



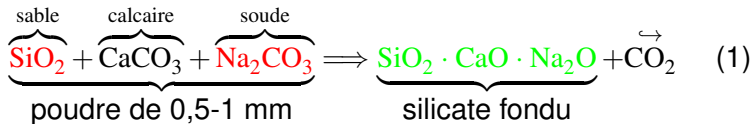
Nancy, le 24 janvier 2019

## **Modélisation des processus d'affinage et d'oxydoréduction dans les fours industriels**

F. Pigeonneau (Mines-ParisTech PSL - CEMEF)

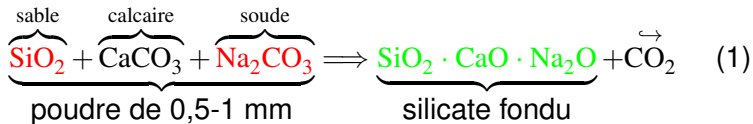


# 1. Affinage des liquides formateurs de verre <sup>2</sup>



- ▶ 200 kg de CO<sub>2</sub>/tonne de verre :
  - ▶ 25 Nm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de verre, soit **140 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de verre à T = 1400°C.**
- ▶ La faible solubilité du CO<sub>2</sub> ⇒ formation de bulles : **10<sup>8</sup> bulles/m<sup>3</sup>.**

# 1. Affinage des liquides formateurs de verre <sup>2</sup>



- ▶ 200 kg de CO<sub>2</sub>/tonne de verre :
  - ▶ 25 Nm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de verre, soit **140 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de verre à T = 1400°C.**
- ▶ La faible solubilité du CO<sub>2</sub> ⇒ formation de bulles : **10<sup>8</sup> bulles/m<sup>3</sup>.**

**Affinage : élimination des inclusions gazeuses et des infondus**

# 1. Affinage des liquides formateurs de verre <sup>3</sup>

- ▶ Comment faire pour éliminer les bulles ?

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

- ▶ Augmenter  $T$  ;
- ▶ Augmenter  $a$ .
- ▶ Pour faire grossir les bulles, on ajoute des « **affinants** » :
  - ▶ Sulfate :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ;
  - ▶ Métaux de transition :  $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ , etc.
- ▶ ↗  $T$ , l'état réduit favorisé  $\Rightarrow$  **désolubilisation des gaz** « **affinants** »  $\text{O}_2$  et  $\text{SO}_2$ .

## 1. Affinage des liquides formateurs de verre

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

### 2.1 Modèle thermodynamique

### 2.2 Affinage d'un verre à vitre

## 3. Transfert de masse entre bulle et verre

### 3.1 Bulle isolée

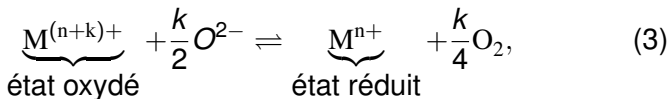
### 3.2 Population de bulles

## 4. Synthèse

## 5. Élaboration du verre selon le génie chimique

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

### 2.1 Modèle thermodynamique



- ▶ La production d'entropie liée à cette réaction<sup>1</sup> :

$$d_i S = \frac{\mathcal{A}}{T} d\zeta, \quad \mathcal{A} = \mu_{M^{(n+k)+}} + \frac{k}{2} \mu_{O^{2-}} - \mu_{M^{n+}} - \frac{k}{4} \mu_{O_2}. \quad (4)$$

- ▶ L'équilibre thermodynamique  $\Rightarrow \mathcal{A} = 0$  :

$$K_M = \frac{a_{M^{n+}} a_{O_2}^{k/4}}{a_{M^{(n+k)+}} a_{O^{2-}}^{k/2}}, \quad K'_M = \frac{C_{M^{n+}} P_{O_2}^{k/4}}{C_{M^{(n+k)+}}}. \quad (5)$$

---

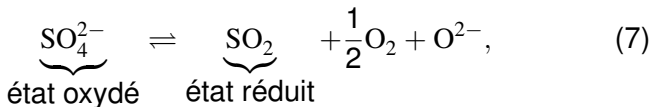
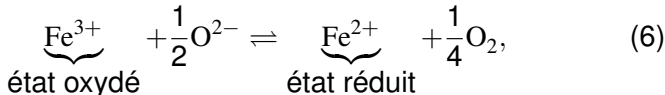
1. I. PRIGOGINE/D. KONDEPUDI : Thermodynamique. Des moteurs thermiques aux structures dissipatives, Paris 1999.

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

6

### 2.1 Modèle thermodynamique

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



$$d_i S = \frac{1}{T} (\mathcal{A}_{\text{Fe}} d\zeta_{\text{Fe}} + \mathcal{A}_{\text{S}} d\zeta_{\text{S}}). \quad (8)$$

- ▶ A l'équilibre chimique :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\text{Fe}} = 0, \quad K_{\text{Fe}} &= \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} P_{\text{O}_2}^{1/4}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} \\ \mathcal{A}_{\text{S}} = 0, \quad K_{\text{S}} &= \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{C_{\text{SO}_4^{2-}}}. \end{aligned} \quad (9)$$

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

7

### 2.1 Modèle thermodynamique

- ▶ 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 :

$$\mu_{\text{O}_2}(\text{Verre}) = \mu_{\text{O}_2}(\text{Gaz}) \Rightarrow C_{\text{O}_2} = \underbrace{\mathcal{L}_{\text{O}_2}}_{\text{Constante de Henry}} P_{\text{O}_2}, \quad (10)$$

$$\mathcal{L}_{\text{O}_2} = A_{\text{O}_2}^{(s)} e^{B_{\text{O}_2}^{(s)}/T}. \quad (11)$$



## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

### 2.1 Modèle thermodynamique

- $R$  réactions d'oxydo-réduction :

$$\sum_{i=1}^{N_l} \nu'_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_g} \beta'_{rj} G_j \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_l} \nu''_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_g} \beta''_{rj} G_j, \quad r \in [1; R]. \quad (12)$$

- $A_i$  : espèce ionique  $i \in [1; N_l]$ ;  $G_j$  : espèce gazeuse  $j \in [1; N_g]$

$$\frac{\mathcal{A}_r}{\mathcal{R}T} = -\frac{\Delta G_r}{\mathcal{R}T} - \ln \prod_{i=1}^{N_l} C_{A_i}^{\nu'_{ri}} \prod_{j=1}^{N_g} C_{G_j}^{\beta'_{rj}}, \quad (13)$$

$$\nu_{ri} = \nu''_{ri} - \nu'_{ri}, \forall i \in [1; N_l], \quad \beta_{rj} = \beta''_{rj} - \beta'_{rj}, \forall j \in [1; N_g]. \quad (14)$$

- Les équilibres entre les deux phases sont pour les  $N_g$  gaz :

$$\alpha_j G_j(g) \rightleftharpoons G_j(f), \forall j \in [1; N_g] \quad (15)$$

$$C_{G_j} = \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_j}, \quad \mathcal{L}_{G_j} = A_{G_j}^{(s)} e^{B_{G_j}^{(s)}/T}. \quad (16)$$

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

### 2.1 Modèle thermodynamique

- ▶ **équilibre thermodynamique entre un liquide et une phase atmosphérique à  $P_{atm}$ .**
  - ▶  $K_r$  : obtenue par équilibrage chimique<sup>2</sup>, par électrochimie<sup>3</sup>.
  - ▶  $\mathcal{L}_{G_j}$  : obtenues par calcul (gaz physiquement dissous), par équilibrage et analyse chimique (gaz chimiquement dissous)<sup>4</sup>.
- ▶ Modèle résolu numériquement par la recherche des zéros de  $R + N_g$  équilibres des réactions et des gaz entre les deux phases sous Python.

---

2. M.-H. CHOPINET/D. LIZARAZU/C. ROCANIÈRE : L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre, in : C. R. Chim. 5.12 (déc. 2002), p. 939–949.

3. C. RÜSSEL : Iron oxide-doped alkali-lime-silica glasses, in : Glstech. Ber 66 (1993), p. 68–74.

4. F. W. KRÄMER : Solubility of gases in glass melts, in : Properties of glass-forming melts, 2005, chap. 13, p. 405–482.

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

### 2.2 Affinage d'un verre à vitre

- ▶ Verre affiné au sulfate à faible concentration en Fe. A 1280°C :

$$\mathcal{R}_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Fe}}} = 0,186, \quad (17)$$

$$C_{\text{SO}_3^{2-}} = 0,49 \text{ \% masse.} \quad (18)$$

- ▶  $K_r$  prises dans les 2 références<sup>5</sup>.
- ▶  $\mathcal{L}_{G_j}$  issues de Beerkens.

---

5. CHOPINET/LIZARAZU/ROCANIÈRE : L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre (cf. note 2) ; R. G. C. BEERKENS : Analysis of advanced and fast fining processes for glass melts, in : *Advances in Fusion and Processing of Glass III*, New York 2003, p. 3–24.

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

### 2.2 Affinage d'un verre à vitre

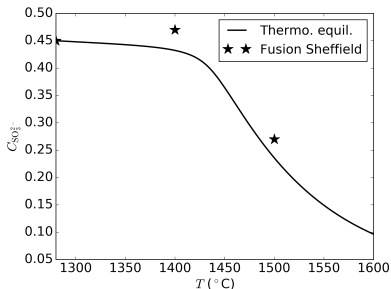


FIGURE 1 –  $C_{\text{SO}_3^{2-}}$  (% masse) vs.  $T$ .

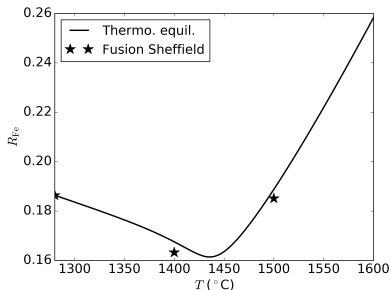


FIGURE 2 –  $R_{\text{Fe}}$  vs.  $T$ .

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

### 2.2 Affinage d'un verre à vitre

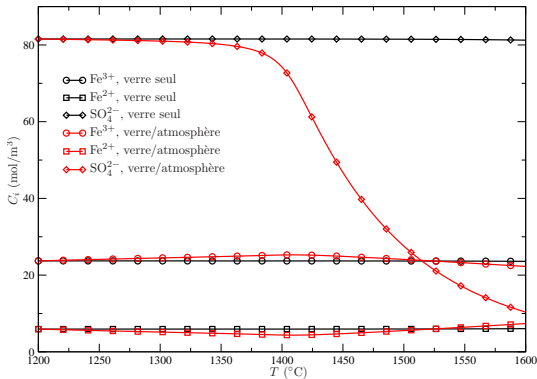


FIGURE 3 –  $C_i$  vs  $T$  pour un verre équilibré avec ou sans atmosphère.

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

### 2.2 Affinage d'un verre à vitre

- ▶ Le volume de gaz produit lors des réactions :

$$V_{\text{gaz}} = \frac{\mathcal{R}T \sum_{j=1}^{N_g} C_{G_j}(g)}{P_0} - V_{\text{gaz}}(T_0), \quad (19)$$

- ▶ et le taux de production de gaz

$$J_{\text{gaz}} = \frac{dV_{\text{gaz}}}{dT} \frac{dT}{dt}. \quad (20)$$

## 2. Oxydoréduction des liquides formateurs de verre

### 2.2 Affinage d'un verre à vitre

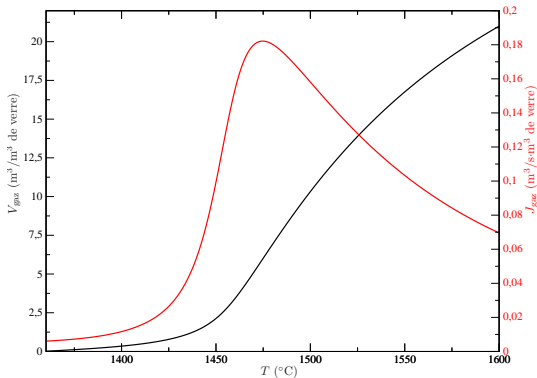
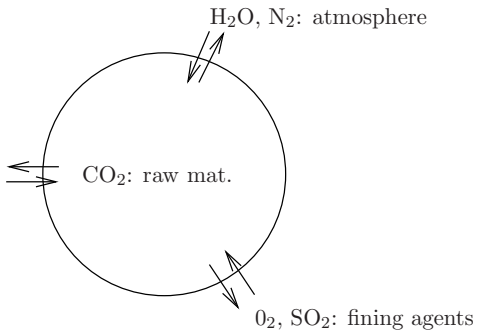


FIGURE 4 –  $V_{\text{gaz}}$  et  $J_{\text{gaz}}$  vs  $T$ .

# 3. Transfert de masse entre bulle et verre

## 3.1 Bulle isolée

molten glass

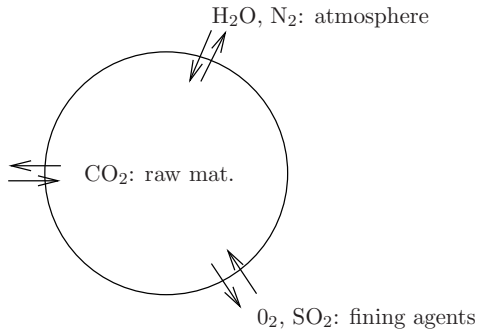




### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.1 Bulle isolée

molten glass



**Transfert de masse avec des bulles multicomposants.**

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.1 Bulle isolée

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

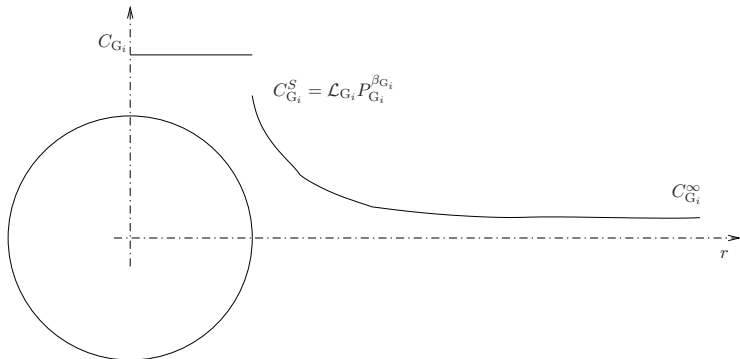


FIGURE 5 –  $C_i$  vs.  $r$ .

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.1 Bulle isolée

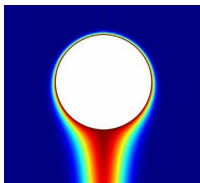


FIGURE 6 –  $C_{O_2}$  autour d'une bulle en ascension.

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

$$J_{G_i} = \frac{D_{G_i} (C_{G_i}^\infty - C_{G_i}^S)}{\delta} = \frac{2a}{\delta} \frac{D_{G_i}}{2a} (C_{G_i}^\infty - C_{G_i}^S). \quad (21)$$

- Le nombre de **Sherwood** est donc :

$$Sh_{G_i} = \frac{2a}{\delta}, \quad Sh_{G_i} = f(Pe_{G_i}), \quad \text{avec } Pe_{G_i} = \frac{2aV_T}{D_{G_i}}. \quad (22)$$

# 3. Transfert de masse entre bulle et verre

## 3.1 Bulle isolée

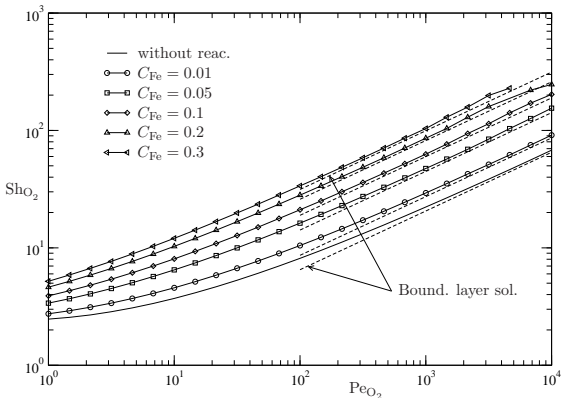


FIGURE 7 –  $Sh_{O_2}$  vs.  $Pe_{O_2}$  et en fonction de  $C_{Fe}$  à  $T = 1400^\circ C$ <sup>6</sup>.

6. F. PIGEONNEAU : Mass transfer of rising bubble in molten glass with instantaneous oxidation-reduction reaction, in : *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009), p. 3120–3129.

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.1 Bulle isolée

- ▶  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{O}_2$  and  $\text{SO}_2$ .

$$\frac{dn_{G_i}}{dt} = 2\pi a \text{Sh}_{G_i} D_{G_i} (C_{G_i}^\infty - \mathcal{L}_{G_i} P_{G_i}^{\beta_{G_i}}), \quad (23)$$

$$\frac{3\mathcal{R}T \sum_{i=1}^{N_g} n_{G_i}}{4\pi a^3} = P_0 + \rho g(H - z) + \frac{2\sigma}{a}, \quad (24)$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{ga^2}{3\nu}. \quad (25)$$

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

## 3. Transfert de masse entre bulle et verre

### 3.1 Bulle isolée

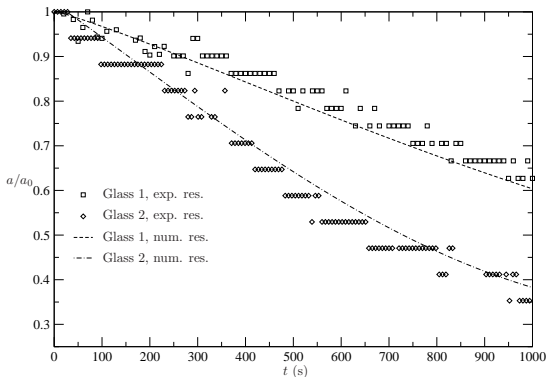


FIGURE 8 –  $a/a_0$  vs.  $t$  pour 2 verres à taux de fer différents  $T = 1400^\circ\text{C}$ <sup>8</sup>.

7. F. PIGEONNEAU/D. MARTIN/O. MARIO : Shrinkage of oxygen bubble rising in a molten glass, in : Chem. Eng. Sci. 65 (2010), p. 3158–3168.

8. Ibid.

# 3. Transfert de masse entre bulle et verre

## 3.1 Bulle isolée

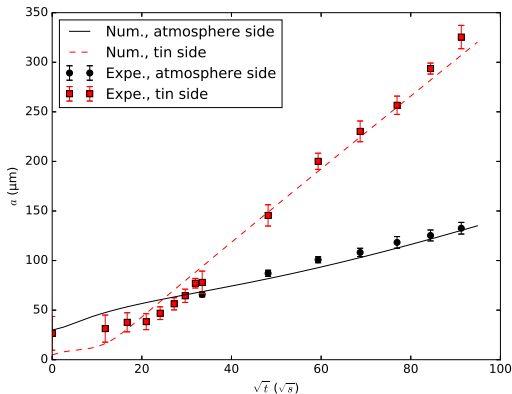


FIGURE 9 –  $a$  ( $\mu\text{m}$ ) vs.  $\sqrt{t}$  ( $\sqrt{\text{s}}$ ) pour un verre à vitre<sup>9</sup>.

9. D. BOLORÉ/F. PIGEONNEAU : Spatial distribution of nucleated bubbles in molten glasses undergoing coalescence and growth, in : *J. Am. Ceram. Soc.* 101.5 (2018), p. 1892–1905.

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

- ▶ Une bulle échange  $\sim 10^{-8}$  mol/s.
- ▶ Dans un verre en cours d'élaboration,  $N_b \sim 10^8$  bulles/m<sup>3</sup>.

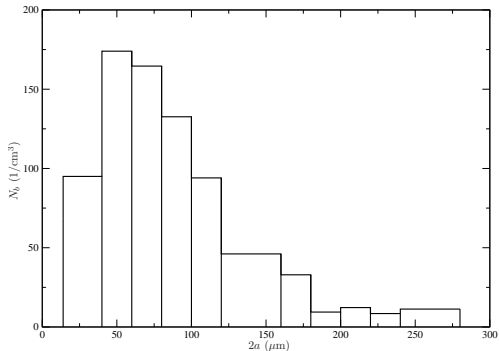


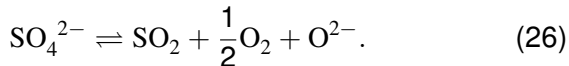
FIGURE 10 –  $N_b$  vs.  $2a$  dans un verre en fusion ( $T = 1300^\circ\text{C}$ ) (données SGR/EV, N. McDonald).



### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

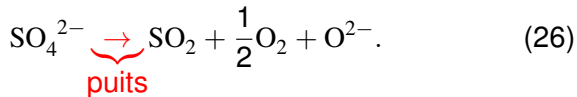
- ▶ La **consommation** (**libération**) d'un nuage de bulles est un **puits** (**une source**) importante de gaz :



### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

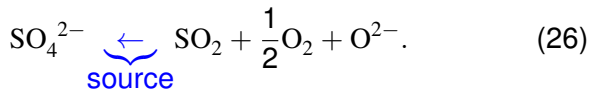
- ▶ La **consommation** (**libération**) d'un nuage de bulles est un **puits** (**une source**) importante de gaz :



### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

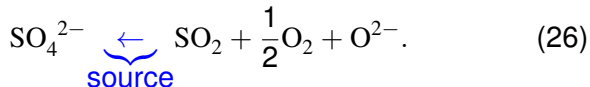
- ▶ La **consommation** (**libération**) d'un nuage de bulles est un **puits** (**une source**) importante de gaz :



### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

- La **consommation** (libération) d'un nuage de bulles est un **puits** (une source) importante de gaz :



**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. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

- ▶ **Milieu spatialement homogène**  $\Rightarrow$  seul  $t$  est considéré.
- ▶ **Milieu** = liquide +  $N_{cl}$  classes de bulles,  $N_{b,k}$  ( $k = 1, N_{cl}$ ).
- ▶  $R$  réactions sont prises en compte :

$$\sum_{i=1}^{N_l} \nu'_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta'_{rj} G_j \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_l} \nu''_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta''_{rj} G_j, \quad (27)$$

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{ri} \dot{\zeta}_r, \quad \text{pour } i = 1 \text{ à } N_l, \quad (28)$$

$$\frac{dC_{G_j}}{dt} = \sum_{r=1}^R \beta_{rj} \dot{\zeta}_r + S_{b,G_j}, \quad \text{pour } j = 1 \text{ à } N_g. \quad (29)$$

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

- ▶ **Milieu spatialement homogène**  $\Rightarrow$  seul  $t$  est considéré.
- ▶ **Milieu** = liquide +  $N_{cl}$  classes de bulles,  $N_{b,k}$  ( $k = 1, N_{cl}$ ).
- ▶  $R$  réactions sont prises en compte :

$$\sum_{i=1}^{N_l} \nu'_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta'_{rj} G_j \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_l} \nu''_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta''_{rj} G_j, \quad (27)$$

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{ri} \dot{\zeta}_r, \quad \text{pour } i = 1 \text{ à } N_l, \quad (28)$$

$$\frac{dC_{G_j}}{dt} = \sum_{r=1}^R \beta_{rj} \dot{\zeta}_r + S_{b,G_j}, \quad \text{pour } j = 1 \text{ à } N_g. \quad (29)$$

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

- ▶ **Milieu spatialement homogène**  $\Rightarrow$  seul  $t$  est considéré.
- ▶ **Milieu** = liquide +  $N_{cl}$  classes de bulles,  $N_{b,k}$  ( $k = 1, N_{cl}$ ).
- ▶  $R$  réactions sont prises en compte :

$$\sum_{i=1}^{N_l} \nu'_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta'_{rj} G_j \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_l} \nu''_{ri} A_i + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \beta''_{rj} G_j, \quad (27)$$

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{ri} \dot{\zeta}_r, \quad \text{pour } i = 1 \text{ à } N_l, \quad (28)$$

$$\frac{dC_{G_j}}{dt} = \sum_{r=1}^R \beta_{rj} \dot{\zeta}_r + S_{b,G_j}, \quad \text{pour } j = 1 \text{ à } N_g. \quad (29)$$

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

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



### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

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

$$\frac{dn_{G_j}}{dt} = 2\pi a \text{Sh}_{G_j} \mathcal{D}_{G_j} \left( C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right). \quad (30)$$

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

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

$$\frac{dn_{G_j}}{dt} = 2\pi a \text{Sh}_{G_j} \mathcal{D}_{G_j} \left( C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right). \quad (30)$$

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

$$N_{b,k} \frac{dn_{G_j}}{dt} = 2\pi a_k \text{Sh}_{G_j,k} \mathcal{D}_{G_j} \left( C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right) N_{b,k}. \quad (31)$$

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

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

$$\frac{dn_{G_j}}{dt} = 2\pi a \text{Sh}_{G_j} \mathcal{D}_{G_j} \left( C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right). \quad (30)$$

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

$$N_{b,k} \frac{dn_{G_j}}{dt} = 2\pi a_k \text{Sh}_{G_j,k} \mathcal{D}_{G_j} \left( C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right) N_{b,k}. \quad (31)$$

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

$$S_{b,G_j} = -2\pi \mathcal{D}_{G_j} \sum_{k=1}^{N_{cl}} a_k \text{Sh}_{G_j,k} \left( C_{G_j} - \mathcal{L}_{G_j} P_{G_j}^{\alpha_{G_j}} \right) N_{b,k}. \quad (32)$$

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

- ▶  $\dot{\zeta}_r$  est déterminée en supposant que les réactions sont instantanées.
- ▶  $\forall t$ , équilibres chimiques vérifiés et l'état chimique s'adapte à consommation ou production de gaz.

$$\sum_{i=1}^{N_l} \frac{\nu_{ri}}{C_{A_i}} \frac{dC_{A_i}}{dt} + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} \frac{dC_{G_j}}{dt} = \frac{1}{K_r} \frac{dK_r}{dt}, \quad (33)$$

$$\sum_{k=1}^R M_{rk} \dot{\zeta}_k = \frac{d \ln K_r}{dT} \frac{dT}{dt} - \sum_{j=1}^{N_g} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} S_{b,G_j}, \quad r \in [1; R] \quad (34)$$

$$M_{rk} = \sum_{i=1}^{N_l} \frac{\nu_{ri} \nu_{ki}}{C_{A_i}} + \sum_{j=1}^{N_g} \frac{\beta_{rj} \beta_{kj}}{C_{G_j}}. \quad (35)$$

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

- ▶  $\dot{\zeta}_r$  est déterminée en supposant que les réactions sont instantanées.
- ▶  $\forall t$ , équilibres chimiques vérifiés et l'état chimique s'adapte à consommation ou production de gaz.

$$\sum_{i=1}^{N_l} \frac{\nu_{ri}}{C_{A_i}} \frac{dC_{A_i}}{dt} + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} \frac{dC_{G_j}}{dt} = \frac{1}{K_r} \frac{dK_r}{dt}, \quad (33)$$

$$\sum_{k=1}^R M_{rk} \dot{\zeta}_k = \frac{d \ln K_r}{dT} \frac{dT}{dt} - \sum_{j=1}^{N_g} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} S_{b,G_j}, \quad r \in [1; R] \quad (34)$$

$$M_{rk} = \sum_{i=1}^{N_l} \frac{\nu_{ri} \nu_{ki}}{C_{A_i}} + \sum_{j=1}^{N_g} \frac{\beta_{rj} \beta_{kj}}{C_{G_j}}. \quad (35)$$

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

- ▶  $\zeta_r$  est déterminée en supposant que les réactions sont instantanées.
- ▶  $\forall t$ , équilibres chimiques vérifiés et l'état chimique s'adapte à consommation ou production de gaz.

$$\sum_{i=1}^{N_l} \frac{\nu_{ri}}{C_{A_i}} \frac{dC_{A_i}}{dt} + \sum_{j=1}^{N_{ga}} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} \frac{dC_{G_j}}{dt} = \frac{1}{K_r} \frac{dK_r}{dt}, \quad (33)$$

$$\sum_{k=1}^R M_{rk} \dot{\zeta}_k = \frac{d \ln K_r}{dT} \frac{dT}{dt} - \sum_{j=1}^{N_g} \frac{\beta_{rj}}{C_{G_j}} S_{b,G_j}, \quad r \in [1; R] \quad (34)$$

$$M_{rk} = \sum_{i=1}^{N_l} \frac{\nu_{ri} \nu_{ki}}{C_{A_i}} + \sum_{j=1}^{N_g} \frac{\beta_{rj} \beta_{kj}}{C_{G_j}}. \quad (35)$$

### 3. Transfert de masse entre bulle et verre

#### 3.2 Population de bulles

- ▶ Verre :  $T = 1200^{\circ}\text{C}$  ( $R_{\text{Fe}} = 0,2$ ,  $C_{\text{Fe}} = 0,1\%$  m et  $C_{\text{SO}_3} = 0,35\%$  m) avec 5 classes de bulles<sup>10</sup> :

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

- ▶ Seules  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$  sont considérées.
- ▶ Initialement, les bulles ne sont composées que d' $\text{O}_2$ .
  1.  $dT/dt = 10$  K/min ;
  2.  $dT/dt = 1$  K/min.

---

10. O. STAHLAVSKY et al. : 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.

# 3. Transfert de masse entre bulle et verre

## 3.2 Population de bulles

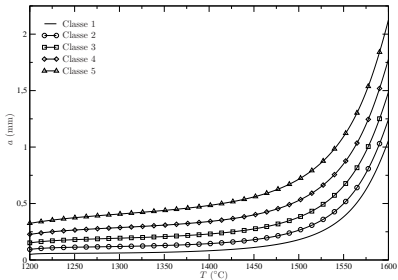


FIGURE 11 –  $a$  (mm) vs.  $T$  (°C) pour les 5 classes à  $\frac{dT}{dt} = 10$  K/min.

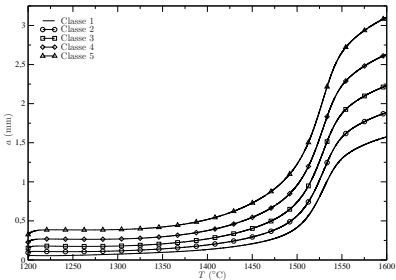


FIGURE 12 –  $a$  (mm) vs.  $T$  (°C) pour les 5 classes à  $\frac{dT}{dt} = 1$  K/min.



# 3. Transfert de masse entre bulle et verre

## 3.2 Population de bulles

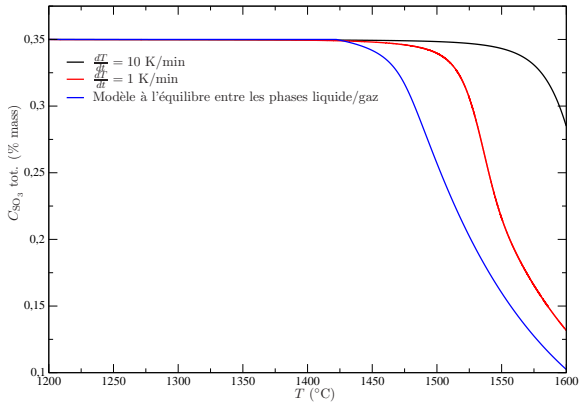


FIGURE 13 –  $C_{\text{SO}_3}$  total (% masse) vs.  $T (^{\circ}\text{C})$ .

# 3. Transfert de masse entre bulle et verre

## 3.2 Population de bulles

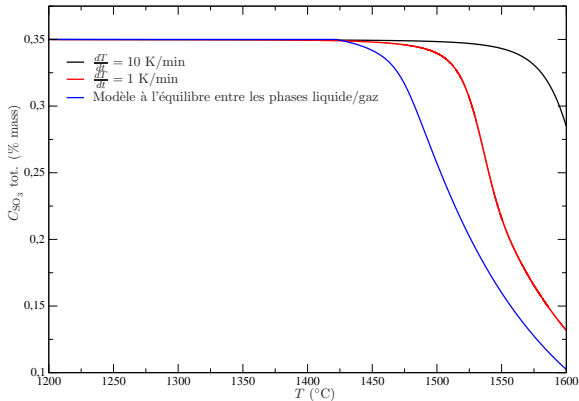


FIGURE 13 –  $C_{\text{SO}_3}$  total (% masse) vs.  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

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

# 3. Transfert de masse entre bulle et verre

## 3.2 Population de bulles

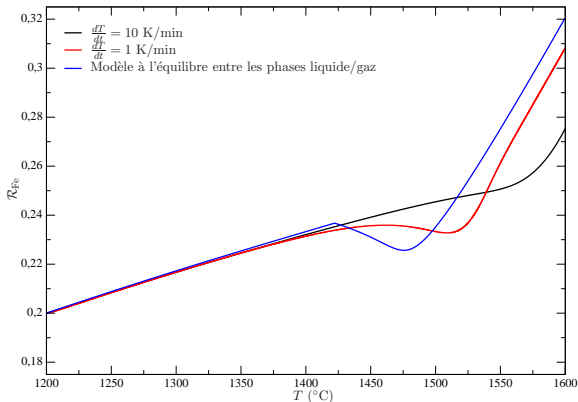


FIGURE 14 –  $\mathcal{R}_{\text{Fe}}$  vs.  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

# 3. Transfert de masse entre bulle et verre

## 3.2 Population de bulles

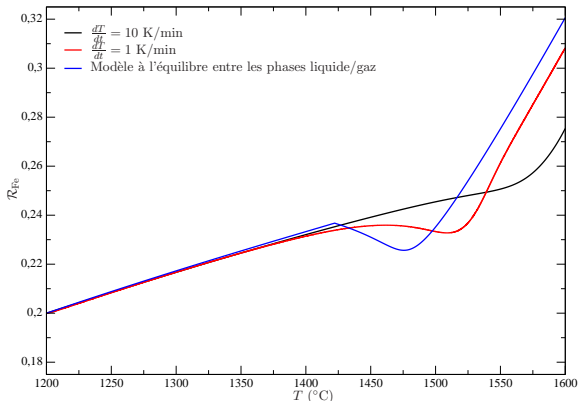


FIGURE 14 –  $\mathcal{R}_{\text{Fe}}$  vs.  $T$  (°C).

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

## 4. Synthèse

- ▶ Modèle thermodynamique permet de décrire facilement les interactions entre le verre et une phase gazeuse.
- ▶ Modèle cinétique 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.**

## 4. Synthèse

- ▶ Modèle thermodynamique permet de décrire facilement les interactions entre le verre et une phase gazeuse.
- ▶ Modèle cinétique 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.**
- ▶ Remerciements :
  - ▶ Marie-Hélène Chopinet, Jean-Marc Flesselles, Dorothée Martin, Olivier Mario, Neill McDonald.
  - ▶ Étudiants : Éric Grignon (stage M2 2007), Marion Perrodin (thèse 2011), Helena Kočárková (thèse 2011), Damien Boloré (thèse 2017), Luiz Pereira (doctorant CEA).

# 5. Élaboration du verre selon le génie chimique

- ▶ Selon Bastick <sup>11</sup>,  $N(t)$  :

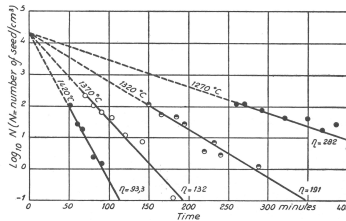


Fig. 2  
Curve giving the number of seed as a function of time  
Soda lime silica glass with arsenic oxide (Glass A)

FIGURE 15 –  $N$  vs.  $t$  en creuset (système fermé).

$$N(t) = N_0 e^{-\alpha t}, \quad (36)$$

11. R. E. BASTICK : Laboratory experiments on the refining of glass, in : Symposium sur l'affinage du verre, Paris 1956, p. 127–138.

## 5. Élaboration du verre selon le génie chimique

- ▶  $N(t)$  peut-être vu comme le **degré de conversion** de la matière première en liquide d'un réacteur fermé (RF) :

$$X_{RF}(t) = 1 - \frac{N(t)}{N_0} = 1 - e^{-\alpha t}. \quad (37)$$

- ▶ Pour un réacteur ouvert (RO), le processus se fait le long des trajectoires des particules fluides :
  - ▶  $X_{RO}$  est une intégrale pondérée par la distribution des temps de séjour  $E(t)$ <sup>12</sup> :

$$X_{RO} = \int_0^{\infty} X_{RF}(t)E(t)dt = 1 - \hat{E}(\alpha), \quad (38)$$

$$\hat{E}(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha t}E(t)dt. \quad (39)$$



## 5. Élaboration du verre selon le génie chimique

- ▶ Deux types de réacteurs modèles :
  - ▶ Réacteur parfaitement agité :

$$E(t) = \frac{e^{-t/\langle t \rangle}}{\langle t \rangle}, \quad (40)$$

$$\hat{E}(p) = \frac{1}{1 + \langle t \rangle p}. \quad (41)$$

- ▶ Réacteur piston :

$$E(t) = \delta(t - \langle t \rangle), \quad (42)$$

$$\hat{E}(p) = e^{-\langle t \rangle p}. \quad (43)$$

- ▶  $\langle t \rangle$  est égal à

$$\langle t \rangle = \frac{m}{\dot{m}}. \quad (44)$$

- ▶ Pour un four verrier, on considère une combinaison des 2 types de réacteurs modèles.

## 5. Élaboration du verre selon le génie chimique

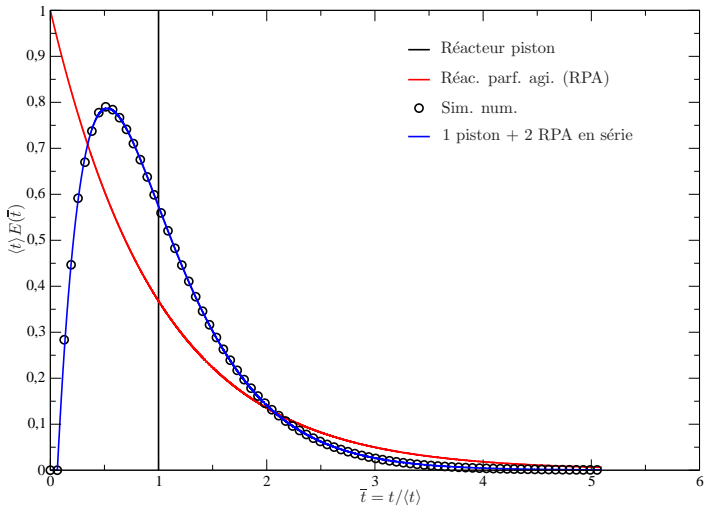


FIGURE 16 – DTS des réacteurs modèles et d'un four float.

## 5. Élaboration du verre selon le génie chimique

- ▶ Verre plat : moins 1 bulle de  $200 \mu\text{m}/18 \text{ m}^2$ 
  - ▶ 10 bulles/ $\text{m}^3$ ,  $1 - X(\alpha) = 10^{-7}$ .
- ▶ Verre bouteille : moins 1 bulle/bouteille
  - ▶  $10^4$  bulles/ $\text{m}^3$ ,  $1 - X(\alpha) = 10^{-4}$ .
- ▶ D'après Bastick, à  $1350^\circ\text{C}$  :

$$\alpha \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad (45)$$

$$\tau \approx 2000 \text{ s}. \quad (46)$$

# 5. Élaboration du verre selon le génie chimique

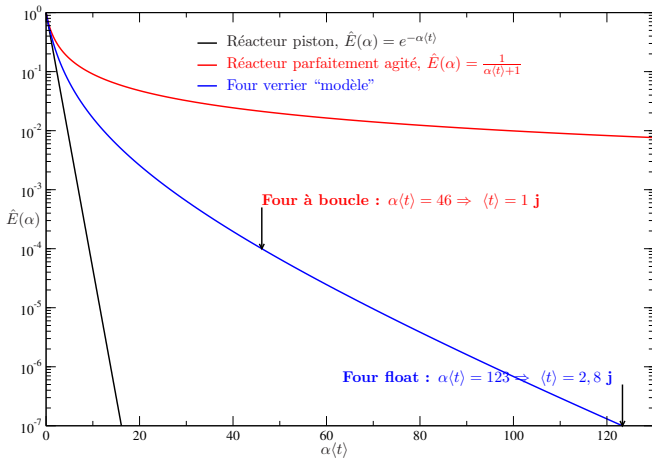


FIGURE 17 –  $\hat{E}(\alpha) = 1 - X(\alpha)$  vs.  $\alpha\langle t \rangle$ .