=1}^{N_{Ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} \frac{dC_{G_j}}{dt} = \frac{1}{K_r} \frac{dK_r}{dt}. \quad (68)$$

- En utilisant les équations d'évolution de C_{A_i} et de C_{G_j} , on obtient

$$\sum_{k=1}^R M_{rk} \frac{d\zeta_k}{dt} = \frac{d \ln K_r}{dT} \frac{dT}{dt} - \sum_{j=1}^{N_{Ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} S_{b,G_j}, \text{ pour } r = 1 \text{ à } R, \quad (69)$$

$$M_{rk} = \sum_{i=1}^{N_I} \frac{\nu_{ri}\nu_{ki}}{C_{A_i}} + \sum_{j=1}^{N_{Ga}} \frac{\beta_{rj}\beta_{kj}}{C_{G_j}}. \quad (70)$$

3. Redox/affinage

3.2 Modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage [Pig07]

- $\frac{d\zeta_r}{dt}$ est déterminée en supposant que les réactions sont instantanées.
- A chaque instant, les équilibres chimiques sont vérifiés et l'état chimique s'adapte en fonction de la consommation ou de la production de gaz.
- En prenant la dérivée logarithmique des constantes d'équilibre, on a

$$\sum_{i=1}^{N_l} \frac{\nu_{ri}}{C_{A_i}} \frac{dC_{A_i}}{dt} + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} \frac{dC_{G_j}}{dt} = \frac{1}{K_r} \frac{dK_r}{dt}. \quad (68)$$

- En utilisant les équations d'évolution de C_{A_i} et de C_{G_j} , on obtient

$$\sum_{k=1}^R M_{rk} \frac{d\zeta_k}{dt} = \frac{d \ln K_r}{dT} \frac{dT}{dt} - \sum_{j=1}^{N_{ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} S_{b,G_j}, \text{ pour } r = 1 \text{ à } R, \quad (69)$$

$$M_{rk} = \sum_{i=1}^{N_l} \frac{\nu_{ri}\nu_{ki}}{C_{A_i}} + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \frac{\beta_{rj}\beta_{kj}}{C_{G_j}}. \quad (70)$$

- La matrice M , est symétrique : Problème bien posé.

3. Redox/affinage

3.3 Influence du couplage redox/affinage

- On considère un verre à 1600°C ($R_{\text{Fe}} = 0,2$, $C_{\text{Fe}} = 0,1\%$ en masse et $C_{\text{SO}_3} = 0,35\%$ en masse) dans lequel circule une population de bulles triée en 5 classes :

| Classe, k | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $N_{b,k} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ | $2,2 \cdot 10^7$ | $1,2 \cdot 10^8$ | $1,2 \cdot 10^8$ | $5,7 \cdot 10^7$ | $1,4 \cdot 10^7$ |
| $a_k \text{ (m)}$ | $4,9 \cdot 10^{-5}$ | $9,4 \cdot 10^{-5}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $2,3 \cdot 10^{-4}$ | $3,3 \cdot 10^{-4}$ |

Table 1 : Densités volumiques et rayons initiaux des différentes classes de bulles selon [SBTN05].

- Seules SO_2 et O_2 sont considérées comme espèces gazeuses.
- Initialement, les bulles ne sont composées que d' O_2 .

3. Redox/affinage

3.3 Influence du couplage redox/affinage

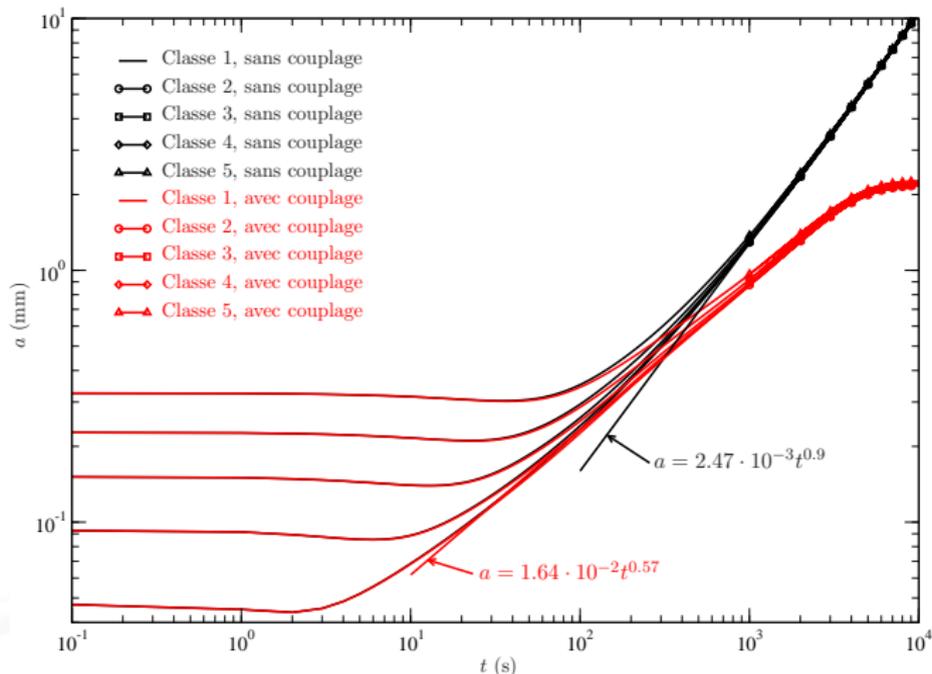


Figure 30 : a (mm) vs. t (s) pour les 5 classes avec et sans couplage chimique.

3. Redox/affinage

3.3 Influence du couplage redox/affinage

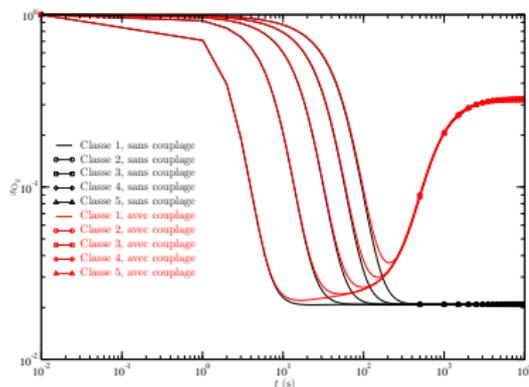


Figure 31 : x_{O_2} vs. t (s) pour les 5 classes avec et sans couplage chimique.

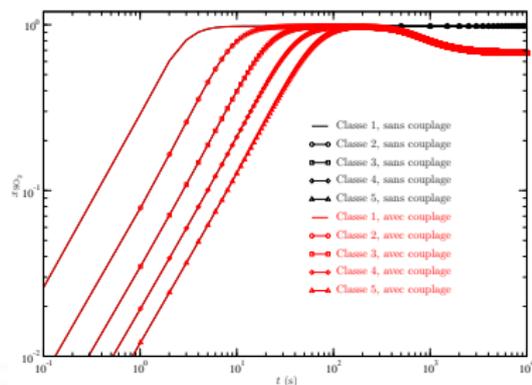


Figure 32 : x_{SO_2} vs. t (s) pour les 5 classes avec et sans couplage chimique.

3. Redox/affinage

3.3 Influence du couplage redox/affinage

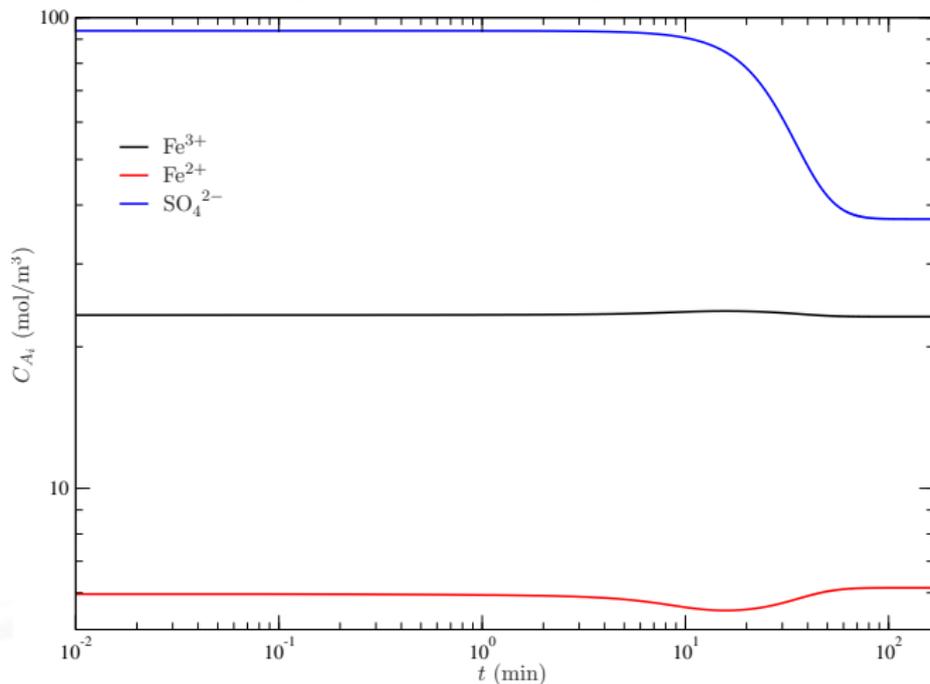


Figure 33 : C_{A_i} (mol/m³) vs. t (s) dans le verre dans la situation de couplage.

3. Redox/affinage

3.4 Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre

- On considère le même verre que dans l'exemple précédent avec la même population de bulles.
- Le verre est initialement à 1200°C et est chauffé jusqu'à 1600°C suivant deux taux de chauffe :
 1. $dT/dt = 10 \text{ K/min}$;
 2. $dT/dt = 1 \text{ K/min}$.
- L'objectif est de voir l'influence du taux de chauffe sur le verre à l'issue de la montée en température.

3. Redox/affinage

3.4 Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre

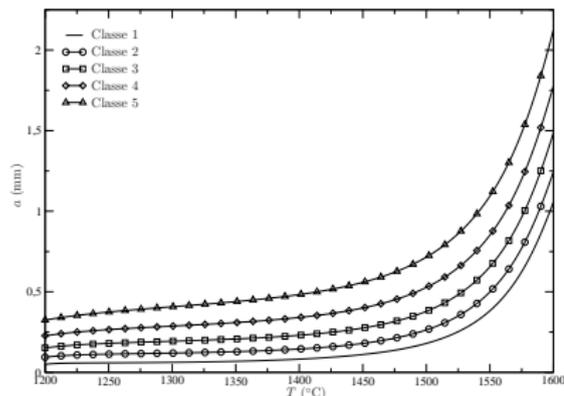


Figure 34 : a (mm) vs. T (°C) pour les 5 classes de bulles dans un verre chauffé à $\frac{dT}{dt} = 10$ K/min.

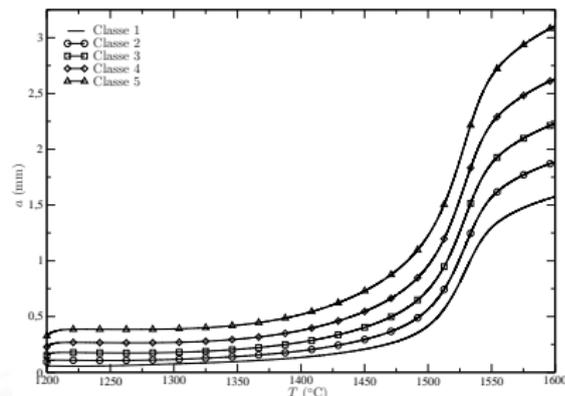


Figure 35 : a (mm) vs. T (°C) pour les 5 classes de bulles dans un verre chauffé à $\frac{dT}{dt} = 1$ K/min.

3. Redox/affinage

3.4 Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre

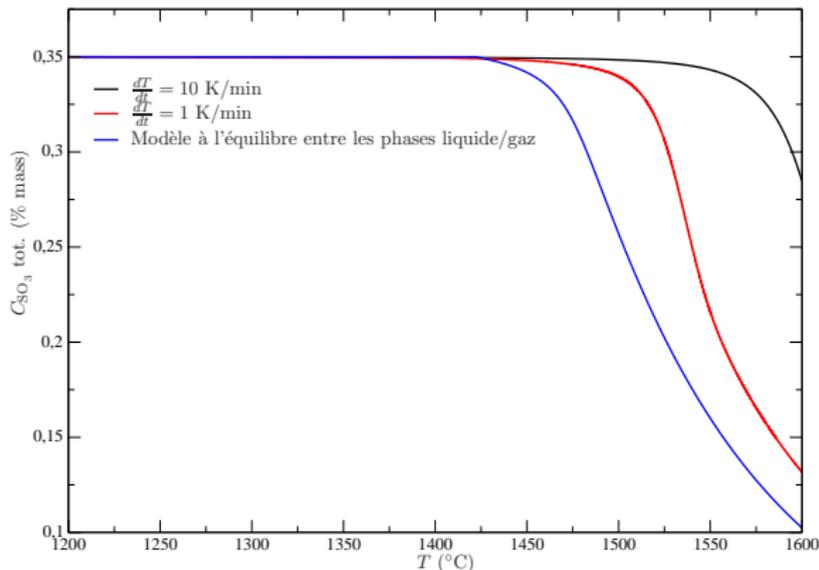


Figure 36 : C_{SO_3} total (% masse) vs. T ($^{\circ}C$) pour un verre chauffé à $\frac{dT}{dt} = 10$ et 1 K/min. Comparaison avec modèle à l'équilibre.

3. Redox/affinage

3.4 Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre

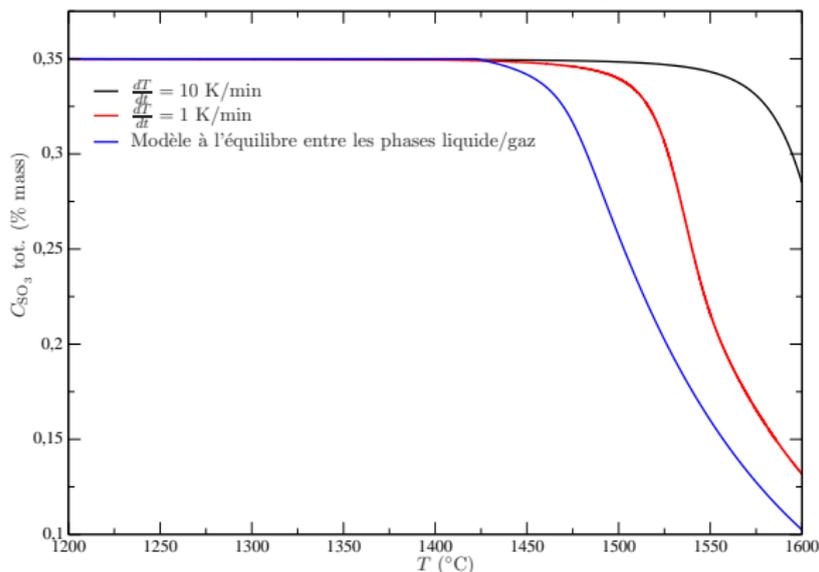


Figure 36 : C_{SO_3} total (% masse) vs. T ($^{\circ}\text{C}$) pour un verre chauffé à $\frac{dT}{dt} = 10$ et 1 K/min . Comparaison avec modèle à l'équilibre.

Le verre chauffé à un taux de chauffe élevé est sursaturé en sulfate.

3. Redox/affinage

3.4 Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre

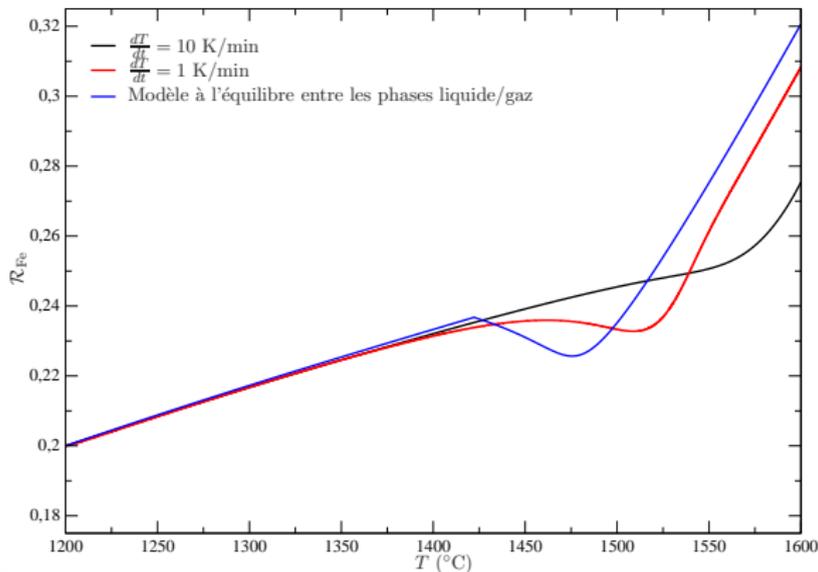


Figure 37 : \mathcal{R}_{Fe} vs. T ($^{\circ}\text{C}$) pour un verre chauffé à $\frac{dT}{dt} = 10$ et 1 K/min. Comparaison avec modèle à l'équilibre.

3. Redox/affinage

3.4 Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre

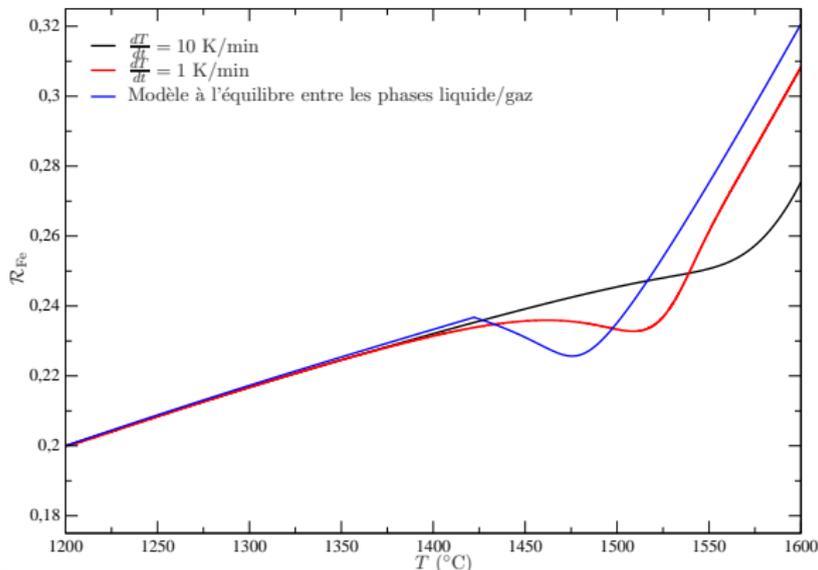


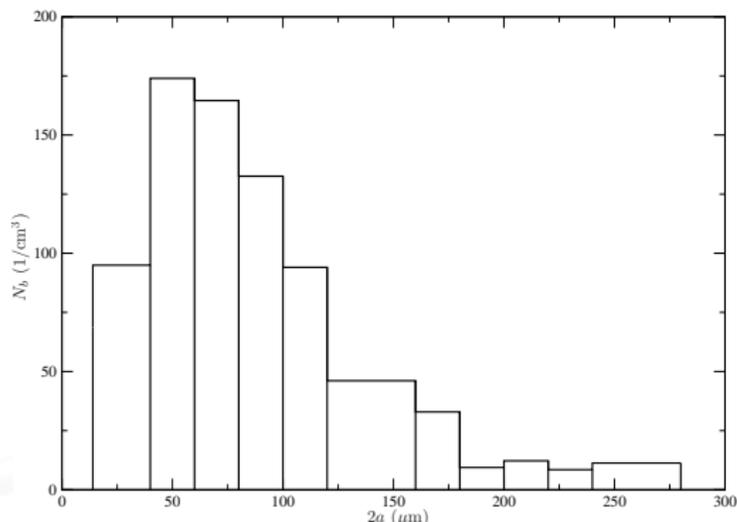
Figure 37 : \mathcal{R}_{Fe} vs. T ($^{\circ}\text{C}$) pour un verre chauffé à $\frac{dT}{dt} = 10$ et 1 K/min. Comparaison avec modèle à l'équilibre.

Le verre chauffé à un taux de chauffe élevé est plus oxydé.

3. Redox/affinage

3.5 Étude de l'évolution du nombre de bulles en fonction du temps

- On considère une population de bulles ayant la distribution de la Figure 38.



- 11 classes de bulles initialement composées de CO_2 et d' H_{20} .
- Les bulles sont disposées dans un creuset ($H = 20 \text{ cm}$) et migrent vers la surface libre.
- Les bulles ayant atteint la surface libre sont retirées du domaine calcul.

Figure 38 : Densité de bulles en fonction de $2a$.

3. Redox/affinage

3.5 Étude de l'évolution du nombre de bulles en fonction du temps

■ Le verre a pour caractéristiques principales :

- $\mathcal{R}_{\text{Fe}} = 0,2$;
- $C_{\text{Fe}} = 0,1$ % en masse ;
- $C_{\text{SO}_3} = 0,35$ % en masse.

■ Le calcul est conduit jusqu'à ce que le nombre de bulles soit égal à zéro.

■ Trois températures sont utilisées : 1200, 1300 et 1400°C.

3. Redox/affinage

3.5 Étude de l'évolution du nombre de bulles en fonction du temps

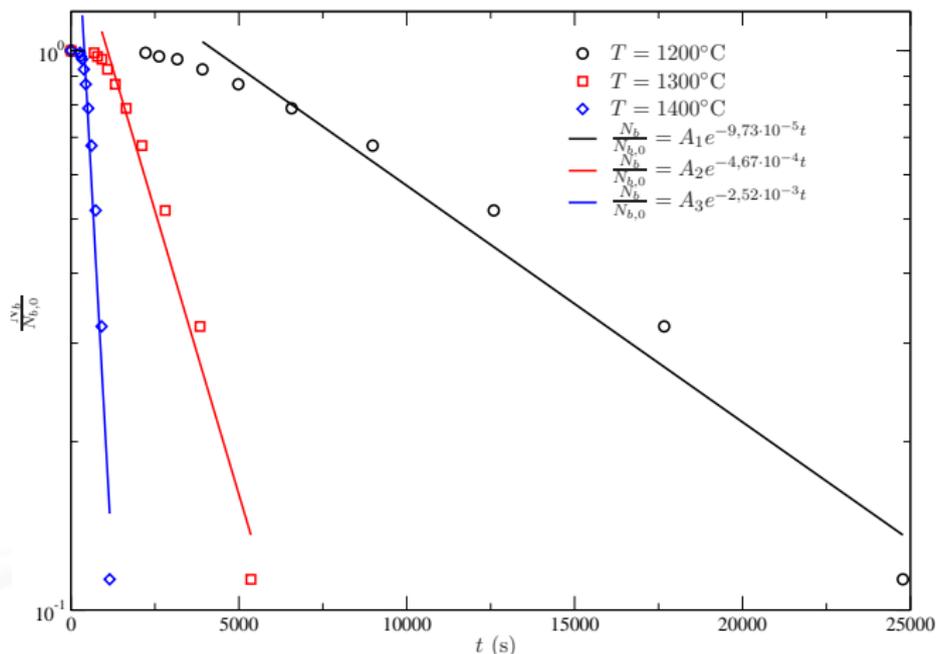


Figure 39 : $\frac{N_b}{N_{b,0}}$ vs. t (s) pour $T = 1200, 1300$ et 1400°C .

3. Redox/affinage

3.5 Étude de l'évolution du nombre de bulles en fonction du temps

- A l'instar de Bastick [Bas56], on retrouve les caractéristiques principales :
 - Décroissance exponentielle du nombre de bulles en fonction du temps ;
 - Le taux de décroissance augmente avec la température ;
 - L'ordre de grandeur est bien retrouvé :
 - ▶ A $T = 1300^{\circ}\text{C}$, on trouve $\alpha = 4,67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
 - ▶ Bastick avait trouvé $\alpha = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $T = 1350^{\circ}\text{C}$.
- Attention, les compositions de verre sont différentes.

3. Redox/affinage

3.6 Synthèse

- Modèle théorique basé sur le fait que les réactions sont infiniment rapides.
- Les taux de croissance des bulles changent fortement lorsque la consommation des gaz est prise en compte.
- A fort taux de chauffe, la chimie du verre à l'issue de l'affinage n'est pas à l'équilibre thermodynamique.
- Les évolutions de population obtenues par le modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage reproduisent les expériences en creuset.

3. Redox/affinage

3.6 Synthèse

- Modèle théorique basé sur le fait que les réactions sont infiniment rapides.
- Les taux de croissance des bulles changent fortement lorsque la consommation des gaz est prise en compte.
- A fort taux de chauffe, la chimie du verre à l'issue de l'affinage n'est pas à l'équilibre thermodynamique.
- Les évolutions de population obtenues par le modèle couplant l'oxydo-réduction et l'affinage reproduisent les expériences en creuset.

Modèle à étendre en tenant compte de l'aspect spatial.

Plan

Remerciement

- **Marie-Hélène Chopinet, Jean-Marc Flesselles** qui m'ont tant appris.
- **Dorothee Martin, Olivier Mario, Neill McDonald** pour la collaboration très fructueuse.
- **Étudiants** : **Éric Grignon** (stage M2 2007), **Marion Perrodin** (thèse 2011), **Helena Kočárková** (thèse 2011), **Damien Boloré** (doctorant).
- **Collaborateurs** : **Éric Climent** (IMFT, Toulouse), **Florence Rouyer** (Lab. Navier, Champs-sur-Marne), **Olivier Masbernat** et **Anne-Marie Billet** (LGC, Toulouse), **Mike Toplis** (Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse).

Remerciement

- **Marie-Hélène Chopinet, Jean-Marc Flesselles** qui m'ont tant appris.
- **Dorothee Martin, Olivier Mario, Neill McDonald** pour la collaboration très fructueuse.
- **Étudiants** : **Éric Grignon** (stage M2 2007), **Marion Perrodin** (thèse 2011), **Helena Kočárková** (thèse 2011), **Damien Boloré** (doctorant).
- **Collaborateurs** : **Éric Climent** (IMFT, Toulouse), **Florence Rouyer** (Lab. Navier, Champs-sur-Marne), **Olivier Masbernat** et **Anne-Marie Billet** (LGC, Toulouse), **Mike Toplis** (Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse).

Merci à Lionel Montagne et Francois Méar pour leur confiance.

Merci de votre attention !

Références I



R. E. Bastick.

Laboratory experiments on the refining of glass.

In Symposium sur l'affinage du verre, pages 127–138,
Paris, 1956.



R. G. C. Beerkens.

Analysis of advanced and fast fining processes for glass melts.

In Advances in Fusion and Processing of Glass III, pages
3–24. American Ceramic Society, New York, 2003.



M.-H. Chopinet, D. Lizarazu, and C. Rocanière.

L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre.

C. R. Chimie, 5:939–949, 2002.

Références II

-  E. J. Hornyak and M. C. Weinberg.
Velocity of a freely rising gas bubble in a soda-lime silicate glass melt.
J. Amer. Ceram. Soc., 67:C244–C246, 1984.
-  J. Matyas and L. Němec.
Behaviour of bubble files in glass melting space.
Glastechn. Ber., 76:71–80, 2003.
-  F. Pigeonneau.
Coupled modelling of redox reactions and glass melt fining processes.
Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, 48(2):66–72, 2007.

Références III



F. Pigeonneau.

Mass transfer of rising bubble in molten glass with instantaneous oxidation-reduction reaction.

Chem. Eng. Sci., 64:3120–3129, 2009.



F. Pigeonneau.

Mechanism of mass transfer between a bubble initially composed of oxygen and molten glass.

Int. J. Heat Mass Transfer, 54:1448–1455, 2011.



I. Prigogine and D. Kondepudi.

Thermodynamique. Des moteurs thermiques aux structures dissipatives.

Odile Jacob, Paris, 1999.

Références IV



O. Stahlavsky, J. Brada, M. Trochta, and L. Němec.

The bubble effect on the redox state of glass.

In VIII International Seminar on Mathematical Modelling and Advanced Numerical Methods in Furnaces Design and Operation, Velké Karlovice, 2005.



J. Villiermaux.

Génie de la réaction chimique.

Tec & Doc Lavoisier, Paris, 1993.