

1/85

Ministère de l'Enseignement Supérieur

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie - Chimique

2  
ESC

# THESE

Présentée par : DJILALI ACHOUR

## Ingénieur d'Etat E. N. P.

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER  
EN GENIE - CHIMIQUE

REACTEUR A ELECTRODE VOLUMIQUE A CHAMP AXIAL  
CONTRIBUTION A L' ETUDE SYSTEME  
--- CUIVRE --- GRAPHITE ---

Soutenu le 07 Janvier 1985

Devant le Jury Composé de

Président . A . MESLI - Professeur

Rapporteur : Mme G . NEZZAL - Professeur

Examineurs; M. A. AIT - ALI - Professeur

H. OLIVE - Chargé de Recherche

R, BELABBES - Professeur

Invité ; C . CHIKH Directeur de L' " U. E ZING " GHAZAOUET

Ministère de l'Enseignement Supérieur

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie - Chimique

# THESE

Présentée par : DJILALI ACHOUR

**Ingénieur d'Etat E. N. P.**

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER  
EN GENIE - CHIMIQUE

REACTEUR A ELECTRODE VOLUMIQUE A CHAMP AXIAL  
CONTRIBUTION A L'ETUDE SYSTEME  
--- CUIVRE --- GRAPHITE ---

Soutenue le 07 Janvier 1985

Devant le Jury Composé de

Président . A. MESLI - Professeur

Rapporteur : Mme G. NEZZAL - Professeur

Examineurs; M. A. AIT - ALI - Professeur

H. OLIVE - Chargé de Recherche

R. BELABBES - Professeur

Invité ; C. CHIKH Directeur de L' " U. E ZING " GHAZAOUET

A mes parents, mes frères et soeurs  
pour leur infinie tendresse

A tous ceux qui ont  
contribué à ma formation

A tous ceux que j'aime et .... que  
j'aimerai

tous mes amis

- AVANT-PROPOS -

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur A. MESLI, Recteur de l'Université de Sidi-Belabbès, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma gratitude pour avoir accepté de se déplacer à Alger.

Je voudrais exprimer ici ma profonde gratitude à Madame G. NEZZAL, Professeur à l'USTHB, qui a dirigé cette étude et dont j'ai pu apprécier l'enseignement à l'E.N.P., pour les précieux conseils qu'elle m'a fourni tout au long de ce travail. Je la remercie d'avoir consacré un temps important à la lecture et à la correction du manuscrit malgré ses multiples occupations ainsi que pour ses critiques judicieuses. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long du déroulement de ce travail.

Monsieur R. BEL-ABBES, Professeur à l'ENP dont j'ai apprécié l'enseignement et Monsieur AIT-ALI, Professeur à l'ENP ainsi que Monsieur C. CHIKH, Directeur Général à l'unité d'électrolyse de zinc à GHAZAOUET ont bien voulu accepter de siéger à ce jury. Qu'ils trouvent ici l'assurance de ma gratitude.

Je ne peux oublier Monsieur H. OLIVE, Monsieur G. LACOSTE ainsi que Monsieur F. JUNG de l'Institut de Génie Chimique de Toulouse dont le concours précieux a été sollicité maintes fois et qui m'ont, au cours de nos nombreuses discussions, beaucoup appris et beaucoup apporté. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de m'accueillir, au sein de leur équipe, me permettant ainsi de réaliser ce travail.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur H. OLIVE, ma gratitude pour avoir accepté de se déplacer à Alger pour participer au jury de cette thèse.

Je ne saurais oublier la part de travail qui revient à Mademoiselle BENTOBAL qui a assuré, avec efficacité et gentillesse, la frappe de ce mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements.

Enfin, qu'il me soit permis de remercier toutes les personnes qui, au cours de mon séjour à l'ENP, m'ont aidé et entouré de leur sympathie, à mes camarades de travail pour leur amicale collaboration de tous les jours, particulièrement Messieurs BRANCI, NEGGAZ, NOUAR, MOKADEM, LAID, TAZI, M'HAMEDI-BOUZINA, MOKHFI, ARRAR, ZEBOU DJ, BOUZIANE ainsi que Monsieur KHABABA pour le tirage de ce mémoire, sans oublier Monsieur A. NAMANE Chef du département de Génie de l'Environnement dont j'ai pu, au cours de ce travail, apprécier sa disponibilité, qu'il trouve ici le témoignage de mon amitié et de ma reconnaissance.

## RESUME

L'extraction des métaux à partir des solutions diluées est un problème actuel d'une grande importance.

Le réacteur électrochimique se présente comme un système épurateur-récupérateur. Cette étude a consisté à déterminer les différents paramètres ( $L \cdot dp \cdot C_1 \cdot v$  et  $K$ ) ainsi que la tension  $V(X)$  et l'intensité  $I$  de fonctionnement d'une électrode volumique fixe cuivre-graphite, à champ axial, travaillant au courant de diffusion limite, en vue de récupérer le cuivre, à partir de solutions faiblement concentrées, en milieu sulfurique normal.

Cette étude a conduit à l'établissement d'une corrélation empirique reliant le coefficient de transfert de  $K$  à la vitesse de percolation  $v$  ( $K = 98,5 \cdot 10^{-6} v^{0,4}$ ) et à une méthode graphique permettant de dimensionner une électrode volumique en optimisant le rapport débit-rendement.

Un programme de calcul de la hauteur active du lit et de la concentration à la sortie du réacteur a été établi pour le domaine de tension  $\Delta V$  caractéristique.

## SUMMARY

Metals extraction from diluted solutions is an actual problem of major importance. The electrochemical reactor is like an epurator-recuperator system.

The goal of this study was to determine the different parameters ( $L \cdot dp \cdot C_1 \cdot V$  and  $K$ ), the tension  $V(X)$  and the intensity  $I$  of functioning of an axial fixed volumic electrode copper-graphite working in a flow of limit diffusion to recuperate the copper from solutions of low concentration in normal sulfuric medium. This study has led to the establishment of an empirical correlation between the mass transfer coefficient  $K$  and the percolation rate  $v$  ( $K = 98,5 \cdot 10^{-10} v^{0,4}$ ) and to the determination of a graphical method to calculate a volumic electrode by optimizing the ratio flow rate-efficiency.

A program has also been established to obtain the bed active height concentration at the exit of the reactor for the characteristic tension domain  $\Delta V$ .

## TABLE DES MATIERES

### INTRODUCTION

CHAPITRE I - LES ELECTRODES VOLUMIQUES . . . . .	4
I - Généralités . . . . .	5
II - Différents types d'électrodes . . . . .	7
III - Conclusion . . . . .	11
IV - Phénomènes de transfert de matières et de charges . . . . .	14
V - Conditions expérimentales . . . . .	22
1 - Système électrochimique : $c^{++}/cu$ . . . . .	22
2 - Propriétés physico-chimiques de l'électrolyte . . . . .	22
Annexe 1 : Expression de la surface spécifique . . . . .	130
CHAPITE II - TRANSFERT DE MATIERE-BILAN DE MASSE . . . . .	25
I - Bilan de masse . . . . .	26
II - Courbes Intensité-Tension . . . . .	29
III - Coefficient de transfert de matière - Corrélation empirique . . . . .	41
IV - Influence du facteur de forme des grains . . . . .	46
V - Distribution de la concentration . . . . .	46
VI - Rendement d'une F.P.P. . . . .	49
VII - Résultats expérimentaux . . . . .	58

CHAPITRE III - TRANSFERT ET BILAN DE CHARGES . . . . .	67 .
I - Bilan de charges . . . . .	68 .
II - Cinétiques électrochimiques . . . . .	69 .
III - Distribution de la Tension - Modèle Mathématique . . . . .	73
IV - Résultats expérimentaux - Discussion . . . . .	78
V - Conclusion . . . . .	80
Annexe 2 : Expression du terme réactionnel $r(x)$ . . . . .	132
CHAPITRE IV - COLMATAGE - DIMENSIONNEMENT D'UNE E.P.P. FIXE	
I - Introduction . . . . .	108
II - Conditions opératoires . . . . .	108
III - Evolutions de la tension au bas du lit . . . . .	109
IV - Evolution de l'intensité d'électrolyse . . . . .	110
V - Dimensionnement d'une E.P.P. à lit fixe . . . . .	117
V.1 - Présentation des données . . . . .	117
V.2 - Diagramme de dimensionnement . . . . .	118
VI - Corrélation empirique des conditions de fonction- nement optimal . . . . .	123
Annexe 3 : Listing du diagramme de dimensionnement . . . . .	136
CONCLUSION GENERALE . . . . .	128
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	141
NOMENCLATURE . . . . .	145

## I N T R O D U C T I O N

L'évolution des sociétés industrielles (pollution et besoin en eau croissants) est responsable de la complexité de plus en plus grande des problèmes liés à l'épuration des eaux.

Cet état de faits oblige non seulement à perfectionner les traitements déjà largement utilisés, mais encore à rechercher de nouvelles possibilités permettant de prendre le relais des procédés classiques lorsqu'ils ne donnent plus satisfaction.

Aujourd'hui, de nombreux procédés industriels laissent apparaître au cours de leurs opérations de traitement, la récupération possible, à partir de solutions diluées, de métaux plus ou moins précieux ou polluants. C'est pourquoi, depuis quelques années, des techniques de récupération de ces métaux, telles que les techniques d'échange d'ions, d'osmose inverse, extraction par solvants, électrolyse, se sont développées.

Il est en effet possible de récupérer le métal sous une forme facilement réutilisable tout en épurant la solution qui est très souvent une solution de rejet.

Par ailleurs, l'accroissement très rapide des besoins en minerais métalliques fait que l'on est de plus en plus amené à exploiter des gisements à faible teneur en métal et également à récupérer plusieurs milliers de tonnes/an de métaux (Cu, Zn, Cd, ...) des eaux résiduaires d'unités industrielles. Ces dernières sont en général des solutions très diluées en ions métalliques.

Au souci économique s'ajoutent les problèmes de toxicité provoqués par ces rejets, en perturbant l'écologie des milieux naturels.

L'obtention des métaux par électrolyse est assez largement utilisée dans l'industrie. L'on sait cependant que pour des solutions diluées, elle n'est plus compétitive avec d'autres procédés d'extraction des métaux, à cause de l'existence de phénomènes diffusionnels limitant la productivité des cellules responsable d'une forte augmentation des frais d'investissement.

On sait que l'électrolyse classique permet d'obtenir des métaux pratiquement purs par réduction. Mais si la déposition sur des électrodes planes est un procédé couramment employé pour des solutions concentrées, il n'en est pas de même pour les solutions très diluées qui, en donnant des densités de courant faibles, nécessitent des surfaces bien plus importantes.

Dans ce contexte, les principaux problèmes relatifs à l'utilisation de techniques électrochimiques, ont donné lieu à l'élaboration de cellules dans le but :

- d'accroître considérablement la surface d'électrode en vue de pallier les faibles densités de courant, dues à la grande dilution de l'espèce électroactive, en conservant toutefois un encombrement restreint,
- d'améliorer le transfert de matière solution-solide par la réduction des épaisseurs des couches limites hydrodynamiques, lorsque le processus, et c'est très souvent le cas, est limité par la diffusion de matière aux électrodes.

C'est de cette notion de rapport surface-volume qu'est née "l'électrode volumique" appelée encore "électrode tridimensionnelle" ou "électrode poreuse percolante".

Notre contribution a été consacrée principalement à l'étude :

- de l'électrode volumique à champ axial ;
- de la conception et la réalisation d'une électrode volumique constituée de grains de graphite ;
- de la modélisation et du dimensionnement d'un réacteur électrochimique à champ axial.

## CHAPITRE I

### LES ELECTRODES VOLUMIQUES

I - GENERALITES

II - DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES

III - CONCLUSION

IV - PHENOMENES DE TRANSFERT DE MATIERES ET DE CHARGES

V - CONDITIONS EXPERIMENTALES

1 - Système électrochimique :  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}$

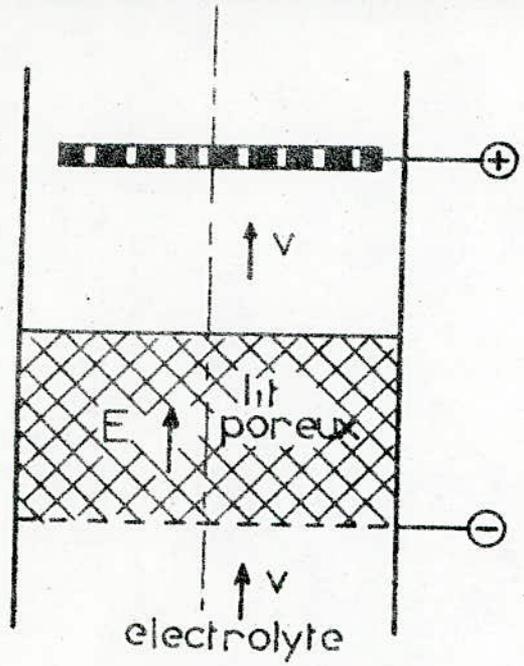
2 - Propriétés physico-chimiques de l'électrolyte

ANNEXE 1 : Expression de la surface spécifique

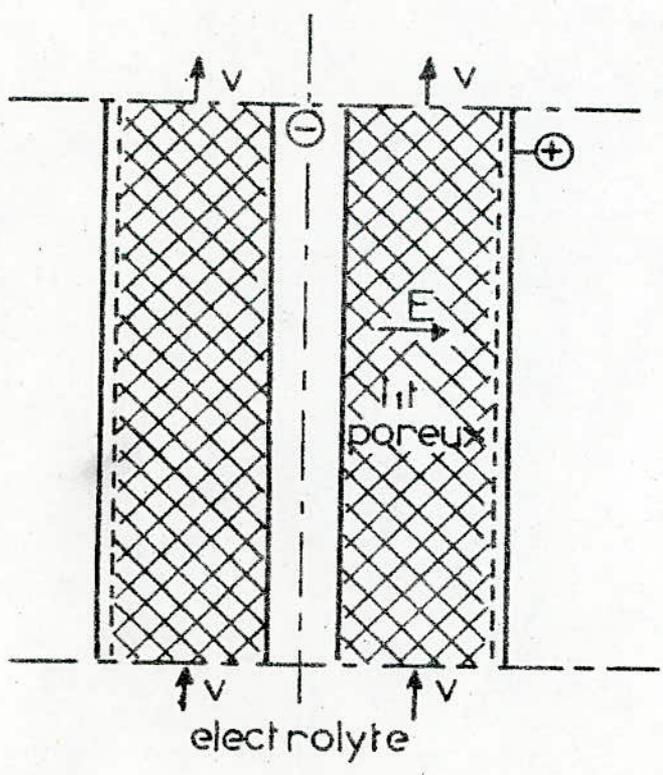
## I - GENERALITES -

Le développement sans cesse croissant des techniques électrochimiques a contribué, dans une large mesure, à introduire la notion de réacteur électrochimique à des milieux poreux constituant l'électrode volumique (ou dispersée ; ou tridimensionnelle). Divers types de cellules fonctionnent sur ce principe suivant que le lit est fixe, mobile ou fluidisé. Le lit peut être constitué soit d'un empilement de grilles métalliques (1,2), soit de granulés ou de poudres de carbone (3), soit d'un lit de particules sphériques conductrices (4). Ce dernier type a fait l'objet des travaux les plus récents (5,6,7), (c'est aussi celui que nous avons adopté pour notre étude).

Dans ce dispositif, les particules sont en contact avec l'électrode de travail et l'ensemble constitue la cathode de la cellule d'électrolyse. Le lit est traversé par la solution qui, dans le cas d'une réduction, s'appauvrira en ions métalliques au fur et à mesure de sa progression dans la cathode poreuse (Fig. 1, Fig. 2). Le métal se déposera sur les particules dont le diamètre va augmenter, si toutefois le potentiel d'électrode se trouve correctement contrôlé en tout point du lit pour assurer la spécificité de la réaction.



- fig1- ELECTRODE POREUSE A CHAMP AXIAL



- fig 2- ELECTRODE POREUSE A CHAMP RADIAL

## II - DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES VOLUMIQUES A LIT FIXE -

La différence essentielle existant entre les divers types d'électrodes volumiques à lit fixe réside dans le mode de mise en contact des phases liquides et solides. Les cellules à lits fixes peuvent être classées en deux catégories suivant les positions respectives du vecteur champ électrique et vitesse d'écoulement.

### II.1 - Les cellules à champ colinéaire (axial) : (Fig. 1)

Le vecteur vitesse et le vecteur champ électrique sont parallèles et de même sens. La cellule la plus connue est celle dite de BENNION et NEWMAN (8) ou cellule à concentration électrochimique.

Deux lits granulaires sont superposés, l'un cathodique percolé par la solution à épurer, se colmate au fur et à mesure que le métal se dépose, l'autre anodique percolé par une solution à enrichir, se décolmate.

L'originalité réside dans l'inversion périodique des polarités et des flux liquides pour décolmater le lit. L'inconvénient majeur du lit fixe réside dans la chute de potentiel qui intervient dans la phase liquide (et parfois solide), qui limite, la hauteur du lit poreux, ou la vitesse de percolation ou le diamètre des particules et qui oblige à convenir d'un dimensionnement (9).

L'utilisation de particules de diamètre suffisamment élevé pour éviter le colmatage, et des hauteurs de lits faibles pour limiter la chute du potentiel dans l'électrode, serait en contradiction avec la notion même d'électrode volumique.

En contre-partie, l'électrode à lit fixe à champ axial assure, néanmoins, un bon contact entre les particules et de ce fait l'équipotentialité de la phase solide dans le cas des métaux conducteurs. Elle a été étudiée par différents auteurs (5,3,10,

11,12) et il ressort de ces travaux que ce type d'électrodes est particulièrement bien adapté aux solutions très diluées. C'est celle qui conduit aux courants les plus élevés, donc à la meilleure productivité.

### II.2 - Les cellules à champ croisé (radial) : (Fig. 2)

Le vecteur vitesse et le vecteur champ électrique sont croisés. Dans ce type de cellule, la circulation de l'électrolyte et du courant électrique sont perpendiculaires, ce qui autorise la mise en oeuvre d'une hauteur raisonnable de lit poreux. Le taux de conversion est beaucoup plus élevé que dans le cas précédent. On a de même une réduction de la chute de potentiel tout en conservant une surface totale d'électrode adaptée à des débits importants et à des encombrements minimums dictés par les impératifs économiques.

Néanmoins, elles se prêtent moins bien aux solutions très diluées et présentent un modèle mathématique assez complexe.

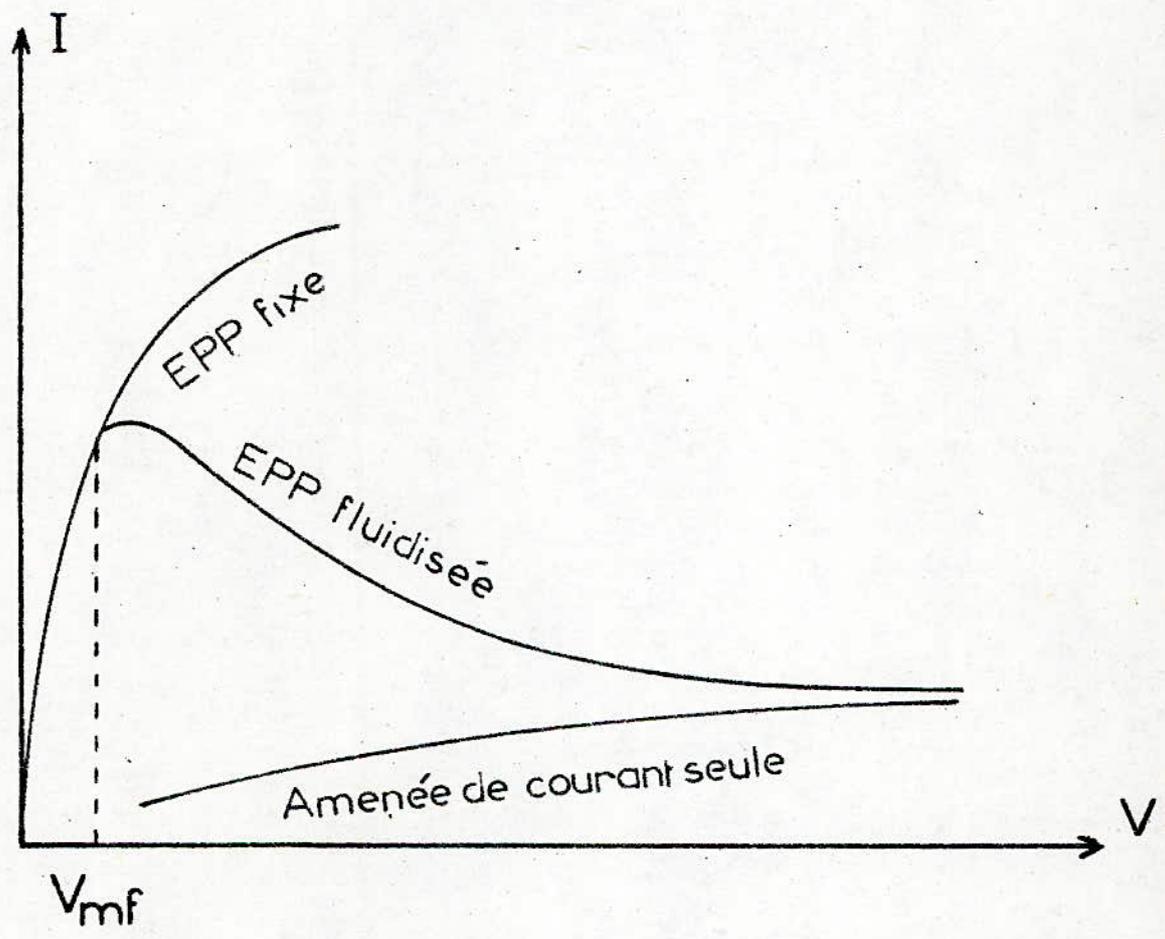
### II.3 - Les cellules à lits mobiles et fluidisés :

L'électrode à lit fluidisé présente un double attrait : elle permet l'emploi de particules très fines sans risque de colmatage, et rend possible la récupération du métal en continu grâce à une circulation de la phase solide, technologiquement plus facile à mettre en oeuvre que celle dans le cas du lit fixe. L'inconvénient majeur au niveau des lits fluidisés est la très mauvaise conduction électrique de la phase dispersée, liée à la création de résistances de contacts intergranulaires.

De nombreux auteurs (13,14) se sont penchés sur la recherche du mode de conduction dans la matrice dispersée (conduction par ponts, par grains, ...) ; et devant les problèmes rencontrés, de nombreux procédés visant à faire circuler la phase solide ont été mis au point et expérimentés jusqu'au stade pilote.

La figure 3 (18) permet de comparer l'efficacité de deux électrodes poreuses percolantes (E.P.P.) de mêmes caractéristiques géométriques, l'une fixe, l'autre fluidisée.

Il apparaît bien que l'intensité  $I$  dans les deux cellules croît de façon identique, jusqu'à une vitesse  $V_{mf}$ , correspondant au minimum de fluidisation. Au-delà, le courant dans l'E.P.P. fixe, continue d'augmenter, alors qu'il chute très rapidement dans l'E.P.P. fluidisée.



- fig: 3- Comparaison des courants d'électrolyse d'une EPP fixe et fluidisée<sup>(23)</sup>

### III - CONCLUSIONS -

Si, dans le domaine des économies de matière première, de la protection de l'environnement, les électrodes volumiques possèdent des avantages évidents, elles ne sont pas simples à mettre en oeuvre : il faut d'abord que le matériau d'électrode puisse être mis sous forme d'électrode dispersée, que l'électrolyte ait une bonne conductibilité électrique (ce qui n'est pas le cas de tous les effluents industriels) et que les conditions cinétiques, d'une part, de texture de l'électrode d'autre part, autorisent un fonctionnement "volumique" de l'électrode.

#### III.1 - Choix de la meilleure E.P.P. :

Le problème qui se pose dans le choix de l'E.P.P. est de savoir si elle présentera toujours son avantage essentiel d'électrode de volume. S'il n'en était pas ainsi et si seulement une fraction très faible de l'E.P.P. est active, celle-ci ne présentera alors que peu d'intérêt par rapport à une électrode de surface.

La notion d'électrode de volume n'existe en fait que si certaines conditions se trouvent réalisées. Pour les réaliser, il faut choisir convenablement les différents paramètres, à savoir :

- a - constituer l'E.P.P. de particules de gros diamètres,
- b - adopter des E.P.P. de faible hauteur,
- c - traiter des électrolytes de bonne conductivité électrique,
- d - avoir de faibles densités de courant d'échange.

En fait, ces conditions dépendent essentiellement des paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques, le rapport  $\left\{ \frac{L}{dp} \right\}$  à adopter étant donné par le diagramme de dimensionnement.

L'ensemble des paramètres physico-chimique est porté en page 23.

### III.2 - Avantages de l'électrode volumique :

Comme principaux avantages, l'électrode volumique présente les particularités suivantes :

- une très grande aire d'interface électrode-solution par unité de volume (l'avantage le plus important) qui permet son utilisation dans le cas de solutions très diluées ;
- un bon coefficient de transfert de matière entre les grains de l'E.P.P. et l'électrolyte, du fait de la circulation forcée de ce dernier ;
- si les grains de l'E.P.P. sont mobiles, il est possible de réaliser des opérations continues sur ces grains.

### III.3 - Inconvénients de l'électrode volumique :

Les principaux inconvénients qui peuvent entraver le bon fonctionnement de l'électrode volumique sont :

- la limitation du caractère volumique par la chute de potentiel de l'électrode ;
- les risques de colmatage en lit fixe.

L'idéal serait donc de conserver à l'électrode son caractère le plus volumique possible.

### III.4 - Paramètres d'études d'une électrode volumique :

Les principaux paramètres permettant de décrire ou de définir une électrode volumique destinée à assurer un bon rendement à une réaction électrochimique donnée, d'une façon adéquate sont liés à la nature et aux dimensions de l'électrode elle-même :

- \* Nature et état de surface de l'élément constituant le lit poreux :
  - . forme des particules, à laquelle sera lié, le degré de porosité
  - . dimensions des particules, et par conséquent la surface spécifique
  - . épaisseur du lit, et donc surface totale réagissante.

- \* Les paramètres liés au système étudié, objet de la réaction :
  - . nature et caractéristiques physiques de l'électrolyte
  - . concentration en ions métalliques
  - . domaine de tension de fonctionnement de l'électrode, permettant d'assurer la spécificité de la réaction.
  
- \* Paramètres hydrodynamique :
  - . vitesse de circulation de l'électrolyte qui agit directement sur la productivité de l'électrode.

#### IV - PHENOMENES DE TRANSFERT DE MATIERE -

##### IV.1 - Facteurs de transport :

Dans toute électrolyse, les substances réagissant aux électrodes doivent être transportées du sein de la solution vers les électrodes, ou inversement. En général ce transport s'effectue par diffusion, convection et migration :

- la diffusion est un mode de transport moléculaire dû à un gradient de potentiel chimique  $d\mu/dx$ , ou, approximativement d'un gradient de concentration  $dc/dx$ , qui apparait dans une solution par suite d'une hétérogénéité qualitative ou quantitative ;
- la convection est un processus de transport macroscopique dans lequel les substances dissoutes sont entraînées par le mouvement hydrodynamique du fluide ;
- la migration, enfin, est le transport des ions sous l'effet d'un gradient de champ électrique  $dV/dx$ , qui s'établit dans la solution électrolysée lors du passage d'un courant à travers le système électrochimique.

Le transfert total de matière peut s'exprimer par la relation :

$$\text{Flux de matière } N = \begin{array}{l} \text{Flux transporté} \\ \text{par migration} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Flux transporté} \\ \text{par diffusion} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Flux trans-} \\ \text{porté par} \\ \text{convection} \end{array}$$

##### IV.2 - Vitesse des processus électrochimiques :

La vitesse  $v$  d'une réaction électrochimique, de même que la vitesse d'une réaction chimique, est définie comme la variation de la quantité de substance qui apparait ou qui disparaît par unité de temps, soit :

$$v = \pm \frac{d\Delta m}{dt}$$

Etant donné qu'il existe une relation directement proportionnelle entre la quantité de corps entrée en réaction et la quantité d'électricité mise en jeu ; on peut écrire conformément à la loi de Faraday (32) :

$$\Delta m = K_{el} \cdot I \cdot t = K_{el} \cdot q$$

où  $\Delta m$  = quantité du corps entrée en réaction

$K_{el}$  = équivalent électrochimique =  $\frac{M}{n \cdot F}$

$M$  = masse atomique

$n$  = nombre d'électrons mis en jeu

$F$  = nombre de Faraday = 96500 C

$q$  = quantité d'électricité qui est égale au produit de l'intensité du courant  $I$  par le temps  $t$

la vitesse  $v$  est alors donnée par :

$$v = \frac{d\Delta m}{dt} = K_{el} \frac{dq}{dt} = K_{el} \cdot I$$

de sorte que la vitesse de la réaction électrochimique se trouve proportionnelle à l'intensité du courant  $I$ . Du fait que pour chaque réaction donnée,  $K_{el}$  est constant, l'intensité du courant  $I$  est toute indiquée pour exprimer la vitesse d'une transformation électrochimique. On peut, par suite, exprimer cette dernière par une densité de courant. Les réactions électrochimiques présentent cette caractéristique qu'elles s'effectuent toutes à l'interface électrode-électrolyte et, de ce fait, leur vitesse dépend de l'aire  $\Omega$  de cette interface. En résumé, on peut noter que la vitesse  $v$  est proportionnelle au "courant réactionnel" rapporté à l'unité de surface d'électrode. On peut, donc, exprimer la vitesse d'une réaction électrochimique par une densité de courant :

$$j = \frac{I}{\Omega} \quad (\text{A/cm}^2)$$

#### IV.3 - Transport par migration::

On considère un récipient cylindrique dont la section est  $\Omega$  (cm<sup>2</sup>), la portion d'électrolyte comprise entre deux électrodes distantes de  $l$  (cm) soumises à une différence de potentiel électrique  $\Delta V$  est le siège d'un champ électrique d'intensité :

$$E = - \frac{dV}{dx} = - \frac{\Delta V}{l}$$

Les ions vont se déplacer avec une vitesse :

$$\begin{aligned} - \text{ pour les ions positifs} & \quad v_+ = u_+ \cdot \frac{\Delta V}{l} \\ - \text{ pour les ions négatifs} & \quad v_- = u_- \cdot \frac{\Delta V}{l} \end{aligned}$$

où  $u_+$  et  $u_-$  sont les mobilités des cations et des anions.

La capacité des solutions d'électrolytes de transporter le courant électrique, autrement dit leur conductibilité électrique, est liée à la migration des ions sous l'effet du champ électrique.

Etant donné que les ions positifs et les ions négatifs se déplacent dans des sens contraires, on a :

$$I = I_+ + I_-$$

où  $I_+$  et  $I_-$  = composantes du courant total, qui se rapportent aux cations et aux anions respectivement

$I$  = courant total passant à travers la solution.

on démontre que (32) :

$$I = I_+ + I_- = z \cdot c \cdot \Omega \cdot (u_+ + u_-) \cdot \frac{\Delta V}{l}$$

où  $c$  = concentration de l'électrolyte en môle  $l^{-1}$

$\Omega$  = section du récipient cylindrique

$u_+$  et  $u_-$  = mobilité ionique

$z$  = charge électrique de la particule.

D'après les équations ainsi établies, on déduit que le sens du mouvement de l'ion  $i$  dans un champ électrique est déterminé par le signe de sa charge  $z_i$  et que sa vitesse de migration dépend de sa mobilité dans des conditions données.

#### IV.4 - Transport par convection :

La diffusion par convection est un transfert des particules de soluté avec le flux de liquide. Le mouvement du liquide apparaît d'ailleurs soit spontanément, par suite des différences de densité de la solution dans ses portions diverses, c'est-à-dire par suite de l'existence d'un gradient de densité  $d\rho/dx$  (convection naturelle), soit provoqué par agitation et circulation (convection forcée). Selon la Théorie de NERNST-BRUNUER, toute la variation de composition de l'électrolyte intervient exclusivement dans une mince couche de solution adjacente à l'électrode, à savoir dans la couche limite de diffusion (32). Cette couche est considérée comme immobile.

#### IV.5 - Transport par diffusion :

La diffusion résulte de l'hétérogénéité de la composition d'un système (c'est-à-dire dans le cas où différentes portions de ce système contiennent soit des espèces différentes, soit les mêmes espèces en concentrations différentes). Les lois de Fick donnent une expression quantitative des phénomènes de diffusion. La première loi de Fick (15) exprime la vitesse de diffusion de l'espèce en solution, c'est-à-dire le nombre d'ions  $n$  captés par unité de temps, ce qui implique que le gradient de concentration ne varie pas dans le temps et ne dépend pas de la valeur de  $x$  (distance à l'électrode). On a donc un phénomène de diffusion stationnaire.

La première loi de Fick donne :

$$\frac{dn}{dt} = - \Omega \cdot D \cdot \left\{ \frac{dc}{dx} \right\}_{x \rightarrow 0} \quad [1]$$

où  $\frac{dc}{dx}$  = est le gradient de la concentration de l'espèce diffusante vers l'électrode, donc quand la distance  $x$  à l'électrode tend vers zéro

$dn$  = est la quantité de particules qui diffuse pendant  $dt$ .

Pour des faibles distances, on peut considérer une approximation due à NERNST (25) et considérer que dans un intervalle  $\delta$  assez faible, on peut poser :

$$\left\{ \frac{dc}{dx} \right\}_{x \rightarrow 0} \approx \frac{C_s - C_e}{\delta}$$

d'où l'équation de la vitesse de diffusion :

$$\frac{dn}{dt} = - \Omega D \left\{ \frac{dc}{dx} \right\}_{x \rightarrow 0} = - \Omega D \frac{\{C_s - C_e\}}{\delta} \quad [2]$$

avec :

$\Omega$  = surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = coefficient de diffusion de l'espèce diffusante ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ )

$\delta$  = épaisseur de la couche de diffusion ( $\text{cm}$ )

$C_e$  = concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode ( $\text{môle} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$C_s$  = concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution ( $\text{môle} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

On obtient le courant de diffusion correspondant en multipliant la vitesse de diffusion des ions par leur charge  $nF$ . Il s'exprime par :

$$I = \frac{dq}{dt} = - nF \Omega D \frac{\{C_s - C_e\}}{\delta} \quad [3]$$

où  $n$  = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

$F$  = nombre de Faraday

$I$  = courant réactionnel

Remarque :

Si la réaction est lente, le nombre d'ions  $i$  consommés est faible et par suite la concentration à l'électrode,  $C_e$ , diffère très peu de la concentration en solution  $C_s$ . Mais l'écart s'accroît

au fur et à mesure que le courant croît et progressivement  $C_e$  décroît, car le nombre des ions consommés s'accroît. Il en résulte une valeur maximum ou courant limite,  $I_L$ , de diffusion, qui, théoriquement, correspond à une concentration à l'électrode  $C_e$  nulle.

$$I_L = - nF \Omega D \frac{C_s}{\delta} \quad [4]$$

Le courant limite est proportionnel à la concentration dans la masse de l'électrolyte et inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche de diffusion.

Si on pose  $K = \frac{D}{\delta}$  qui, avec les dimensions d'une vitesse apparaît ici comme un coefficient de transfert de matière, et si l'on associe à l'expression [1] une densité de courant définie par  $j = \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{dq}{dt}$ , la densité de courant de diffusion limite a pour expression :

$$j_L = - nF K C_s \quad [5]$$

#### IV.6 - Concentration au voisinage de l'électrode :

Un problème important est cependant posé : Comment varie la concentration au voisinage de l'électrode (25) ?

- a - en absence de courant : En premier lieu, si l'électrode n'est traversée par aucun courant, la concentration au-delà de la limite de la couche double électrochimique est constante et égale à celle de la masse de la solution. Ceci conditionne la tension de l'électrode ;
- b - en présence de courant : La variation de la concentration lors du passage du courant résulte des gradients de concentration et aussi de la migration électrochimique.

Les conditions hydrodynamiques au voisinage de l'électrode ont été en particulier traitées par LEVITCH (15). Ce dernier a montré que durant le passage du flux de courant, la concentration des ions participant au processus de transfert de charge dépend non

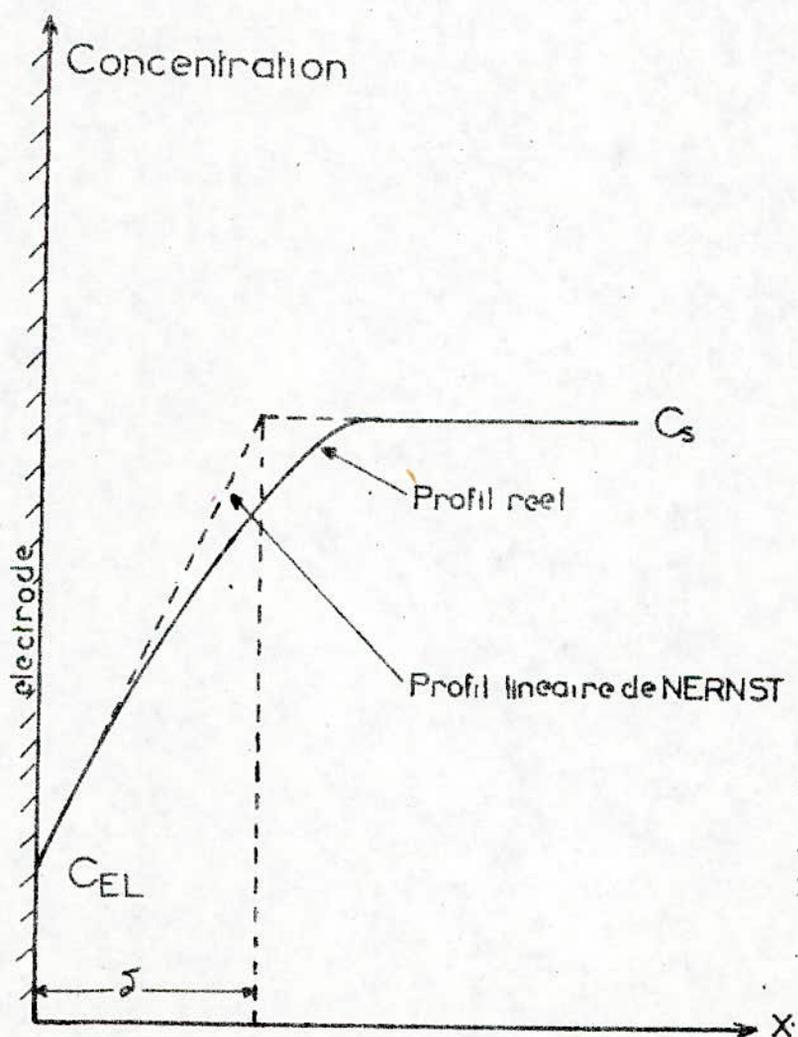
seulement de la couche rigide mais aussi, en dehors d'elle, au niveau de la limite de la couche de diffusion. Si on considère une épaisseur  $\delta$  à partir de laquelle on peut admettre que la concentration correspond à celle de la solution, il faut aussi admettre qu'à partir de cette distance la variation de concentration résulte de l'influence du processus de transfert et de la diffusion et, à cette distance, la concentration peut être considérée comme la "concentration à la surface de l'électrode". On désignera sous le nom de "concentration au voisinage de la surface d'électrode" la concentration dans une zone à la limite interne de la couche de diffusion.

Quant au courant de migration des ions électro-actifs, son intensité peut être réduite par addition d'un électrolyte "support" ou "inerte" à concentration beaucoup plus élevée que l'électrolyte contenant les espèces électroactives ; les ions de ce "support" ne servent qu'à assurer la conductivité électrique du milieu.

Le courant qui conduit à la consommation des ions à l'électrode provoque une diminution progressive de la concentration à son voisinage (comme il est montré sur la figure 4), provoquant un gradient de concentration croissant, dans la couche de diffusion.

Il en résulte un accroissement de la diffusion qui compense la disparition des ions par le processus d'électrode. Cependant, il peut apparaître un état stationnaire, pour lequel la densité de courant reste stable (par suite de l'influence du phénomène de diffusion stationnaire régi par la première loi de Fick).

- fig 4 - Evolution de la concentration dans la couche de diffusion



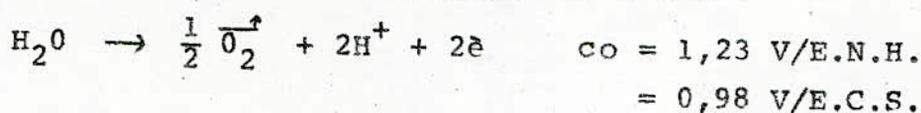
## VI - CONDITIONS EXPERIMENTALES -

### VI.1. - Système électrochimique : Cu<sup>++</sup>/Cu :

L'étude considérée porte sur la réaction cathodique de l'ion cuivre en solution sulfurique normale :



Sur la surface de l'anode se produit un dégagement d'oxygène dû à la réaction d'oxydation de l'eau :



En pratique, la zone d'électroactivité de la réaction de réduction du cuivre est limitée, vers les potentiels inférieurs (-400 mv/E.C.S.) et par le dégagement d'hydrogène, par l'oxydation du cuivre vers les potentiels supérieurs (-80 mv/E.C.S.).

### VI.2 - Propriétés physico-chimiques de l'électrolyte :

#### a - Nature de l'électrolyte :

L'électrolyte considérée est une solution de sulfate de cuivre en milieu acide sulfurique normal (1N) servant d'électrolyte support ; les concentrations considérées de 65, 125 et de 250 ppm.

#### b - Conductivité :

La conductivité de la solution a été mesurée à l'aide d'un conductimètre E527METROHM après un étalonnage de l'appareil et détermination de la constante de la cellule de mesure une solution de Kcl 0,1N à 21°C dont on connaît la conductivité.

La valeur de la conductivité de la solution est trouvée égale à :  $\chi_0 = 0,19 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  résultat qui est en bon accord avec celui trouvé par d'autres auteurs qui ont opéré dans des conditions similaires (18,23).

Viscosité cinématique	$\nu = \frac{\mu}{\rho} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$11 \cdot 10^{-7}$
Coefficient de diffusion	$D \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$6 \cdot 10^{-10}$
Nombre de SCHMIDT	$Sc = \frac{v}{D}$	1830
Conductivité	$\chi_0 \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$	19

Pour les autres paramètres ceux donnés par la littérature, Remarque: dans les mêmes conditions que celles considérées (16,18,23) ont été utilisés. La conductivité de la solution est influencée par la

présence des particules ; NEALE (21) propose pour la phase liquide une conductivité apparente  $\chi_s$  qui est fonction de la conductivité vraie  $\chi_0$  de l'électrolyte et du degré de vide  $\epsilon$  du lit :

Propriétés	$\chi_s = \chi_0 \frac{2\epsilon}{3-\epsilon}$ Dimensions	[6] Valeur
<b>c - Surface spécifique de la matrice solide :</b>		
Masse volumique	$\rho \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$	1830
Viscosité cinématique	$\nu = \frac{\mu}{\rho} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	11.10
Coefficient de diffusion	$D \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$6 \cdot 10^{-10}$
Soit le volume total du réacteur = V	$V = \Omega \cdot L$	
le volume de vide	$\epsilon \cdot V = \epsilon \cdot \Omega \cdot L$	1830
la porosité du lit	$\bar{\chi}_0 = \epsilon \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$	19
le volume de particule	$= (1-\epsilon) \cdot \Omega \cdot L$	

Pour les autres paramètres ceux donnés par la littérature, Remarque: dans les mêmes conditions que celles considérées (16,18,23) ont été utilisés. La conductivité de la solution est influencée par la

présence des particules ; NEALE (21) propose pour la phase liquide une conductivité apparente  $\chi_s$  qui est fonction de la conductivité vraie  $\chi_0$  de l'électrolyte et du degré de vide  $\epsilon$  du lit :

Propriétés	$\chi_s = \chi_0 \frac{2\epsilon}{3-\epsilon}$ Dimensions	[6] Valeur
------------	---	------------

Les particules étant supposées sphériques de diamètre  $d_p$ , leur surface est  $S = \pi d_p^2$  et leur volume  $v = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_p^3$

Le nombre de particules contenues dans le volume  $V = \Omega \cdot L$  est

$$N = \frac{(1-\epsilon) \cdot V}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_p^3}$$

La surface spécifique est alors donnée par

$$S_p = \frac{N \cdot S}{V}$$

autrement dit :

$$S_p = \frac{(1-\epsilon) V \cdot \pi \cdot d_p^2}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_p^3 \cdot V}$$

finalement :

$$S_p = (1-\epsilon) \cdot \frac{6}{d_p}$$

[7]

#### d - Dosage de l'ion $Cu^{++}$ :

La concentration de la solution en ion  $Cu^{2+}$ , à la sortie du réacteur, a été déterminée par analyse à l'aide d'un spectrophotomètre d'Absorption Atomique, Type VARIAN A.A-275 SERIES, à la longueur d'onde de 218,2 nm.

#### e - Préparation de l'électrode :

L'obtention de résultats reproductibles est tributaire d'une surface de grains de graphite exempte de toute oxydation et de toute impureté. Aussi, un décapage préalable a été nécessaire. Ce dernier a été effectué à l'aide d'une solution décapante composée de (18) : Acide phosphorique 325 ml, Acide Acétique 238 ml, Acide nitrique 150 ml, pendant un temps de contact qui est fonction de l'état de surface. Les grains de graphite nettoyés sont ensuite rincés abondamment à l'eau distillée, portés à ébullition durant 5 mn puis séchés à l'étuve à 150°C.

## C H A P I T R E II

### Transfert de matière - Bilan de masse

#### INTRODUCTION

- I - BILAN DE MASSE
- II - COURBES INTENSITE-TENSION
- III - COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE  
CORRELATION EMPIRIQUE
- IV - INFLUENCE DU FACTEUR DE FORME DES GRAINS
- V - DISTRIBUTION DE LA CONCENTRATION
- VI - RENDEMENT D UNE E.P.P.
- VII - RESULTATS EXPERIMENTAUX

## INTRODUCTION

Comme il a été déjà signalé en introduction, la caractéristique principale d'une électrode poreuse percolante réside dans sa très grande interface électrode-solution par unité de volume. Aussi, dans l'étude du comportement d'un réacteur électrochimique, il est indispensable de connaître le coefficient de transfert de matière entre la phase dispersée et la solution qui la traverse. La connaissance de ce dernier permet, à partir du bilan de masse, d'étudier la distribution de concentration et le taux de conversion du réacteur.

### I - BILAN DE MATIERE -

#### I.1 - Flux de migration :

Un ion portant  $n_i$  charges élémentaires, dans un champ électrique d'intensité  $E$ , caractérisé par un coefficient de diffusion  $D_i$  dans une solution de concentration  $c_i$ , subit une force électrique  $n_i e E$ . En fait, la vitesse de déplacement tend rapidement vers une limite  $v_L$  régie par la loi de STOKES quand le milieu est assez dilué pour négliger les interactions ioniques. On a :

$$n_i e E = 6 \pi r \eta v_L$$

avec

$r$  = rayon de l'ion solvaté,

$\eta$  = coefficient de viscosité dynamique du solvant

d'où

$$v_L = \frac{n_i e}{6 \pi r \eta} E = u_i E$$

La constante de proportionnalité  $u_i$ , qui mesure la vitesse acquise par l'ion en milieu très dilué dans l'unité de champ électrique, est appelée mobilité ionique, c'est un paramètre caractéristique de l'ion pour un solvant et une température donnée.

$\vec{E}$  étant le champ dérivant d'un potentiel =  $-\overrightarrow{\text{grad}} \phi$

La mobilité est exprimée par la relation de NERNST-EINSTEIN :

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \quad (\text{mole m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

où  $D_i$  = coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Le flux de migration de l'ion  $i$  peut s'écrire comme suit :

$$(\vec{N}_i)_{\text{mig}} = n_i F \cdot \frac{D_i}{RT} \cdot c_i \vec{E} = -n_i F u_i c_i \overrightarrow{\text{grad}} \phi$$

$$\text{donc : } (\vec{N}_i)_{\text{mig}} = -n_i F u_i c_i \overrightarrow{\text{grad}} \phi \quad [8]$$

### I.2 - Flux de convection :

Le flux dû à la convection est donné par le produit de la concentration  $c_i$  par le vecteur vitesse hydrodynamique  $\vec{V}$  du fluide à l'intérieur du lit :

$$(\vec{N}_i)_{\text{conv}} = c_i \vec{V} \quad [9]$$

### I.3 - Flux de diffusion :

Le flux de diffusion  $(\vec{N}_i)_d$  est, en un point quelconque, proportionnel au gradient de la concentration  $c_i$  en ce point, le facteur de proportionnalité étant le coefficient de diffusion  $D_i$  (première loi de FICK) :

$$(\vec{N}_i)_d = -D_i \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c_i \quad [10]$$

### I.4 - Flux total :

Le flux de matière total  $\vec{N}_i$  de chaque espèce  $i$ , régi par les processus de migration, diffusion et convection, est donné par l'équation générale de transport (15) :

$$\vec{N}_i = (\vec{N}_i)_m + (\vec{N}_i)_d + (\vec{N}_i)_c$$

ce qui donne :

$$\vec{N}_i = - n_i F u_i c_i \overrightarrow{\text{grad}} \phi_s - D_i \overrightarrow{\text{grad}} c_i + c_i \vec{v} \quad [11]$$

avec :

- $\vec{N}_i$  = flux de l'espèce i (mole  $s^{-1} \cdot m^{-2}$ )
- $c_i$  = concentration de l'espèce i (mole  $m^{-3}$ )
- $n_i$  = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction
- $u_i$  = mobilité électrique de l'espèce i (mole  $m^2 \cdot v^{-1} \cdot c^{-1} \cdot s^{-1}$ )
- $\phi_s$  = potentiel de la phase liquide (volt)
- $D_i$  = coefficient de diffusion de l'espèce i ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
- $v$  = vitesse de transport de l'électrolyte à l'entrée du réacteur ( $m \cdot s^{-1}$ )

Remarque :

Le déplacement des ions sous l'effet du gradient de potentiel électrique (migration) peut être négligée en présence d'un excès d'électrolyte indifférent à la réaction électrochimique considérée. Ce dernier assure ainsi la presque totalité du transport du courant, puisque la conductibilité est proportionnelle à la concentration, mais il ne participe pas à l'électrolyse.

A la limite de la couche de diffusion, la convection renouvelle très rapidement les espèces réactives. La vitesse de réaction de la réduction cathodique, sur les particules métalliques de la phase solide, sera donc limitée par le seul phénomène de diffusion.

Conclusion :

L'équation qui gouverne ainsi le transfert de matière des espèces chimiques en solution, permet, après qu'aient été explicité les conditions aux limites du système étudié, de déterminer la distribution de la concentration au sein de la solution ainsi que le taux de conversion du réacteur en question. De plus elle est à la base de l'établissement du bilan de charge au sein de l'E.P.P.

## II - COURBES INTENSITE - TENSION -

### II.1 - Introduction :

L'expression du courant  $I$  en fonction de la tension réactionnelle  $V$  donne l'équation analytique des courbes dites souvent "courbes intensité-tension", ou "courbes de polarisation". L'étude de ces courbes est indispensable à la compréhension de la nature des vitesses des réactions de transfert d'électrons à l'interface électrode-électrolyte. Lors du tracé d'une courbe de polarisation, on impose une cinétique réactionnelle à l'électrode. Par suite, le courant  $I$  imposé est soit cathodique, soit anodique.

### II.2 - Conditions expérimentales - Résultats :

Pour chaque charge de grains de graphite conducteurs de résistivité  $\rho = 1375$  Microhm - cm à  $0^\circ\text{C}$ , de diamètre  $d_p = 3$  mm, la vitesse de percolation  $v$  a été choisie comme paramètre. Le tracé de ces courbes,  $I = f(V)$ , a été obtenu à l'aide d'un potentiostat "TACUSSEL" type PRT 20-10X, muni d'un pilote extérieur type "SERVOVIT" et d'une table traçante EPL2B muni d'un tiroir TV11GD. La vitesse de polarisation est maintenue constante, (75 mv/mn).

L'électrode de travail est constituée par un anneau de grains de graphite, placé perpendiculairement à l'écoulement dans, un lit de billes de verre. L'anode est une grille de platine. L'électrode de référence utilisée est une électrode à calomel saturée en chlorure de potassium (E.C.S.). Sa tension est de +0,248 volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) à  $25^\circ\text{C}$ .

- Courbes de polarisation :

Dans ce cas précis de lit fixe, les courbes correspondant à l'E.P.P. sont typiques, en ce sens que la polarisation complète du lit se traduit par une nette cassure de la courbe intensité-tension. Ces courbes, observées pour ce système, sont reportées sur les figures (5,6,7,8 et 9). Les valeurs expérimentales correspondantes sont consignées dans les tableaux (1,2 et 3). Leur observation permet de dégager les remarques suivantes :

- Pour une vitesse d'écoulement et une concentration de la solution électrolytique données, l'intensité du courant reste sensiblement la même à la zone de diffusion limite du cuivre ; ce qui signifie que la surface d'électrode ne subit pas de changement notable dû au dépôt de cuivre, qui est adhérent et compact.
- L'intensité du courant de diffusion augmente avec la vitesse d'écoulement et la concentration du fluide percolant. Ce qui est conforme à la Théorie  $I_L \cdot D = k \cdot c_e$
- Le palier de diffusion limite se situe entre (-80 mv/E.C.S.) et (-380 mv/E.C.S.) pour toutes les concentrations et toutes les vitesses de percolation.

En pratique, la zone d'électroactivité de la réaction de réduction du cuivre est limitée vers les potentiels inférieurs par le dégagement d'hydrogène (< -400 mv/E.C.S.), vers les potentiels supérieurs par l'oxydation du cuivre.

TABLEAU N° 1

Courbes Intensité-Tension

$$c_0 = 1,013.M.m^{-3}$$

1a - Caractéristiques :  $Re = 0,1$  ;  $v = 3,5.10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,40	0,48	0,52	0,52	0,52	0,60	0,68	0,84	1,20	1,72	2,40
-V (mV/E.C.S.)	35	70	120	170	220	270	320	345	370	395	420	437

1b - Caractéristiques :  $Re = 0,6$  ;  $v = 20,07.10^{-5}.m/sec^{-1}$

I (mA)	0	0,48	0,80	0,96	1,00	1,00	1,04	1,08	1,20	1,24	1,40	1,76	2,36
-V (mV/E.C.S.)	275	45,0	70,0	95	120	170	220	270	320	345	370	395	420

$$\frac{2,84}{435}$$

1c - Caractéristiques :  $Re = 1,1$  ;  $v = 37,0.10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,40	0,92	1,16	1,28	1,32	1,32	1,36	1,44	1,80	2,20	2,84
-V (mV/E.C.S.)	175	32,5	57,5	82,5	1325	1825	2325	2825	3325	3825	4075	430

$$\frac{3,20}{440}$$

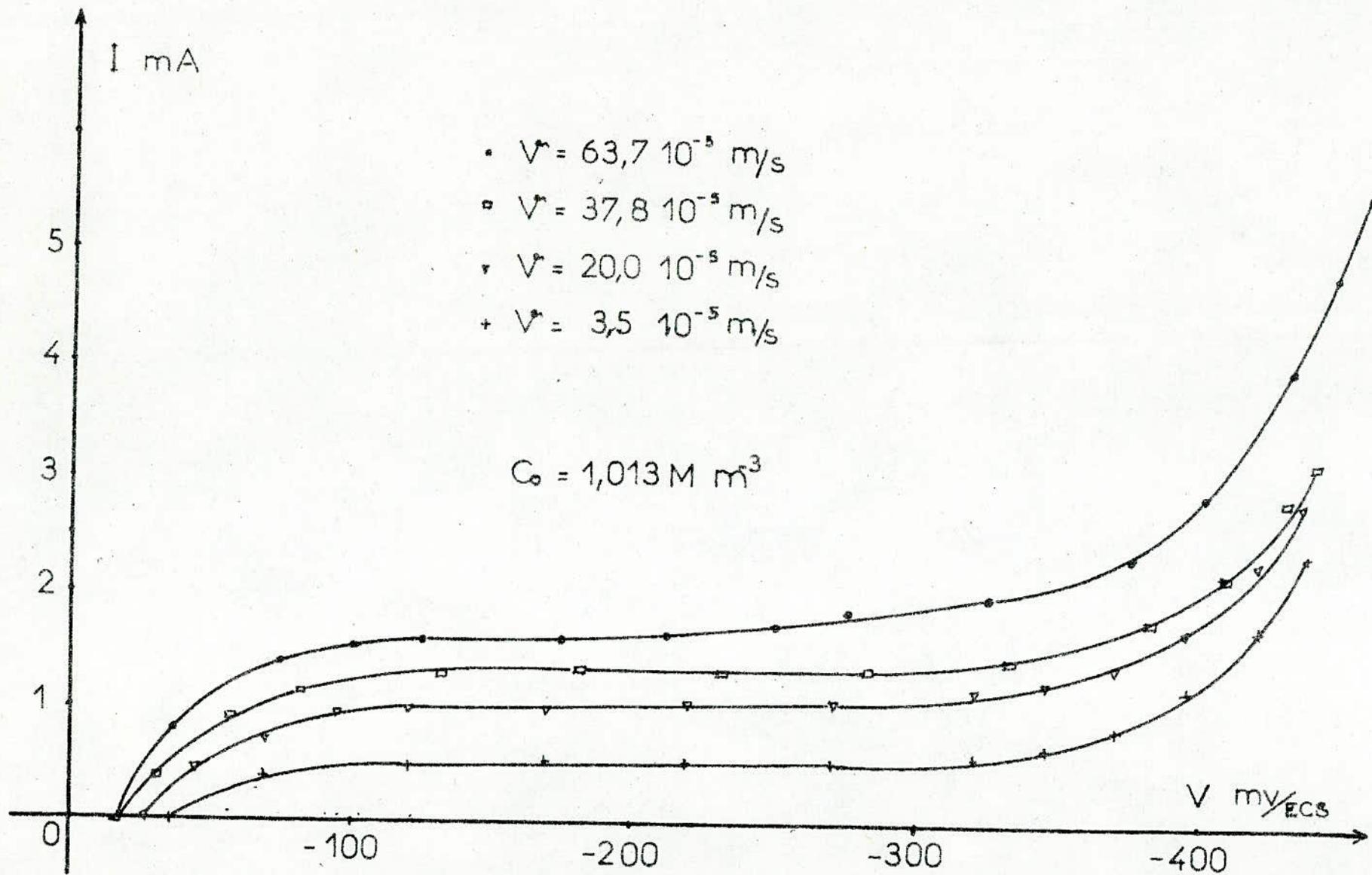
1d - Caractéristiques :  $Re = 2$  ;  $v = 63,7.10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,40	1,56	1,60	1,60	1,64	1,72	1,88	2,00	2,36	2,92
-V (mV/E.C.S.)	15	37,5	75	100	125	175	2125	250	275	325	375	400

$$\frac{4,00}{430} \quad \frac{4,8}{445} \quad \frac{5,6}{457,5}$$

$$\frac{2,84}{435}$$

1e - Caractéristiques :  $Re = 1,1$  ;  $v = 37,0.10^{-5}.m.sec^{-1}$



- fig 5 - Influence de la vitesse de percolation sur les courbes  $I = f(V)$

TABLEAU N° 2

Courbes Intensité-Tension

$$c_0 = 1,986.M.m^{-3}$$

2a - Caractéristiques :  $Re = 0,1$  ;  $v = 3,22.10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,08	1,26	1,20	1,20	1,24	1,32	1,60	1,96	2,56	3,00
-V (mV/E.C.S.)	25	45	80	130	180	230	280	330	380	405	430	437

2b - Caractéristiques :  $Re = 0,6$  ;  $v = 18,3.10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,60	2,12	2,32	2,36	2,44	2,48	2,52	2,60	2,88	3,28
-V (mV/E.C.S.)	15	25	37,5	57,5	82,5	132,5	282,5	232,5	282,5	332,5	382,5	407,5

3,76 4,20  
-----  
432,5 437,5

2c - Caractéristiques :  $Re = 1,1$  ;  $v = 36,4.10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,60	2,40	3,0	3,08	3,16	3,20	3,28	3,40	3,64	3,96	4,28
-V (mV/E.C.S.)	12	17,5	27,5	42,5	80	130	180	230	280	330	380	405	432,5

2d - Caractéristiques :  $Re = 1,6$  ;  $v = 48,10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,60	2,40	3,20	3,60	3,72	3,84	3,92	4,04	4,16	4,36
-V (mV/E.C.S.)	9,37	15	25	30	52,5	80	130	180	230	280	330	380

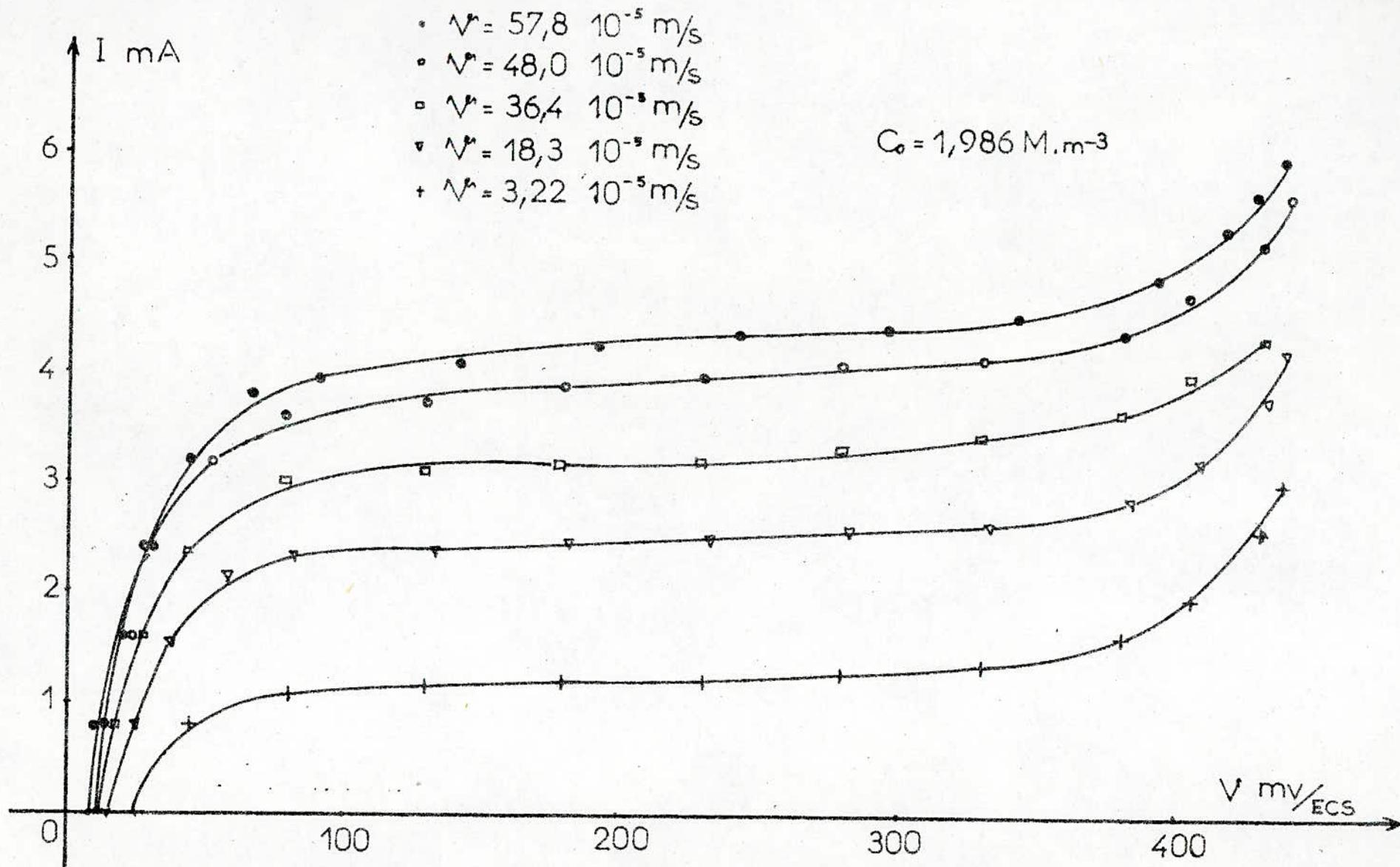
4,72 5,16 5,60  
-----

405 430 440

2e - Caractéristiques :  $Re = 2$  ;  $v = 57,88 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,60	2,40	3,20	3,80	3,96	4,04	4,20	4,32	4,40	4,48
-V (mV/E.C.S.)	10	12,5	23,8	30	45	67,5	92,5	1425	1925	2425	2925	3425

4,84	5,24	5,60	5,92
392,5	417,5	427,5	437,5



- fig 6 - Influence de la vitesse de percolation sur les courbes  $I = f(V)$

TABLEAU N° 3

Courbes Intensité-Tension

$$c_o = 3,868.M.m^{-3}$$

3a - Caractéristiques :  $Re = 0,1$  ;  $v = 3,36.10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,60	2,00	2,24	2,28	2,36	2,36	2,36	2,40	2,72	3,08	3,40
-V (mV/E.C.S.)	14	25	37	60	110	160	210	260	310	360	410	435	440

3b - Caractéristiques :  $Re = 0,6$  ;  $v = 18,8.10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,60	2,40	3,20	3,96	4,16	4,24	4,32	4,40	4,44	4,48	4,68
-V (mV/E.C.S.)	16	25	27	37	47	72	97	147	197	247	297	322	372

$$\frac{4,92}{397} \quad \frac{5,36}{422} \quad \frac{5,56}{430}$$

3c - Caractéristiques :  $Re = 1,1$  ;  $v = 30,67.10^{-5}.m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,60	2,40	3,20	4,00	4,80	5,16	5,44	5,52	5,72	5,84
-V (mV/E.C.S.)	25	7,5	12,5	15	25	32,5	47,5	60	82,5	132,5	182,5	232,5

$$\frac{5,88}{282,5} \quad \frac{5,96}{332,5} \quad \frac{6,12}{382,5} \quad \frac{6,32}{407,5} \quad \frac{6,68}{432,5} \quad \frac{6,92}{442,5}$$

3d - Caractéristiques :  $Re = 1,6$  ;  $v = 44,0.10^{-5}.m.sec^{-1}$

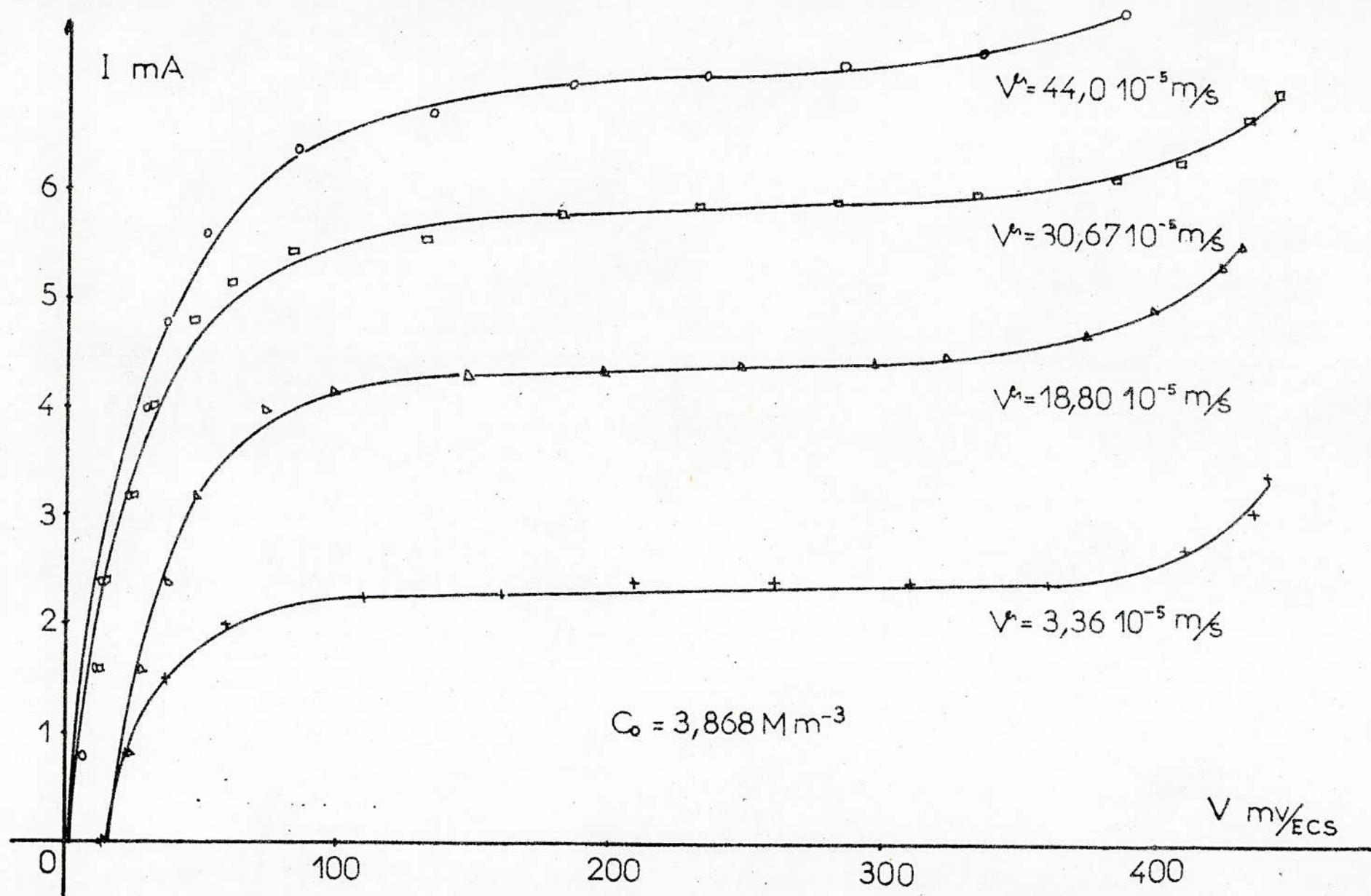
I (mA)	0	0,80	1,60	2,40	3,20	4,00	4,80	5,60	6,40	6,68	6,96	7,04	7,20
-V (mV/E.C.S.)	25	7,5	12,5	15	25	30	37,5	52,5	85	135	185	235	285

$$\frac{7,28}{335} \quad \frac{7,52}{385}$$

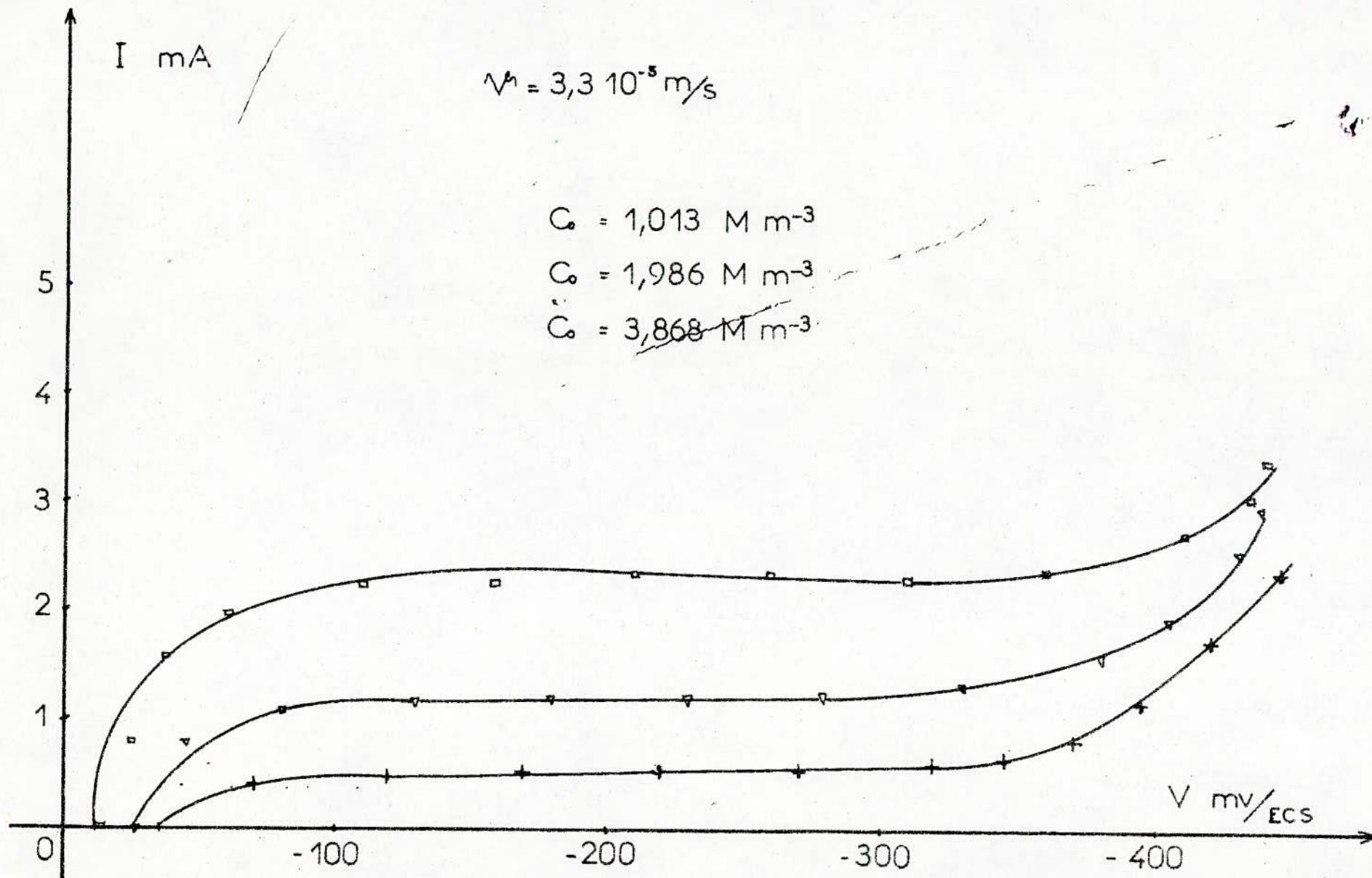
3e - Caractéristiques :  $Re = 2$  ;  $v = 51.10^{-5} .m.sec^{-1}$

I (mA)	0	0,80	1,60	2,40	3,20	4,00	4,80	5,60	6,40	7,20	7,60	7,92
-V (mV/E.C.S.)	0	5	12,5	12,5	16,25	23,75	30	35	50	75	110	160

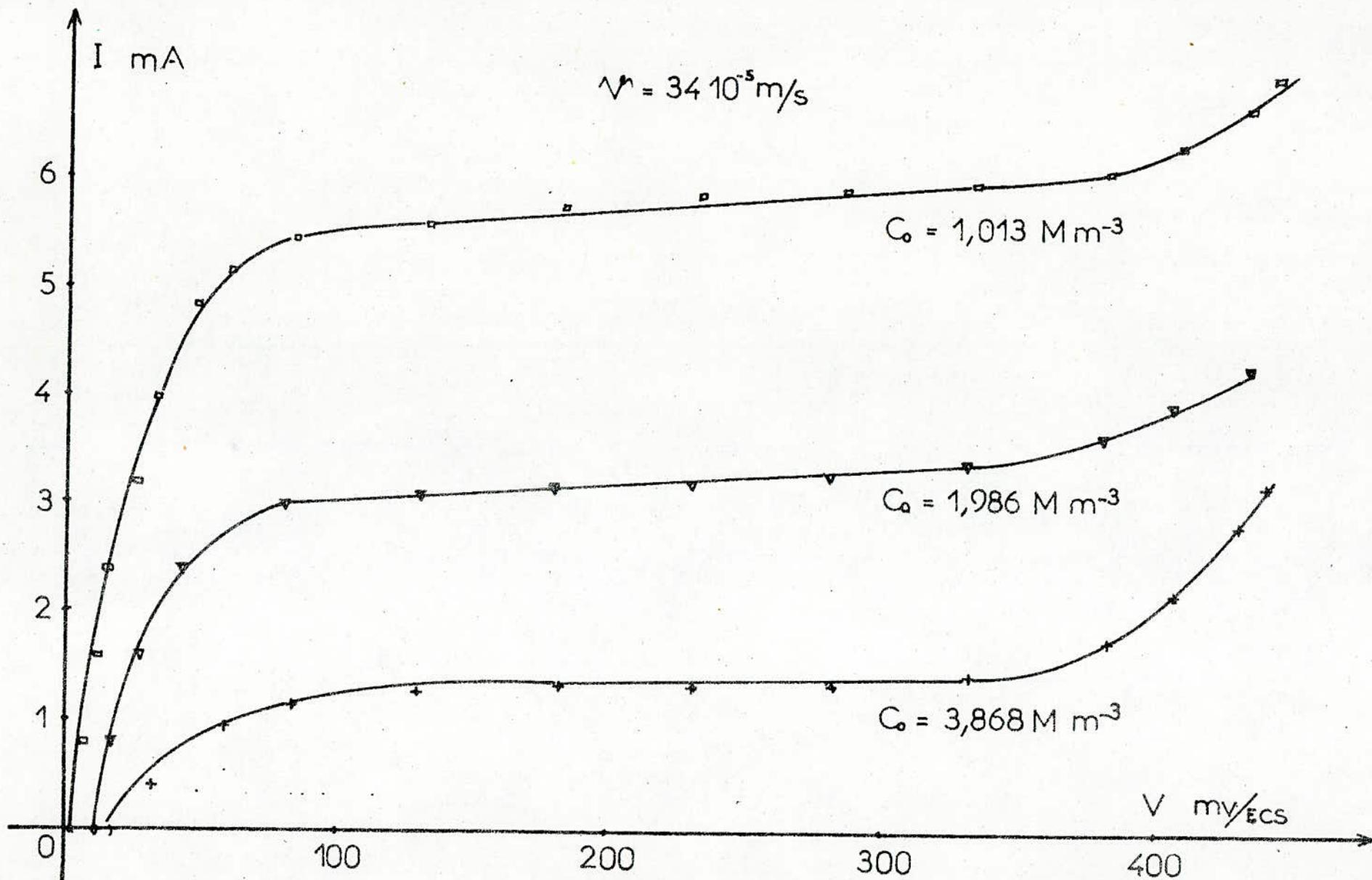
8,12	8,24	8,36	8,52	8,92	9,2
210	260	310	360	410	427



- fig 7- Influence de la vitesse de percolation sur les courbes  $I = f(V)$



- fig 8- Influence de la concentration sur les courbes  $I = f(v)$



- fig 9- Influence de la concentration sur les courbes  $I = f(V)$

### III - COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE : CORRELATION EMPIRIQUE -

Le terme du coefficient de transfert de matière K est donné par des corrélations liants des groupes caractéristiques adimensionnels, de la forme (1,3,10,17,18,36,37)

$$Sh = G.Re^a.Sc^b \quad [12]$$

Dans laquelle :

- Sh est le nombre de SHERWOOD. Il mesure l'intensité du transfert et est défini par :

$$Sh = \frac{K.dp}{D} \quad [13]$$

- Re est le nombre de REYNOLDS, relatif à la particule. Il caractérise globalement l'état hydrodynamique du système :

$$Re = \frac{v.dp}{\nu} \quad [14]$$

- Sc est le nombre de SCHMIDT. Il représente les propriétés physiques du fluide et de l'espèce diffusante :

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad [15]$$

#### III.1 - Expression du coefficient de transfert de matière :

Partant de la corrélation liant les différents groupes caractéristiques adimensionnels :

$$sh = G.Re^a.Sc^b$$

on exprime le coefficient de transfert K qui sera relié à la vitesse v par :

$$\frac{K dp}{D} = G. \left( \frac{v.dp}{\nu} \right)^a. \left( \frac{\nu}{D} \right)^b$$

où :

K = Coefficient de transfert de matière

G, a, b = Constantes

dp = diamètre des particules

D = Coefficient de diffusion de l'électrolyte

v = vitesse de percolation

ν = viscosité cinématique de la solution

ce qui revient à écrire :

$$K = \frac{G \cdot dp^{a-1} \cdot v^{b-a}}{D^{b-1}} \cdot v^a$$

Finalement :

$$K = A \cdot v^a$$

[16]

La corrélation obtenue a été déterminée à partir des courbes Intensité-Tension relatives à un lit en régime hydrodynamique, pour trois concentrations et cinq vitesses de percolation différentes.

Les constantes A et a de la corrélation  $K = A v^a$  ont été déterminées par la méthode des moindres carrés (régression linéaire). (Tableau n° 4).

Le coefficient de corrélation permettant de mesurer le degré de dispersion des points autour de la droite de régression a été aussi déterminé. Finalement, la corrélation proposée et utilisée par la suite sera donc :

$$K = 98,48 \cdot 10^{-6} \cdot v^{0,4}$$

[17]

avec un coefficient de corrélation  $r = 0,965$  (Fig : 10).

### III.2 - Comparaison avec d'autres travaux :

La comparaison de la corrélation trouvée, avec d'autres travaux effectués avec des géométries de réacteurs différentes et avec des conditions hydrodynamiques voisines semble en bon accord :

- BENZINA (23) propose dans le cas d'un réacteur à lit conique maintenu fixe, dont l'écoulement est piston, sans dispersion axiale ; l'ensemble du lit étant polarisé au courant limite de diffusion :

$$A = 1,92 \cdot 10^{-6} ; a = 0,35$$

autrement dit :  $Sh = 2,1 \cdot Re^{0,35} \cdot Sc^{0,33}$

- OLIVE (18) propose la corrélation suivante :

$$Sh = 2,3 \cdot Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3}$$

- MOWLA et LACOSTE (23) proposent pour le transfert de matière, dans un réacteur à champ croisé la relation :

$$Sh = 2 + 2,05 \cdot Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3}$$

ou  $Sh = 2,27 \cdot Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3}$

- KRISHNA, JAGANNADHARAJU et VENKATA RAO ont proposé la corrélation (24)

$$\frac{K}{v} \cdot Sc^{2/3} = 0,8822 \cdot \left( \frac{v \cdot dp}{v} \right)^{-0,38}$$

on remarque que la valeur de notre constante A est beaucoup plus grande. On peut, à priori, affecter cette différence à la très grande surface spécifique des grains de graphite poreux utilisés, qui augmente le coefficient de transfert de matière K.

Remarque :

Le cas du transfert de matière entre une sphère unique et un liquide, aux faibles valeurs du nombre de Reynolds a été traité théoriquement (15) et l'exposant "a" déterminé dans ce cas est égal à 1/3, pour  $Re < 1$ .

Pour des nombres de Reynolds beaucoup plus grand que 1 cette valeur passe à 1/2.

On en conclue donc que "a" varie avec le domaine de  $Re$ . Au cours de nos essais, on a fait varier la vitesse de circulation de l'électrolyte, donc le nombre de Reynolds ( $0,1 < Re < 2$ ).

Par contre la viscosité de la solution étant demeurée constante le nombre de SCHMIDT ne varie pas.

TABLEAU N° 4  
 Corrélation Empirique  $K = f(v) = A v^b$

a - Cas d'une concentration :  $C_0 = 1,013.M.m^{-3}$

$v.10^2.m/sec$	0,0637	0,0530	0,0370	0,0201	0,00354
$K.10^6$	4,483	4,066	3,544	2,919	1,564
$-\text{Ln}v$	7,36	7,54	7,90	8,51	10,25
$-\text{Ln}K$	12,315	12,413	12,550	12,744	13,368

$$\text{Ln}K = 0,3573 \text{ Ln}v - 9,7708$$

$$r = 0,999$$

$$K = 57,092.10^{-6} v^{0,357}$$

b - Cas d'une concentration :  $C_0 = 1,987.M.m^{-3}$

$v.10^2.m/sec$	0,0579	0,048	0,0364	0,0183	0,00322
$K.10^6$	5,793	5,262	4,358	3,401	1,700
$-\text{Ln}v$	7,45	7,64	7,92	8,60	10,34
$-\text{Ln}K$	12,058	12,155	12,343	12,591	13,285

$$\text{Ln}K = 0,417 \text{ Ln}v - 8,9897$$

$$r = 0,997$$

$$K = 124,68.10^{-6} v^{0,417}$$

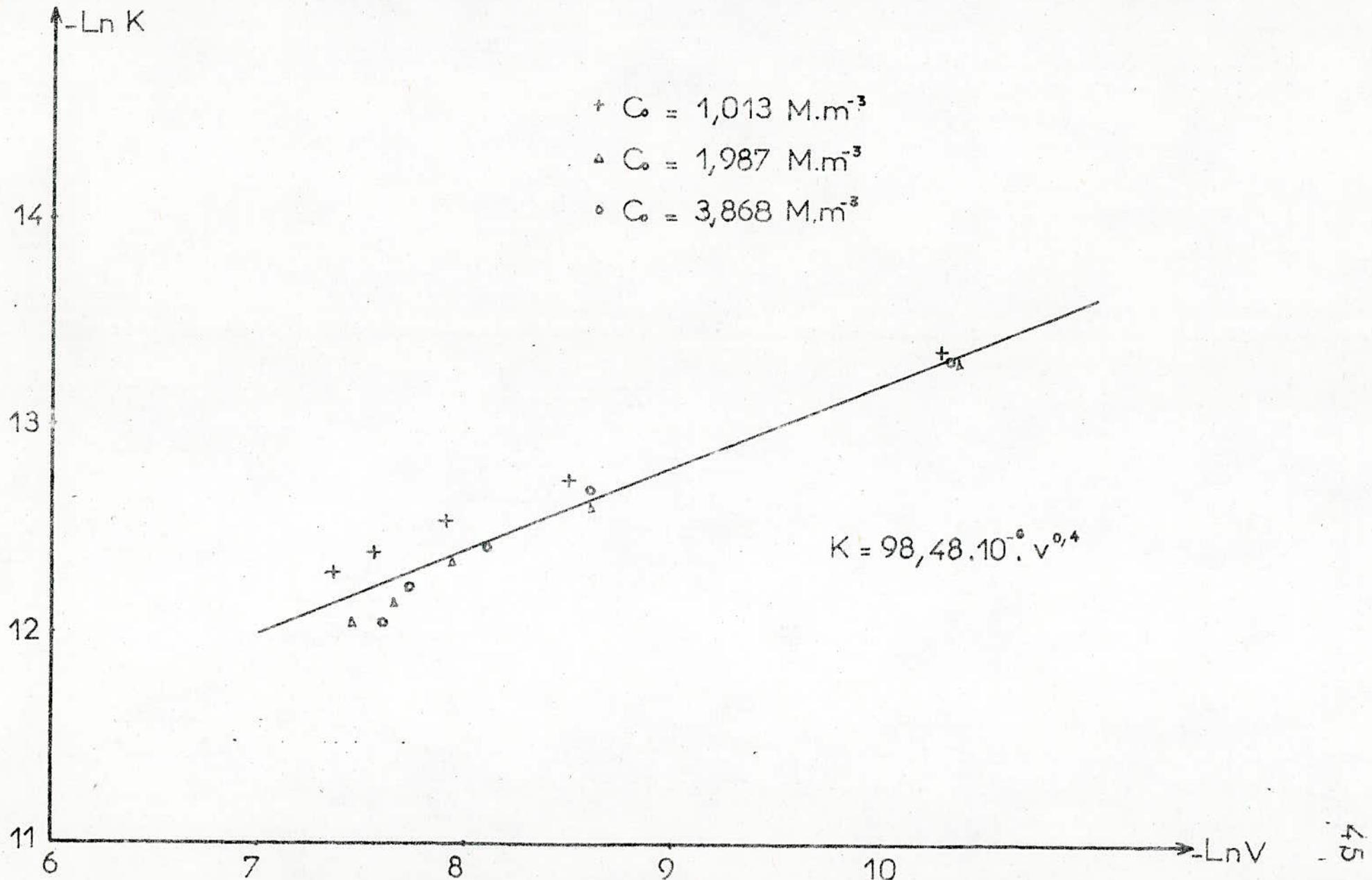
c - Cas d'une concentration :  $C_0 = 3,868.M.m^{-3}$

$v.10^2.m/sec$	0,051	0,0440	0,0307	0,0188	0,0036
$K.10^6$	5,679	4,887	4,013	3,058	1,638
$-\text{Ln}v$	7,58	7,73	8,09	8,58	10,30
$-\text{Ln}K$	12,079	12,230	12,426	12,698	13,322

$$\text{Ln}K = 0,440 \text{ Ln}v - 8,829$$

$$r = 0,9900$$

$$K = 146,4.10^{-6} v^{0,44}$$



- fig 10 - Détermination du coefficient de transfert K

#### IV - INFLUENCE DU FACTEUR DE FORME DES GRAINS -

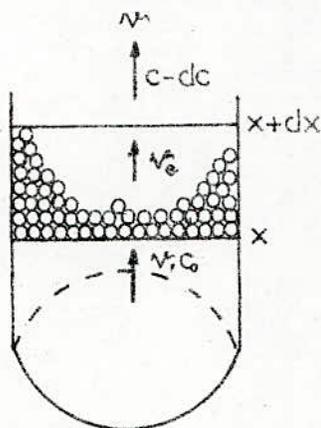
Certains auteurs (22) ont signalé l'influence du facteur de forme.

En effet on peut se demander si l'écoulement au voisinage de la surface de transfert est modifié quand on remplace les particules sphériques par d'autres, de facteur de forme différent.

La comparaison entre une expérience conduite (22) avec un lit de grains anguleux de corindon de 1 mm de diamètre et un lit de billes de verre de même dimension ne permet pas de détecter de différence significative entre les coefficients de transfert ; or, les porosités des deux couches sont nettement différentes : 0,4 pour les billes de verre, 0,51 pour le Corindon. On devrait s'attendre donc à un coefficient de transfert plus faible dans le dernier cas.

Comme il n'en est rien, il est tentant d'expliquer le résultat global par la compensation d'un effet positif du facteur de forme et d'un effet négatif de la porosité. Le caractère unique de cette expérience ne permet pas néanmoins de conclure.

#### V - DISTRIBUTION DE LA CONCENTRATION DANS LE LIT -



Soit une électrode poreuse constituée par un lit de particules conductrices dont la porosité est  $\epsilon$  et la surface spécifique  $S_p$ .

On a vu que le flux total correspondant au transport de l'espèce  $i$ , respectivement par migration, diffusion, convection est donné par l'équation

$$\vec{N}_i = n_i F u_i c_i \overrightarrow{\text{grad}} \phi_s - D_i \overrightarrow{\text{grad}} c_i + \vec{v} \cdot c_i$$

L'équation générale du bilan pour chacune des espèces présentes en solution à partir de la relation générale de continuité (15) est :

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} + \text{div } \vec{N}_i - r_i = 0 \quad [18]$$

où  $\frac{\delta c_i}{\delta t}$  = représente le terme d'accumulation

$r_i$  = terme réactionnel ou vitesse de réaction (mole  $s^{-1} \cdot m^{-3}$  du lit). C'est donc la variation du nombre de moles de l'espèce  $i$  par unité de volume et par unité de temps.

$r_i > 0$  : production d'ions  $i$

$r_i < 0$  : disparition d'ions  $i$

En régime stationnaire, le terme d'accumulation est nul et l'équation précédente s'écrit :

$$\text{div } \vec{N}_i = r_i \quad [19]$$

Compte tenu de la relation [18], la relation [19] se met sous la forme :

$$- n_i u_i F \text{ div } (c_i \overrightarrow{\text{grad}} \phi_s) - D_i \text{ div } (\overrightarrow{\text{grad}} c_i) + \text{div } (\vec{v} \cdot c_i) = r_i \quad [20]$$

#### V.1 - Influence des différents types de transport sur le flux de matière :

L'étude des différents types de transport se référant à la migration, diffusion et convection conduit à considérer deux cas :

##### 1 - Cas de l'espèce électroactive :

La solution étant diluée ( $c_{Cu^{++}} \ll c_{H^+}$ ), et la mobilité de l'ion  $cu^{++}$  étant faible ( $u_{Cu^{++}} = 44 \ll u_{H^+} = 325$ ) le terme migratoire sera négligeable ainsi que celui de la diffusion devant le terme de la convection. Seul ce dernier prédomine et donc régira le flux de matière de l'espèce électroactive.

## 2 - Cas de l'électrolyte support :

La mobilité de l'ion  $H^+$  ( $u_{H^+} = 325$ ) étant supérieure à celle de l'ion  $SO_4^{=}$  ( $u_{SO_4^{=}} = 71$ ), la conductivité électrique sera pratiquement assurée par l'ion hydrogène. Le flux de matière se trouve donc limité au seul terme migratoire de l'ion  $H^+$  ainsi qu'au transfert par convection aussi bien de l'ion hydrogène que de l'ion sulfate.

La présence de l'électrolyte support ( $H_2SO_4$ ) permet de négliger le transfert par migration des ions  $cu^{++}$ , de plus le transfert par diffusion dans le sens de l'écoulement est négligeable par rapport au transfert par convection dans le même sens ; l'équation [18] se limite à un écoulement convectif-piston, à savoir :

$$\vec{N}_1 = \vec{v}.c_i \quad [21]$$

où :  $v$  = vitesse de transport de l'électrolyte à l'entrée du réacteur ( $m.s^{-1}$ )  
 $\epsilon$  = porosité du lit

Dans le cas du courant limite de diffusion, le terme réactionnel s'écrit sous la forme simple (voir annexe n° 2).

$$r(x) = -K.Sp.c(x) \quad [22]$$

avec :  $r_i$  négatif car il s'agit de la variation de la concentration des ions  $i$  qui disparaissent de la solution.

En définitive la combinaison des relations précédentes [21] et [22] conduit à :

$$\text{div}(\vec{v}.c) = c.\text{div} \vec{v} + v.\overrightarrow{\text{grad}} c = -Ksp.c(x)$$

Compte tenu de l'équation de continuité (17),  $\overrightarrow{\text{div}} v = 0$  (fluide incompressible). L'équation précédente devient :

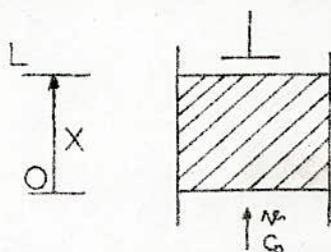
$$\text{div}(\vec{v}.c) = \vec{v}.\overrightarrow{\text{grad}} c + c.\text{div} \vec{v} = \vec{v}.\overrightarrow{\text{grad}} c = -Ksp.c(x)$$

d'où, dans l'hypothèse d'un réacteur piston :

$$v \cdot \frac{dc}{dx} = -K \cdot Sp \cdot c \quad \longrightarrow \quad \boxed{\frac{dc}{c} = -\frac{K \cdot Sp}{v} \cdot dx} \quad [23]$$

La distribution de la concentration dans le lit est donnée par la résolution de cette équation différentielle. Les conditions aux limites déterminent la solution qui diffère selon le sens de l'écoulement par rapport à celui de la côte  $x$ .

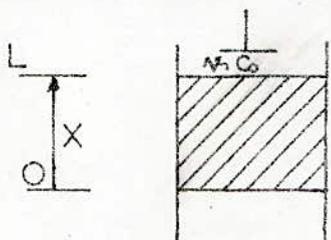
1er cas : Ecoulement ascendant :



A l'entrée du réacteur  $x = 0$ ,  $c = c_0$ . La distribution de la concentration est :

$$c = c_0 \exp\left(\frac{K \cdot Sp \cdot x}{v}\right) \quad [24]$$

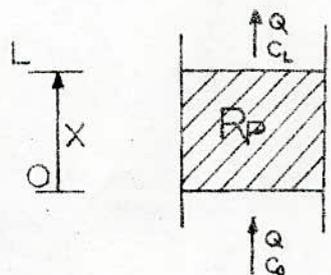
2ème cas : Ecoulement descendant :



A l'entrée du réacteur  $x = L$ ,  $c = c_0$ . La distribution de la concentration est :

$$c = c_0 \exp\left[-\frac{K \cdot Sp}{v} \cdot (L - x)\right] \quad [25]$$

## VI - RENDEMENT D'UNE ELECTRODE VOLUMIQUE -



Dans une réaction de décharge d'une espèce électroactive, à partir d'une solution dont la concentration varie de  $\Delta c = c_0 - c_L$  de débit volumique  $Q$ , la quantité d'électricité totale  $q$  mise en jeu :

$$q_t = nFQt (c_0 - c_L) = I_t \cdot t \quad [26]$$

avec une quantité d'électricité maximale :

$$q_{\max} = nFQt c_0 = I_{\max} \cdot t$$

$q_t$  correspond à la quantité d'ions effectivement déchargés dans le lit du réacteur.

Pour un temps de séjour assez court permettant le dépôt total de tout le métal, la concentration  $c_L$  étant faible mais non nulle, le courant  $I_t$  mesuré sera plus faible que  $I_{\max}$ . Par définition (18,23,26), le rapport de  $q_t$  sur  $q_{\max}$  est appelé rendement de l'électrode poreuse :

$$R_p = \frac{q_t}{q_{\max}} = \frac{I_t \cdot t}{I_{\max} \cdot t} = \frac{I_t}{nFQc_o} \quad [28]$$

ou encore en considérant [26]

$$R_p = \frac{c_o - c_L}{c_o} \quad [29]$$

Le rendement n'est donc qu'un taux de conversion.

Compte tenu de l'équation [24] de distribution de la concentration :

$$c = c_o \exp(-\alpha x) \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{K.S}{v}$$

Le modèle mathématique du taux de conversion sera :

$$R_p = \frac{c_o - c_L}{c_o} = 1 - \exp(-\alpha L) \quad [30]$$

On peut utiliser indifféremment l'équation [28] ou [29] pour le calcul du rendement, à condition que le courant  $I_t$  mesuré corresponde effectivement à la réaction considérée, autrement dit, à un rendement Faradique  $R_f$  unitaire. Ce dernier exprime la fraction de toute la quantité d'électricité mise en jeu dans la réaction d'électrode considérée (rapportée à la totalité de la quantité d'électricité mise en jeu).

- Le rendement faradique a pour expression :

$$R_f = \frac{nFQ \cdot (c_o - c_L) \cdot t}{q_{\text{totale}}}$$

autrement dit, le taux de conversion s'exprime par :

$$R_p = R_f \cdot \frac{q_t}{nFQc_o \cdot t} \quad [31]$$

Des deux méthodes possibles de calcul du rendement  $R_p$ , [28] et [29] la première est sans nul doute la plus pratique, surtout si la concentration d'entrée est déjà connue. Elle ne nécessite alors que la mesure du courant électrique et du débit du liquide.

La comparaison des valeurs du rendement obtenues à l'aide des deux équations [28 et 29] permettra d'affirmer (ou d'infirmer) que le rendement faradique est égal ou non à l'unité, un écart relatif de 10 % étant considéré comme un bon accord (18).

En conclusion, nous pouvons considérer le taux de conversion comme étant un facteur qui :

- traduit la performance du réacteur sur le plan quantitatif
- dépend du terme réactionnel, car, quel que soit le régime cinétique auquel fonctionne le réacteur, le taux de conversion peut s'exprimer par (26) :

$$R_p = \frac{R_f}{v \cdot c_0} \int_0^L r(x) dx \quad [32]$$

où  $r$  est le terme réactionnel (27) exprimé en moles transformées par unité de temps et par unité de volume de réacteur.

La définition de diffusion limite, permet d'écrire le taux de conversion en fonction des paramètres géométriques et hydrodynamiques sous la forme (9,33) :

$$R_p = 1 - \exp\left(-\frac{K \cdot S_p}{v} \cdot L\right)$$

Les paramètres prédominants se résument essentiellement à :

- La géométrie de l'électrode ( $S_p, L$ ) qu'on doit rendre compatible avec les conditions d'électrodéposition, donc avec les équations de dimensionnement

- au temps de passage ( $L/v$ )
- au coefficient de transfert de matière ( $K$ ) : ce dernier dépend de la vitesse de percolation qui se traduit par la corrélation [17] de transfert de matière dans le lit.

Les principaux facteurs agissant sur le rendement faradique se résument principalement à :

- l'influence indirecte de la vitesse de percolation ; la tension d'électrode, qui est directement reliée à cette dernière, influe, par voie de conséquence, directement sur le rendement faradique.
- La présence de réactions parasites au sein de l'électrode. Cependant, la réalisation d'un dégazage (par azote) de la solution électrolytique d'entrée, permet d'éliminer ou, du moins, de limiter l'effet des éventuelles réactions parasites.

## VII - ETUDE EXPERIMENTALE -

### VII.1 - Description de l'appareillage :

L'appareillage utilisé est schématisé sur la figure 11.a on observe notamment les parties suivantes :

- 1 - Le réacteur : le réacteur est constitué d'une colonne cylindrique (verre) de 5 cm de diamètre. Ce dernier a été utilisé, afin de rendre possible l'immersion d'une anode de surface convenable qui n'est autre qu'une grille de platine, placée au-dessus du lit à 8 cm environ.
- 2 - Le lit : le lit est constitué de particules de graphite en contact. Ces dernières, constituant la cathode de la cellule d'électrolyse, sont reliées au potentiostat par l'intermédiaire d'une spirale de fil de platine, située à la base du lit (électrode de travail). Le liquide traverse une section calmante constituée d'un empilement de billes de verre, permettant une distribution uniforme de la solution.

- 3 - Les sondes de mesure : comme le montre mieux la figure 11.a, on peut introduire par la partie supérieure de la colonne deux sondes capillaires. Chacune de ces deux sondes est reliée à une électrode de référence au calomel et KCl saturé, servant :
- . l'une à mesurer la tension de la solution au voisinage immédiat de la surface du lit de grains conducteurs ;
  - . l'autre à déterminer les distributions de la Tension suivant la côte x. Cette sonde peut être déplacée verticalement et sa position dans le lit est repérée pour chaque déplacement, permettant ainsi une exploitation de la distribution de la Tension le long de la côte x.
- 4 - Le circuit électrique : comme le schématise la figure 11.b du circuit électrique, un potentiostat du type TACUSSEL (PRT 20-10X) impose la Tension au point le plus cathodique du lit.
- 5 - La solution électrolytique : cette dernière arrive par la partie inférieure de la colonne, injectée par une pompe péristaltique à pulsion à débit réglable, d'un bac de stockage sous barbotage d'azote afin de désaérer la solution et d'éliminer ainsi la réaction secondaire de réduction de l'oxygène dissous. La solution traitée ressort par une deverse à la partie supérieure du lit. Elle est, ensuite, récupérée dans un deuxième bac de stockage.

Remarque :

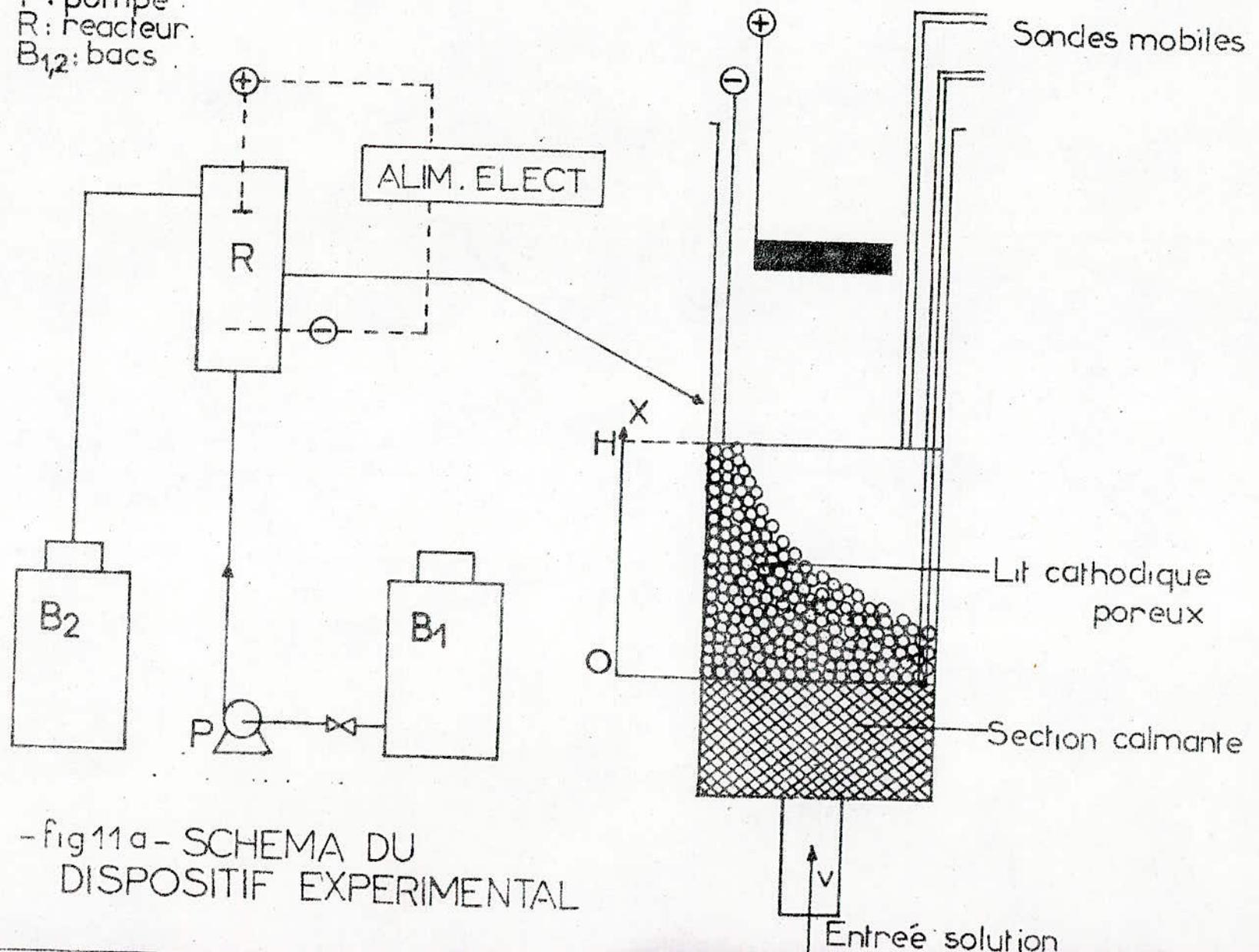
En général, la tension locale  $v(x) = \phi_m(x) - \phi_s(x)$  est mesurée au sein de l'électrode poreuse à l'aide d'une sonde, dite sonde composite, inspirée de celle mise au point par GOODRIDGE (28) et reprise par COEURET (29), dans leurs travaux sur la détermination des tensions dans les électrodes fluidisées.

C'est une bille de cuivre couplée à un capillaire relié lui même à une électrode de référence au calomel et KCl saturé (Figure 11.c) La bille prend le potentiel de la phase solide  $\phi_m(x)$  et le capillaire prend le potentiel de la solution  $\phi_s(x)$ .

Lorsqu'il n'y a aucune expansion du lit et que la phase solide est parfaitement équipotentielle, l'électrode de référence qui permet de mesure  $V(x)$ , est reliée à la phase liquide par un simple tube capillaire. Le potentiel  $\phi_m(x)$  est alors pris au bas du lit (18).

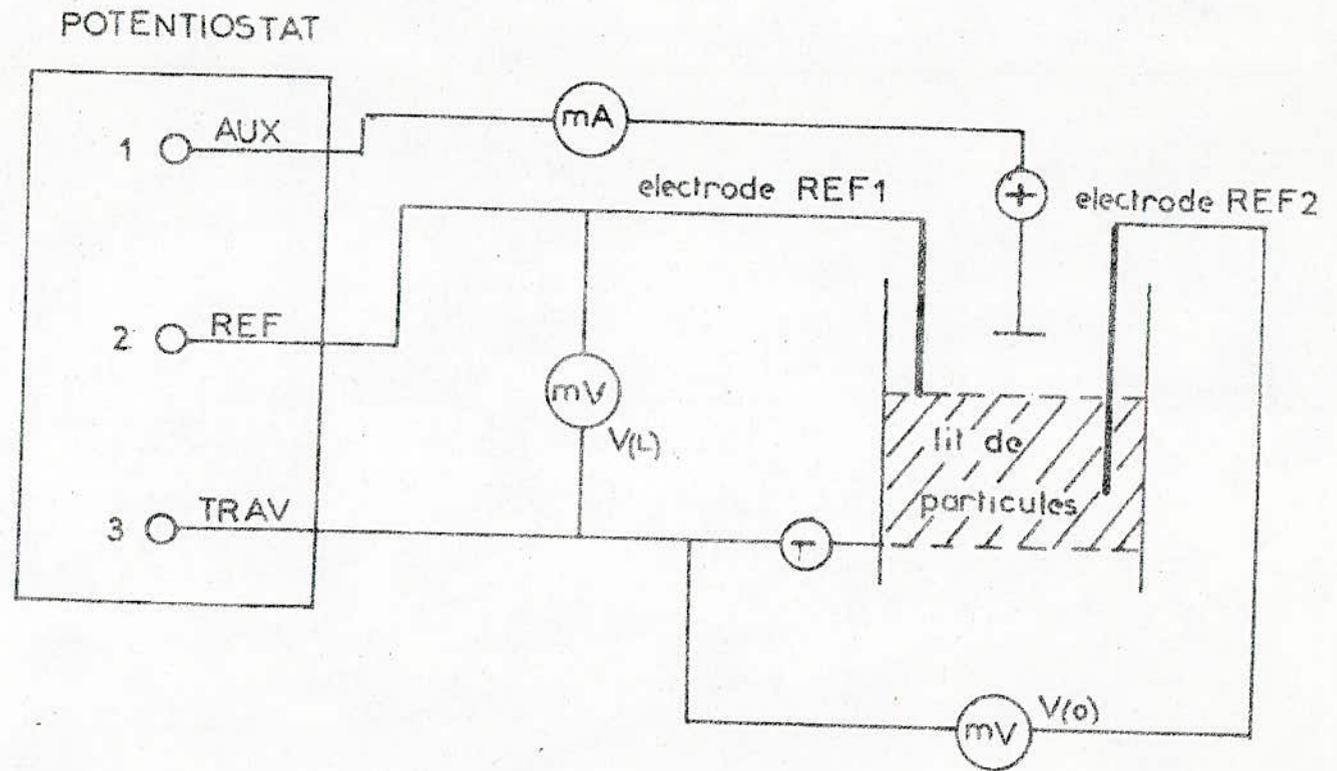
La connaissance de la concentration initiale,  $c_0$ , de la solution ; de la vitesse de percolation ( $v$ ), de la concentration ( $c_L$ ) à la sortie du lit ainsi que la mesure de l'intensité du courant d'électrolyse, permettent la détermination de la valeur du rendement à partir des relations [28] et [29]

P: pompe  
R: reacteur  
B<sub>1,2</sub>: bacs

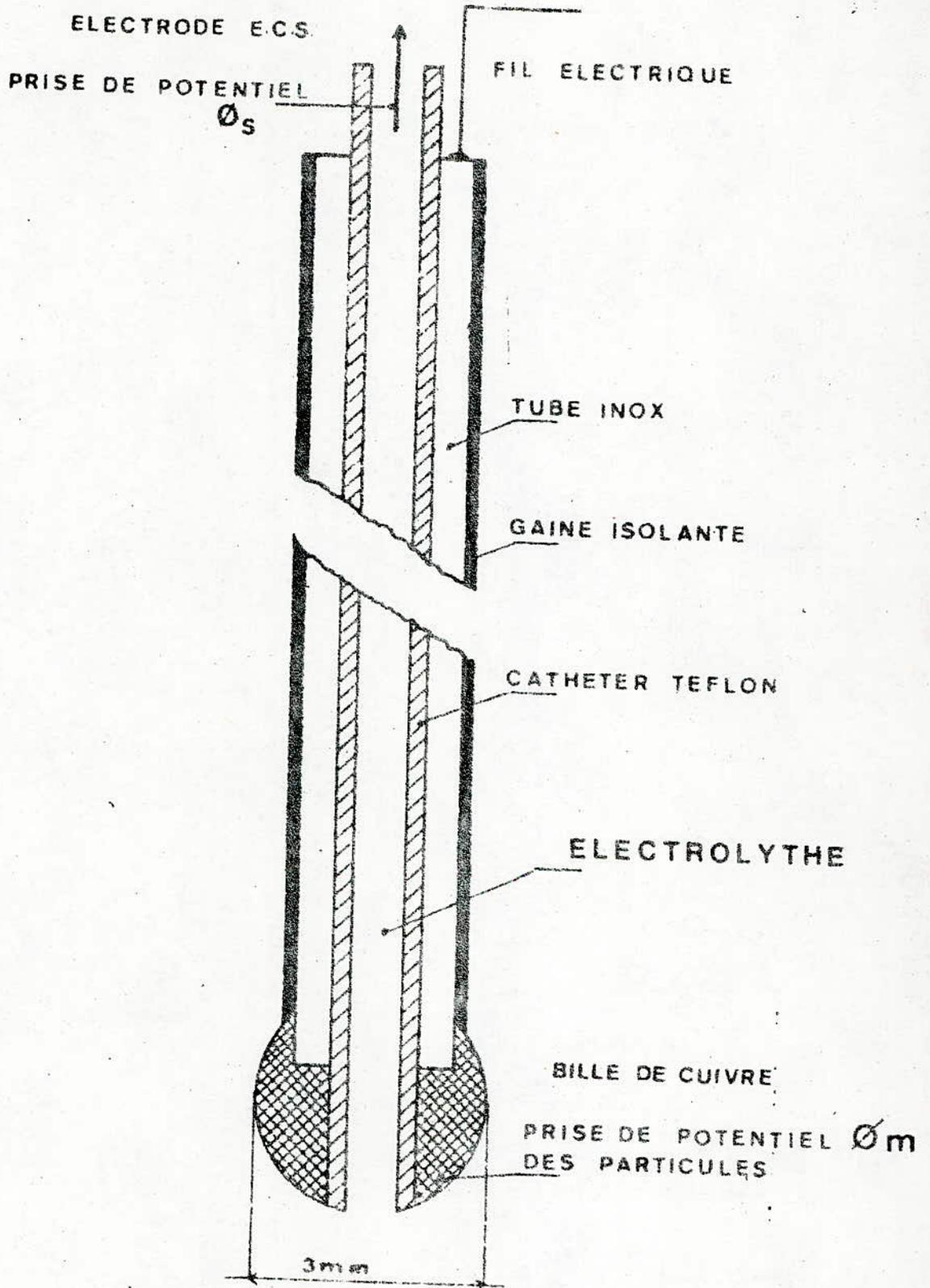


-fig11a- SCHEMA DU  
DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- fig 11 b - SCHEMA DU CIRCUIT ELECTRIQUE



- 1- Electrode Auxiliaire
- 2- Electrode de Reference
- 3- Electrode de Travail



## VII.2 - Résultats expérimentaux :

### A - Comparaison des deux méthodes de calcul de rendement :

Pour réaliser cette étude comparative, les paramètres suivants ont été considérés au cours des différents essais :

- la hauteur du lit (L)
- la concentration de la solution ( $c_0$ )
- le débit de la solution électrolytique (Q).

La comparaison de la valeur des rendements obtenus dans des conditions similaires à partir des deux relations [28] et [29] a été faite. Le tableau numéro 4, correspondant à la figure 12, donne la valeur des rendements calculés pour différentes concentrations et différentes vitesses de percolation. On constate que les résultats des deux méthodes de calcul ne sont pas tout à fait concordants. Cet écart peut être dû, à notre avis, à l'existence de réactions parasites influant directement sur le rendement Faradique et, par voie de conséquence, sur le rendement de la cellule même. De plus, l'erreur portée sur la mesure de l'intensité du courant I, et de la concentration initiale  $c_0$ , peut être aussi une des causes de cet écart.

TABLEAU N° 4  
COMPARAISON DES DEUX METHODES DE  
CALCUL DU RENDEMENT

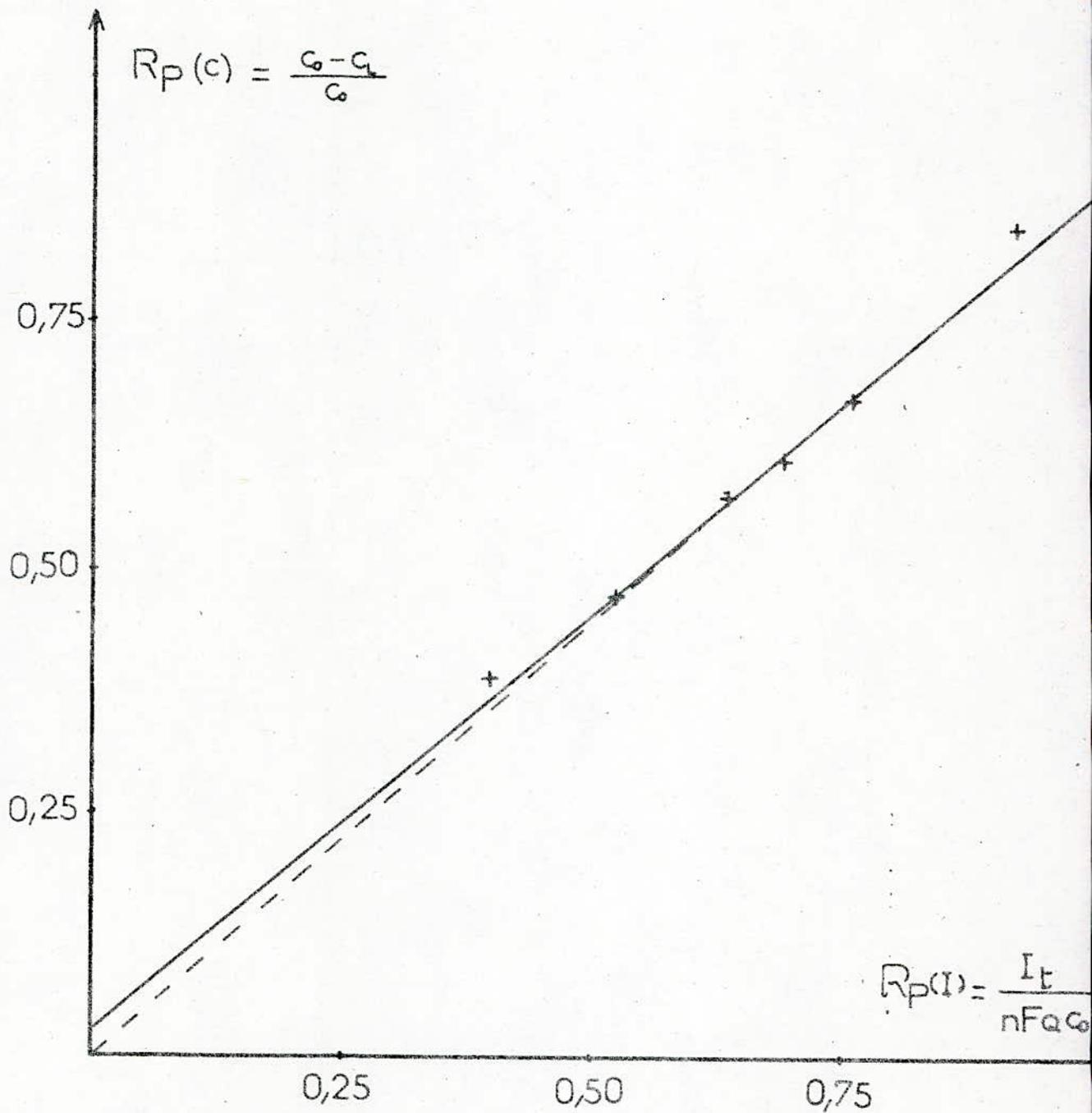
	$c_o = 1,013.M.m^{-3}$ (64,32 ppm)			$c_o = 1,986Mm^{-3}$ (126,21ppm)	$c_o = 3,868.M.m^{-3}$ (245,8 ppm)	
$c$ (sortie) (ppm)	9,92	21,21	27,40	48,52	125,95	149,57
$R_p$ (c) calculé	0,846	0,670	0,574	0,615	0,487	0,391
$I.10^3$ (A)	82	139	148	139	205	275
$Q.10^6$ (m3/sec)	0,455	0,933	1,19	0,521	0,527	0,909
$R_p$ (I) calculé	0,923	0,763	0,637	0,696	0,521	0,405

$$R_p(c) = \frac{c_o - c_L}{c_o} \quad [29]$$

$$R_p(I) = \frac{I_t}{nFQc_o} \quad [28]$$

- fig 12- Rendement

Comparaison des deux méthodes



B - Influence de la vitesse de percolation sur le rendement :

Bien que le nombre de points expérimentaux (figure : 13 tableau n° 5) soit assez restreint, on peut, néanmoins, avancer la conclusion suivante, à savoir que :

- pour un lit de particules donné, le rendement diminue quand le débit d'électrolyte augmente.
- l'examen d'autres travaux (18,23) montre qu'à vitesse de percolation constante :
  - . pour une hauteur de lit donnée, l'électrode est d'autant plus performante que la surface spécifique est importante ; ce qui revient donc à utiliser des particules de faible diamètre.
  - . pour un diamètre de particule donné, le rendement de l'électrode augmente avec la hauteur du lit, c'est-à-dire avec le temps de séjour.

Il est à noter aussi que la hauteur active du lit ne peut dépasser une certaine valeur limite imposée par la polarisation complète de l'électrode fonctionnant au courant de diffusion limite. Dans le cas où, les couches inférieures, faiblement polarisées ne fonctionnent pratiquement plus, la hauteur du lit non active s'accroît ; ce qui équivaldra donc à une simple augmentation de la hauteur de la zone calmante.

TABLEAU N° 5  
 INFLUENCE DE LA VITESSE DE PERCOLATION  
 SUR LE RENDEMENT

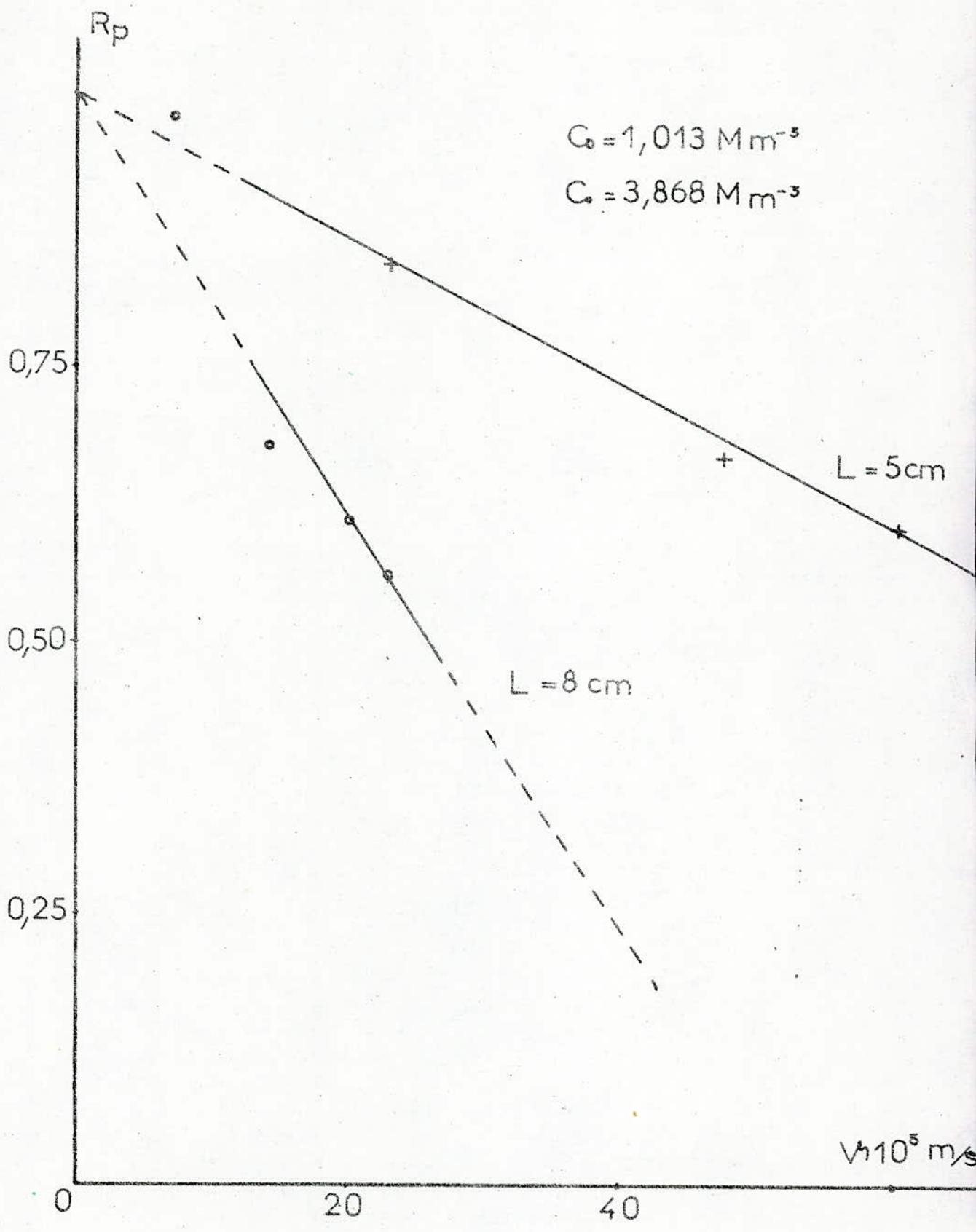
- Cas de la concentration  $C_0 = 1,013.M.m^{-3}$  ;  $L = 5$  cm

$R_p(c)$	0,846	0,670	0,574
$v.10^5.m/sec$	23,185	47,560	60,60

- Cas de la concentration  $C_0 = 3,868.M.m^{-3}$  ;  $L = 8$  cm

$R_p(c)$	0,56	0,68	0,98
$v.10^5.m/sec$	23,34	14,27	7,14

- fig 13 - Influence de la vitesse sur le rendement



C - Influence de la vitesse de percolation sur le coefficient de transfert de matière :

L'examen des résultats obtenus (Figure 14 tableau n° 6) fait apparaître, pour une concentration donnée, l'augmentation du coefficient de transfert de matière avec la vitesse de percolation. Ceci se traduit par l'augmentation du courant d'électrolyse, résultat qui était à prévoir vu que ce coefficient de transfert  $K$  croît proportionnellement à la puissance 0,4 de la vitesse, comme le montrait la corrélation [17] obtenue.

Par contre pour des concentrations initiales élevées de l'électrolyte aucun effet notable sur le coefficient de transfert  $K$  n'est décelé. Cependant entre  $c_0 = 1,013.M.m^{-3}$  et  $c_0 = 1,987.M.m^{-3}$ , l'effet est assez important pour des vitesses de percolations élevées.

D - Conclusion :

Les résultats relatifs à l'effet de la vitesse de percolation sur le rendement, le coefficient de transfert de matière ainsi que sur la concentration locale, montrent que l'une des caractéristiques essentielles des réacteurs électrochimiques, est que la vitesse de la réaction est localement reliée non seulement à la concentration de l'espèce active, c'est-à-dire au taux de conversion, mais aussi à la valeur locale de la tension d'électrode. Ce couplage concentration-tension d'électrode constitue la difficulté essentielle dans la résolution et le traitement mathématique des équations de bilan de masse et de charge qui découlent de l'étude de tels réacteurs.

TABLEAU N° 6  
 INFLUENCE DE LA VITESSE SUR LE COEFFICIENT  
 DE TRANSFERT DE MATIERE K

$c_0 = 1,013.M.m^{-3}$

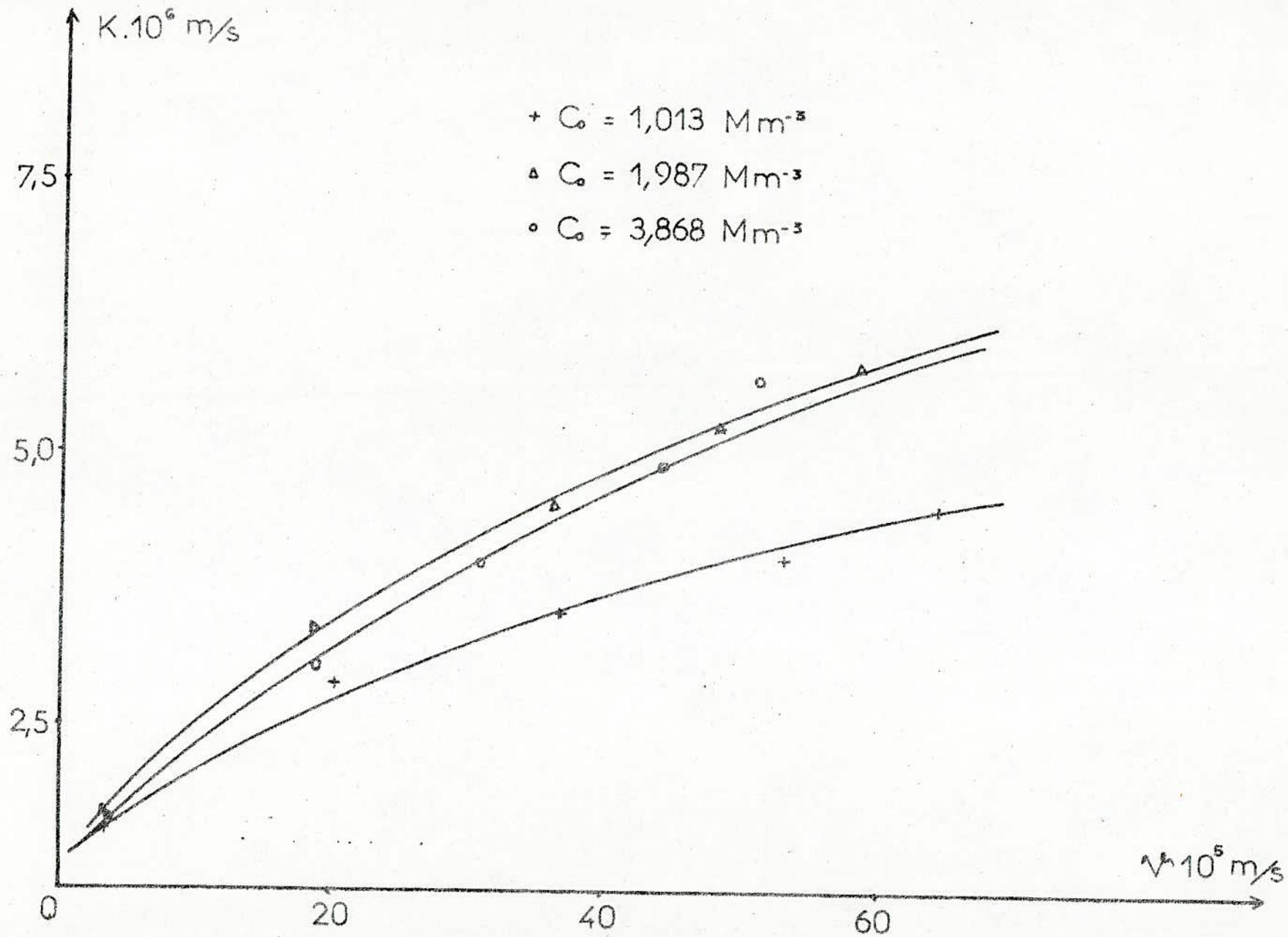
$K.10^6$	4,483	4,066	3,544	2,919	1,564
$V.10^5.m/sec$	63,7	53,0	37,0	20,1	3,54

$c_0 = 1,987.M.m^{-3}$

$K.10^6$	5,793	5,262	4,358	3,401	1,700
$V.10^5.m/sec$	57,9	48,0	36,4	18,3	3,22

$c_0 = 3,868.M.m^{-3}$

$K.10^6$	5,679	4,887	4,013	3,058	1,638
$V.10^5.m/sec$	51,0	44,0	30,7	18,8	3,6



- fig 14- Influence de la vitesse de percolation sur

## C H A P I T R E    I I I

### Transfert et bilan de charges

#### INTRODUCTION

I - BILAN DE CHARGES

II - CINETIQUES ELECTROCHIMIQUES

III - DISTRIBUTION DE LA TENSION - MODELE MATHEMATIQUE

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION

V - CONCLUSION

ANNEXE 2 : Expression du terme réactionnel  $r(x)$

## INTRODUCTION

La connaissance de la distribution  $V(x)$  de la tension, à l'électrode, est nécessaire à son dimensionnement. Cette électrode doit travailler dans un domaine limité de tension. La maîtrise de la tension locale est essentielle pour réaliser au sein du réacteur la réaction spécifique. Aussi, l'objet de cette partie, est de déterminer expérimentalement la distribution de la tension métal-solution suivant la hauteur de l'électrode, constituée de grains de graphite, fixes, d'étudier son évolution avec la vitesse de percolation de l'électrolyte et, enfin, de comparer les valeurs mesurées à celles calculées théoriquement.

### I - BILAN DE CHARGES -

La densité de courant  $\vec{j}_s$  dans la solution est définie à partir des flux des particules chargées :

$$\vec{j}_s = \sum_i n_i F \vec{N}_i \quad [33]$$

soit

$$\vec{j}_s = F^2 \overrightarrow{\text{grad}} \phi_s \cdot \sum_i n_i^2 u_i c_i - F \sum_i n_i D_i \overrightarrow{\text{grad}} c_i + F \vec{v} \sum_i n_i c_i \quad [34]$$

En tenant compte des hypothèses simplificatrices suivantes :

- la solution étant électriquement neutre, le terme de la convection  $\sum_i n_i c_i = 0$  (19,20) est donc nul
- les vecteurs  $n_i D_i \overrightarrow{\text{grad}} c_i$  des espèces électroactives et support peuvent être négligé, conformément à (18).

Pour chaque espèce en présence dans la solution, le terme de diffusion  $D_i \overrightarrow{\text{grad}} c_i$  est négligeable devant le terme de convection  $\vec{v} c_i$ , tout au moins si cette dernière est suffisante. La somme des termes de diffusion, étendue à toutes les espèces peut être négligée. Toutefois pour  $\vec{v}$  très faible (réacteur non piston, cas d'une dispersion axiale) le terme de diffusion ne pourrait plus être négligé.

Ainsi donc  $\vec{j}_s$  se réduit à un transport par migration régi par la loi d'OHM :

$$\vec{j}_s = -\chi_s \overrightarrow{\text{grad}} \phi_s \quad [35]$$

où

$$\chi_s = F^2 \sum_i n_i^2 u_i c_i \quad [36]$$

= conductivité de la solution, qui est la somme des conductivités spécifiques partielles  $\chi_i$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

En effet  $\Omega \cdot c = \chi$  et  $\Omega = F (u_+ + u_-)$

La conservation de la quantité totale d'électricité au sein du réacteur permet d'écrire la relation de conservation de la charge entre la phase liquide (s) et la phase solide (m) :

$$\text{div} \vec{j}_s + \text{div} \vec{j}_m = \vec{0} \quad [37]$$

$$\text{soit } \text{div} \vec{j}_s = -\text{div} \vec{j}_m = + nFr(x) \quad [38]$$

où  $r(x)$  est le terme réactionnel.

Dans l'hypothèse d'un écoulement unidirectionnel et en régime limite de diffusion, on peut aussi écrire les relations précédentes sous la forme :

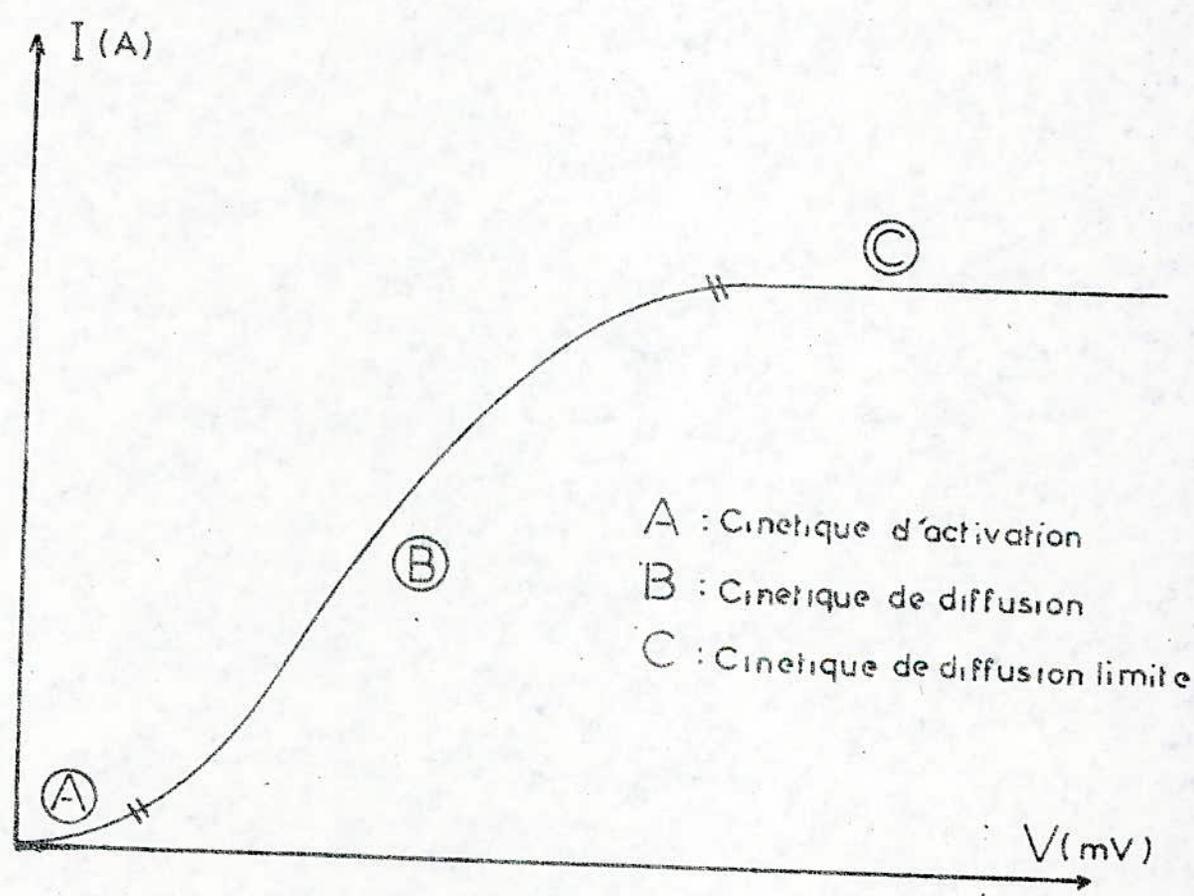
$$\frac{d\vec{j}_s(x)}{dx} = -nFSp K c(x) \quad [39]$$

$$\frac{d\vec{j}_m(x)}{dx} = +nFSp K c(x) \quad [40]$$

## II - CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE, TRANSFERT DE MATIÈRE ET DE CHARGE -

En se référant au bilan de masse et de charge, une réaction de décharge, du genre  $M^{n+} + ne \rightarrow M$  dans le cas d'une électrode volumique peut se décomposer en différentes étapes, qui peuvent être représentées comme suit :

- fig 15 - Representation de la cinetique electrochimique



- transport de  $M^{n+}$  de la solution vers l'interface, c'est le transport de matière par diffusion
- adsorption de  $M^{n+}$  sur la surface de la cathode = formation d'un adion
- transport de charge à la cathode et réaction avec l'adion pour produire M.

## II.1 - Les différents régimes cinétiques d'une E.P.P. :

Une réaction électrochimique est sujette à différents régimes cinétiques qui sont au nombre de trois (18) et que représente la figure 15.

### - Cinétique d'activation : zone A

Cette zone, près de l'équilibre ( $0 < \eta < 20$  mV en général) peut être représentée par une variation qui est approximativement linéaire entre  $i$  et  $\eta$  :

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad [41]$$

Ce régime cinétique, étant caractérisé par une faible productivité présente peu d'intérêt.

### - Cinétique de diffusion : zone B

Cette cinétique s'observe aux surtensions plus élevées. Elle est régie par :

$$i = nFK (c_s - c_e) \quad (\text{loi de Fick}) \quad [42]$$

et

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln c_e \quad (\text{loi de NERNST}) \quad [43]$$

qui sont reliées par la relation :

$$i = nFK \left[ c_s - 10^3 \exp \left( \frac{e - e_0}{RT} \right) \frac{nF}{RT} \right] \quad [44]$$

le terme réactionnel étant (27) :

$$r = \frac{i \cdot S}{nF} \quad [45]$$

La méthode d'établissement de l'expression de ce terme ainsi que quelques remarques qui s'y rattachent, est donnée en Annexe II.

- Cinétique de diffusion limite : zone C

Cette cinétique n'est observable qu'aux fortes surtensions, la concentration à l'électrode tendant vers zéro ( $c_e \rightarrow 0$ )

$$i = nFK C_s \quad [46]$$

d'où un terme réactionnel indépendant de la tension et correspondant à une productivité maximale :

$$r = K.Sp.c_s$$

### III - DISTRIBUTION DE TENSION - MODELE MATHEMATIQUE -

Un réacteur électrochimique à lit granulaire dont le caractère volumique offre une importante interface solide-liquide, est caractérisé par deux potentiels individuels :

- le potentiel  $\phi_m$  de la phase solide
- le potentiel  $\phi_s$  de la phase liquide.

La tension locale  $V(x)$  responsable de la réaction électrochimique de l'espèce électroactive est la différence de potentiel métal-solution, définie par :

$$V(x) = \phi_n(x) - \phi_s(x) \quad [47]$$

La réactivité du réacteur en "volume" dépend directement de la distribution locale de la tension qui doit être maîtrisée, pour réaliser au sein du réacteur, la réaction spécifique.

De ce fait l'étude de la distribution de la tension est indispensable pour connaître le comportement et le dimensionnement du réacteur.

Du fait que l'espèce électroactive est en faible concentration, on peut écrire que la conductivité apparente de la solution est pratiquement celle de l'électrolyte support ( $H_2SO_4$ ). De plus elle est reliée à la conductivité vraie de l'électrolyte  $\chi_0$  pour la relation de NEALE (21) :

$$\frac{\chi_s}{\chi_0} = \frac{2\epsilon}{3-\epsilon} \quad \text{où } \epsilon = \text{porosité du lit} \quad [48]$$

L'application de la loi d'OHM au passage du courant dans la phase métallique et la phase solution :

$$\text{div} \vec{j}_s = -\text{div} \vec{j}_m = nFr$$

permet d'écrire :

$$\vec{j}_s = -\chi_s \overrightarrow{\text{grad}} \phi_s \quad [35]$$

$$\vec{j}_m = -\chi_m \overrightarrow{\text{grad}} \phi_m \quad [36]$$

Ces deux relations conduisent aux équations générales de distribution de potentiel :

$$\begin{aligned} \chi_s \cdot \nabla^2 \phi_s &= -nFr \\ \chi_m \cdot \nabla^2 \phi_m &= nFr \end{aligned} \quad [49]$$

En définitive, dans le cas d'un écoulement indirectiel on peut écrire :

$$\begin{aligned} j_s(x) &= -\chi_s \frac{d\phi_s(x)}{dx} \\ j_m(x) &= -\chi_m \frac{d\phi_m(x)}{dx} \\ V(x) &= \phi_m(x) - \phi_s(x) \end{aligned}$$

soit encore :

$$\frac{dV(x)}{dx} = \frac{1}{\chi_s} j_s(x) - \frac{1}{\chi_m} j_m(x) \quad [50]$$

#### A - Intégration du modèle :

Les relations considérées précédemment dans cette partie sont :

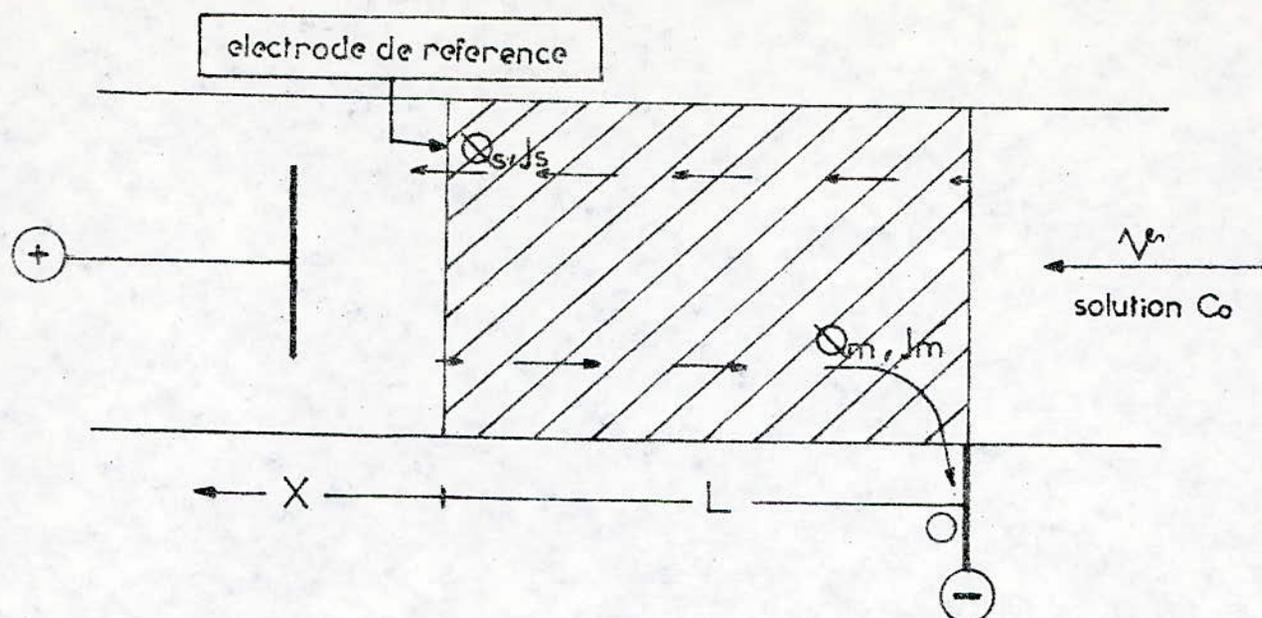
$$\frac{dj_s(x)}{dx} = -nFKS_p c(x) \quad [39]$$

$$\frac{dj_m(x)}{dx} = +nFKS_p c(x) \quad [40]$$

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{KS_p}{v} x\right) = c_0 e^{-\alpha x}$$

$$\text{avec } \alpha = KS_p/v$$

Les conditions aux limites sont mis en relief par la figure suivante :



B - Expression de la densité de courant = phase liquide :

Selon la figure ci-dessus, les conditions aux limites de l'intégration sont :

$$\begin{array}{llll} \text{pour } x = 0 & ; & \vec{j}_s = \vec{0} & ; & \frac{\delta\phi_s}{\delta x} = 0 \\ \text{pour } x = L & ; & \phi_s = \phi_s(L) & & \end{array}$$

L'intégration s'écrit :

$$\int_0^x d j_s(x) = \int_0^x -nFKSp c_0 e^{-\alpha x} dx$$

et l'expression finale :

$$j_s = \frac{nFKSp c_0}{\alpha} \left( e^{-\alpha x} - 1 \right) \quad [51]$$

C - Expression de la densité de courant phase solide :

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{array}{llll} \text{pour } x = L & \vec{j}_m = \vec{0} & ; & \frac{\delta\phi_m}{\delta x} = 0 \\ \text{pour } x = 0 & \phi_m = \phi_m(0) & & \end{array}$$

L'intégrale s'écrit :

$$\int_x^L dj_m(x) = \int_x^L nFKSp c_o e^{-\alpha x} dx$$

La solution a pour expression :

$$j_m(x) = \frac{nFKSp \cdot c_o}{\alpha} \left( e^{-\alpha L} - e^{-\alpha x} \right) \quad [52]$$

D - Expression de la tension locale :

Cette dernière étant égale à :  $V(x) = \phi_m(x) - \phi_s(x)$

L'intégration de l'équation suivante :

$$\frac{dV(x)}{dx} = \frac{1}{\chi_s} j_s(x) - \frac{1}{\chi_m} j_m(x)$$

donne l'expression générale de la tension locale en fonction de la côte x, dans le cas d'une électrode volumique à lit fixe, soit encore :

$$V(x) = V(L) + \frac{nFcov}{\alpha} \left[ \left( \frac{1}{\chi_m} + \frac{1}{\chi_s} \right) \left( e^{-\alpha L} - e^{-\alpha x} \right) + \alpha \left( \frac{e^{-\alpha L}}{\chi_m} + \frac{1}{\chi_s} \right) (L-x) \right] \quad [53]$$

Remarque :

Du fait de l'équipotentialité de la phase métallique, le potentiel  $\phi_m$  sera constant et la mesure de la distribution de la tension se réduira pratiquement à celle de la phase solution.

De plus, la conductivité  $\chi_m$  de la phase métallique devient très grande  $\frac{1}{\chi_m} \rightarrow 0$  et l'équation de la tension locale se réduira à l'expression :

$$V(x) = V(L) + \frac{nFcov}{\alpha} \left[ \frac{1}{\chi_s} \left( e^{-\alpha L} - e^{-\alpha x} \right) + \frac{\alpha}{\chi_s} (L-x) \right] \quad [54]$$

Conclusion :

L'expression ainsi réduite [54] a été utilisée par la suite, pour le calcul de la distribution de la tension théorique. La conductivité spécifique  $\chi_s$  de la solution a été calculée à partir de la formule de NEALE (21) avec  $\epsilon = 0,36$  et trouvée égale à :

$$\chi_s = 5,18 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$$

A la suite de cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le flux de migration en cinétique électrochimique n'est assuré que par l'électrolyte support, la participation des ions  $\text{Cu}^{++}$  étant négligeable. La diffusion reste, dans ce cas ci, comme un processus limitant la réaction, tandis que le flux de convection n'est présent que dans la zone de convection, à l'interface cathode-solution.

De tout cela, nous pouvons déduire que le régime de diffusion limite gouverne la réaction. Le terme réactionnel  $r$  peut être alors calculé.

- Dans le cas de transfert de matière (dans la direction de l'écoulement), tout comme pour la cinétique électrochimique, le flux migratoire est assuré par l'électrolyte support ; la participation des ions  $\text{Cu}^{++}$  étant négligeable. Le transfert diffusionnel l'étant aussi par rapport au transport convectif, le flux de matière global se réduit à un simple écoulement convectif. En conclusion, ces considérations nous permettent d'établir la distribution de concentration ainsi que le taux de conversion  $R_p$ .

- Enfin, dans le cas de transfert de charge dans le réacteur, la solution étant électriquement neutre, il n'y a pas de transfert de charge par convection. Le terme diffusionnel étant négligeable par rapport au flux de migration (tout au moins pour un débit d'alimentation suffisant). Aussi, le transfert de charge se trouve donc régi par le seul terme migratoire. Ceci nous permet d'aboutir à l'établissement de la distribution de tension qui est à la base de la récupération sélective d'ions métalliques.

#### IV - CONDITIONS EXPERIMENTALES -

##### IV.1 - Description de l'appareillage :

L'appareillage utilisé est identique à celui qui a servi à l'étude du transfert de matière (cf. figure 11.a). La mesure de la tension locale  $V(x)$ , négative puisque l'on s'est placé dans le cas d'une réduction, a été réalisée à l'aide d'une sonde composite, reliée à un voltmètre numérique à très haute impédance d'entrée.

Pendant l'exploration en tension du lit suivant  $x$ , la tension au sommet de l'électrode est maintenue constante à l'aide d'un potentiostat. L'équipotentialité de la phase métallique constituant le lit fixe a été vérifiée pour divers débits. Ceci nous a permis par la suite de remplacer la sonde composite qui mesure  $V(x) = \phi_m(x) - \phi_s(x)$ , par un fin capillaire relié à l'électrode de référence qui mesure le potentiel individuel  $\phi_s(x)$ , par rapport à la phase métallique. La sonde composite reste cependant indispensable en cas de légère expansion du lit ou par une phase métallique moins conductrice.

La distribution de la tension ne suivra alors la loi formulée par l'expression (54) qu'à la condition que la chute de tension provoquée entre le sommet et la base de l'électrode n'excède pas la largeur du palier de diffusion limite, palier défini par le tracé des courbes intensité-tension  $I(V)$  et limité au domaine de tension fixée ( $-80\text{mV/E.C.S.} < V(x) < -380\text{ mV/E.C.S.}$ ).

##### IV.2 - Conditions opératoires :

Dans un premier temps, l'évolution de la distribution de la tension de la phase liquide dans le cas d'un écoulement ascendant, lit poreux-anode a été étudiée. Dans un deuxième temps, l'évolution de la variation de la tension locale au bas du lit ainsi que celle de l'intensité d'électrolyse en fonction du temps a été considérée. Cette seconde partie de l'expérience a duré jusqu'au colmatage de la cellule.

La réalisation de ces mesures a été faite dans les conditions de courant de diffusion limite. Pour cela, la valeur de la tension entre le sommet et le bas du lit poreux a dû être fixée à la largeur du palier de diffusion.

#### IV.3 - Résultats :

Les distributions de la tension ont été recherchées points par points dans la cellule, en percolation ascendante. Les tableaux (du n° 7 au n° 9) donnent pour différentes conditions, les valeurs expérimentales et les valeurs correspondantes calculées à partir de l'expression (54), avec comme expression du coefficient de transfert de matière  $K$ , la corrélation (17) proposée en page 40.

Les figures 16 et 23 permettent de comparer les distributions théoriques aux résultats expérimentaux.

On note sur ces courbes que la chute de tension entre le haut et le bas du lit augmente avec :

- la hauteur  $L$  du lit (représentée par les figures 24, 25 correspondants au tableau 10)
- le débit de la solution électrolytique  $Q$  (figures 26, 27) correspondants aux tableaux 11, 12
- la concentration de la solution électrolytique  $c_0$  à l'entrée du réacteur qui se traduit par le graphe 28 correspondant au tableau 13

On note, toujours sur ces mêmes figures, l'existence de certains écarts entre les points expérimentaux et les points théoriques, particulièrement pour le bas du lit. Ceci peut provenir des erreurs expérimentales commises lors de l'estimation des paramètres ( $c_0, Q, L$ ), de la lecture même des tensions qui ne se stabilisent que très lentement et surtout des perturbations provoquées par les déplacements de la sonde de mesure le long du réacteur, sur les mesures des tensions. La valeur  $L$  du lit étant issue du rapport volume/section constitue une valeur apparente. Il serait

donc inexact de dire que la hauteur du lit est rigoureusement constante sur toute la cellule, surtout dans le cas des grosses particules. Cela a pour effet d'introduire un certain écart entre la courbe de distribution de tensions, expérimentale et la courbe théorique.

On note aussi que pour les faibles vitesses ( $2 \cdot 10^{-5}$  à  $10 \cdot 10^{-5}$  m/sec) les points expérimentaux se situent au-dessous de la courbe théorique tout au moins pour une tension inférieure en valeur absolue, à une centaine de millivolts (valeur pour laquelle les courbes se croisent). Par contre, aux plus grandes vitesses, ce phénomène est observé pour des tensions allant, en valeur absolue, de 150 à 250 millivolts. Ce dernier peut être dû à une polarisation partielle au bas du lit, à la tension de diffusion limite, contrairement à la partie supérieure du lit où la polarisation est imposée, donc maîtrisée. Dans cette partie supérieure de la cellule, les courbes expérimentales situées au-dessus des courbes théoriques paraissent comme normales si l'on considère l'effet des erreurs d'estimation des paramètres ( $\alpha, Q, L$ ) ainsi que celle de la lecture de la tension  $V(x)$  due au déplacement de la sonde de mesure.

#### V - CONCLUSION -

Il serait souhaitable, pour éviter les perturbations provoquées par le déplacement de la sonde de mesure, d'en disposer plusieurs le long du réacteur, reliés directement aux appareils de mesures. Cette disposition permettra de scruter et de noter la distribution instantannée de la tension sans avoir à déplacer la sonde.

De même, l'inexistence d'un moyen "standard" de remplissage de la cellule permettant l'obtention d'un lit dont le sommet et le bas seraient aussi plans que possible, entraîne une erreur appréciable dans l'estimation de cette hauteur qui devrait être constante sur un même plan.

TABLEAU N° 7  
DISTRIBUTION DE LA TENSION

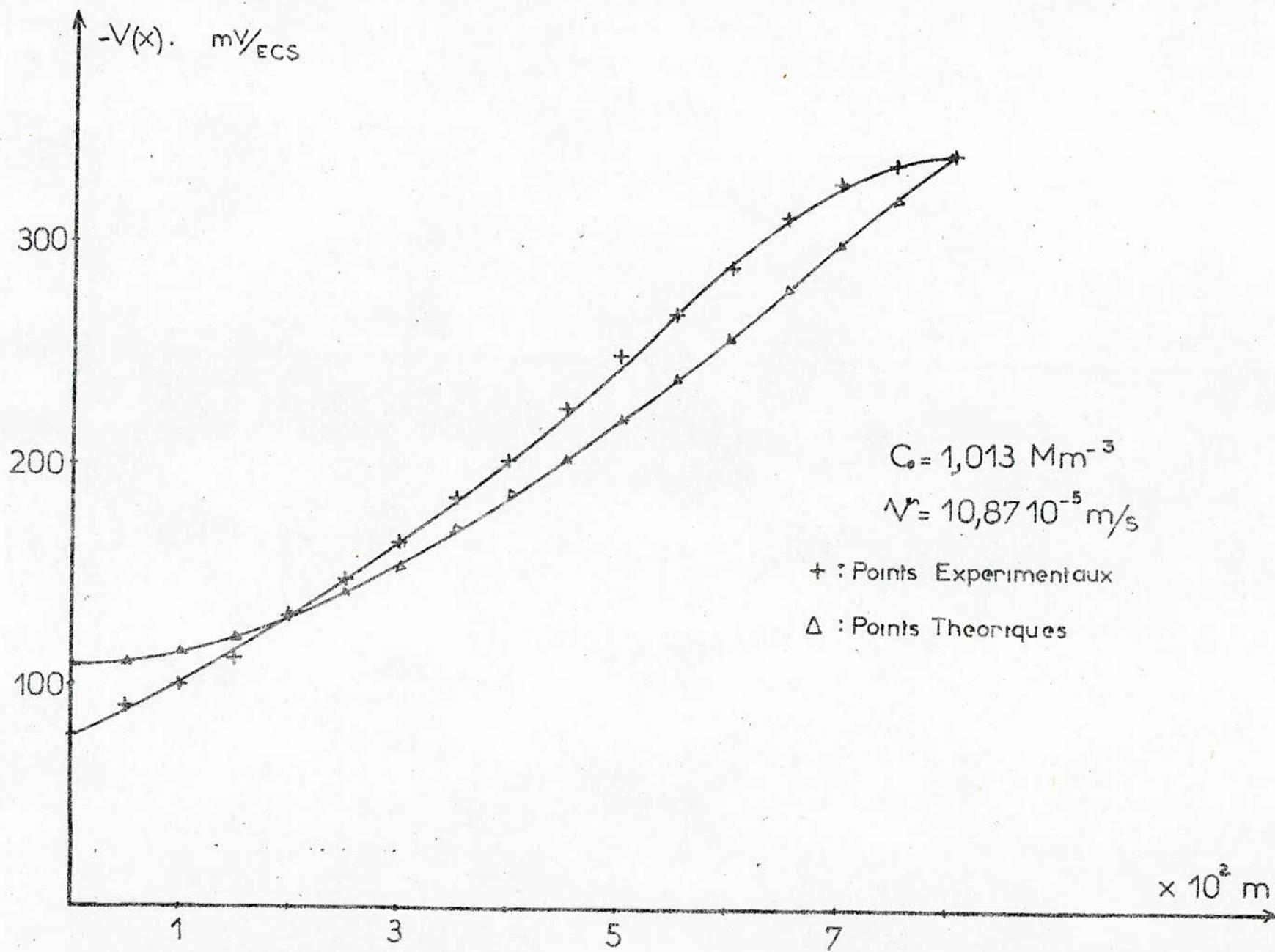
Conditions d'essai (unité M.K.S.A.)	$x \cdot 10^2$ (m)	$V(x) 10^3$ EXP (V/E.C.S.)	$V(x) 10^3$ THEOR (V/E.C.S.)
$c_0 = 1,013 \cdot M \cdot m^{-3}$ $L = 8 \cdot 10^{-2} \cdot m$ $v = 10,87 \cdot 10^{-5} \cdot m/sec$ $dp = 2,97 \cdot 10^{-3} \cdot m$ $Re = 0,6$ $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ $\chi_o = 19 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	0	78	136
	0,5	90,5	137
	1	99	141
	1,5	113	148
	2	129,5	156
	2,5	147,5	166
	3	166	178
	3,5	185,5	191
	4	202,5	205
	4,5	225,5	220
	5,0	249	235
	5,5	268,5	252
	6,0	289	269
	6,5	313	286
	7,0	327	304
	7,5	335	322
8,0	341	341,0	

DISTRIBUTION DE LA TENSION

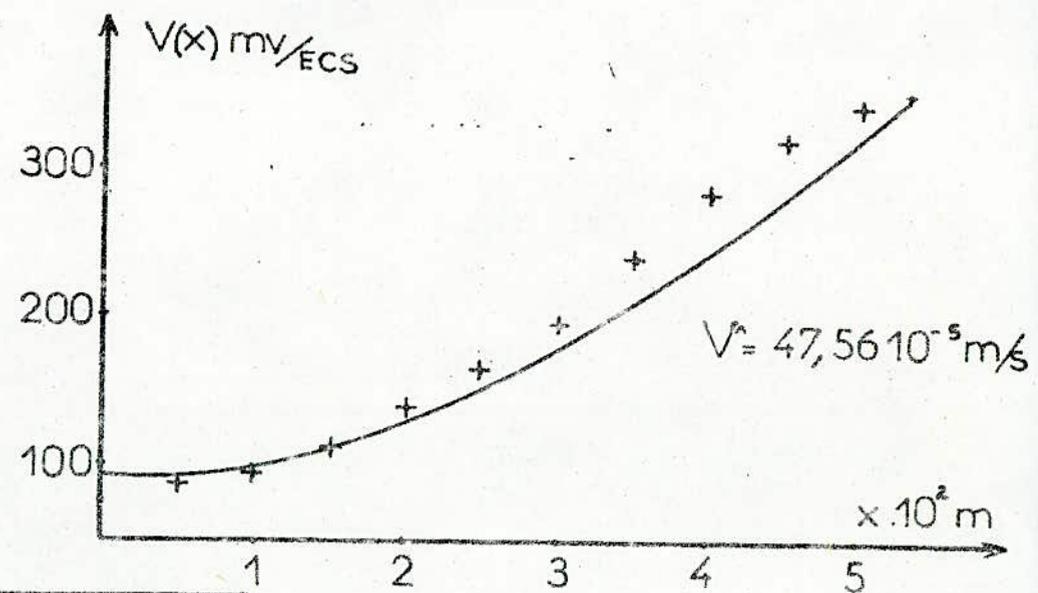
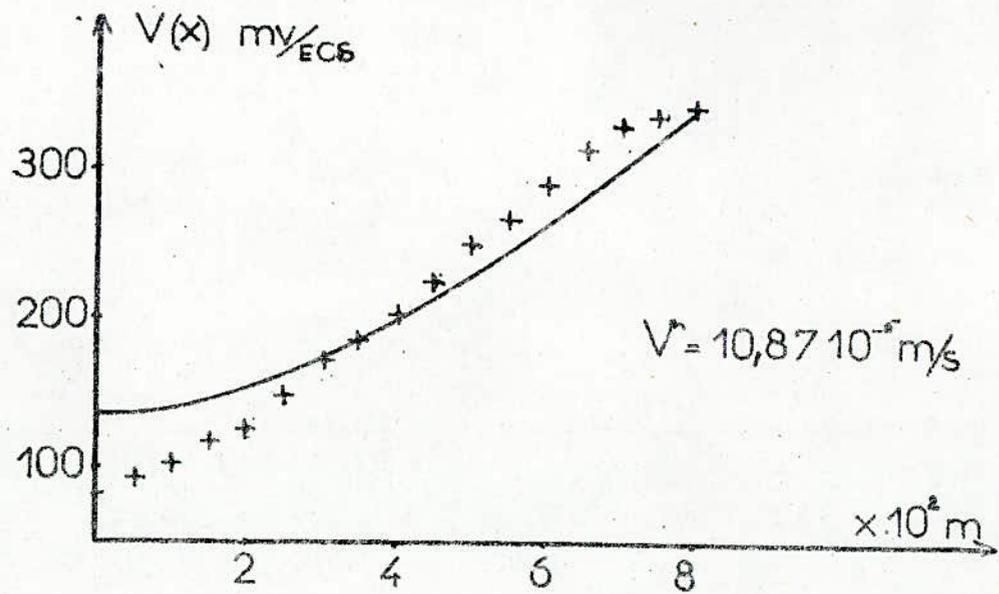
Conditions d'essai (unité M.K.S.A.)	$x \cdot 10^2$ (m)	$V(x) \cdot 10^3$ EXP (V/E.C.S.)	$V(x) \cdot 10^3$ THEOR (V/E.C.S.)
$co = 1,013.M.m^{-3}$  $L = 6.10^{-2}.m$ $dp = 2,97.10^{-3}.m$ $v = 23,185.10^{-5}.m/sec$  $Re = 1,1$  $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1}.m^{-1}$  $\chi_o = 19 \Omega^{-1}.m^{-1}$	0,0	71	136
	0,5	83,5	138
	1	94,5	144
	1,5	114	153
	2	139,5	165
	2,5	164	181
	3	196	199
	3,5	228,5	219
	4,0	263,0	242
	4,5	296	266
	5,0	324	293
	5,5	337,5	320
	6,0	350	350
$co = 1,013.M/m^3$  $L = 5,3.10^{-2}.m$ $dp = 2,97.10^{-3}.m$ $v = 47,56.10^{-5}.m/sec$  $Re = 1,6$  $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1}.m^{-1}$  $\chi_o = 19 \Omega^{-1}.m^{-1}$	0	74	93,5
	0,5	87	96
	1,0	96	104
	1,5	114	117
	2,0	140	135
	2,5	164	157
	3,0	198,5	183
	3,5	240	213
	4,0	285,5	247
	4,5	319,5	284
	5,0	341,5	324
	5,3	350	350

DISTRIBUTION DE LA TENSION

Conditions d'essai (unité M.K.S.A.)	$x \cdot 10^2$ (m)	$V(x) \cdot 10^3$ EXP (V/E.C.S.)	$V(x) \cdot 10^3$ THEOR (V/E.C.S.)
$c_0 = 1,013 \cdot M \cdot m^3$  $L = 4,6 \cdot 10^{-2} \cdot m$ $dp = 2,97 \cdot 10^{-3} \cdot m$ $v = 60,6 \cdot 10^{-3} \cdot m/sec$  $Re = 2$  $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  $\chi_o = 19 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	0	97	126
	0,5	112,5	129
	1,0	130	138
	1,5	153,5	152
	2,0	191	172
	2,5	231,5	197
	3,0	280	226
	3,5	310	260
	4,0	330	299
	4,5	349	341
	4,6	350	350



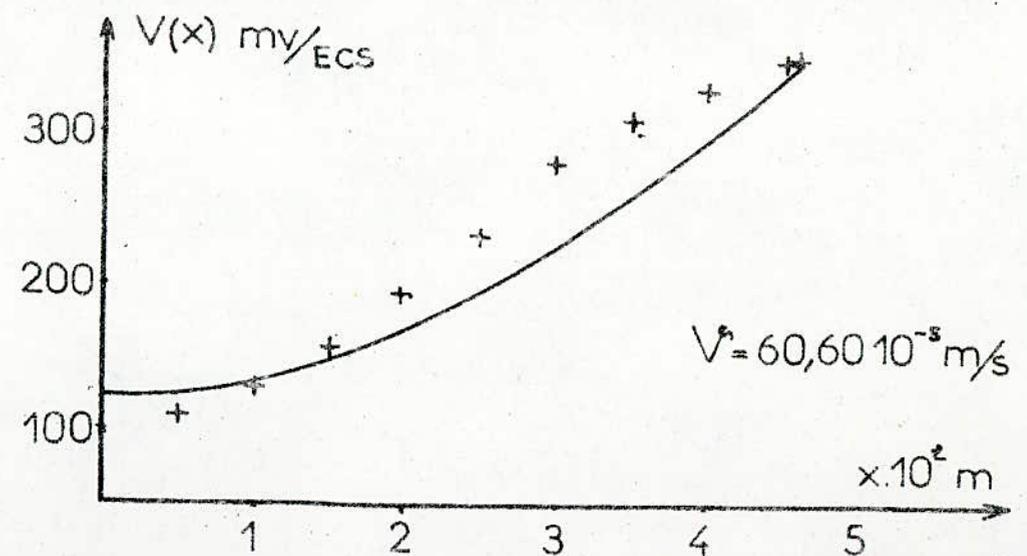
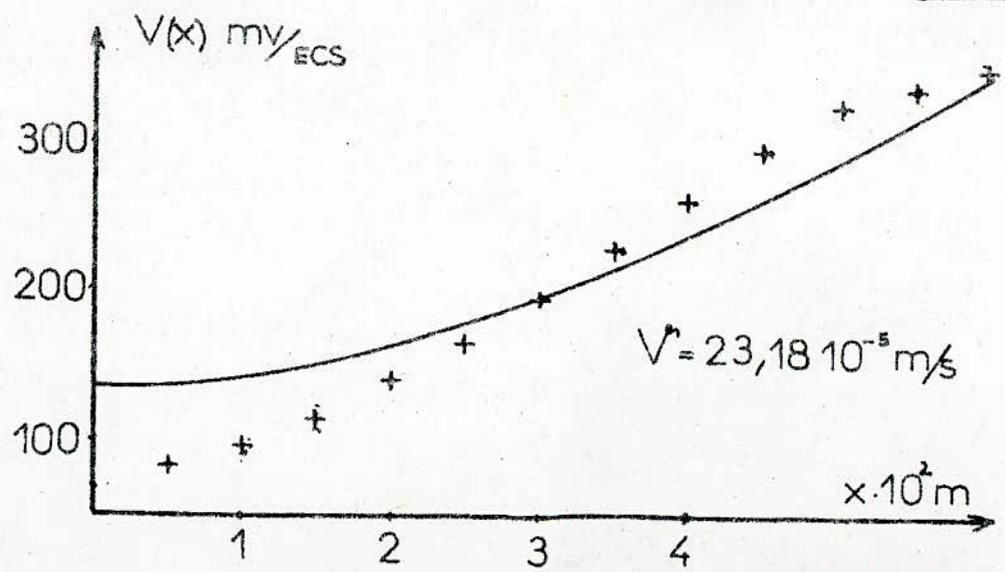
- fig16- Courbes de distribution de la Tension  $V(x)$



+ : Courbes Experimentales

$$C_0 = 1,013 \text{ M m}^3$$

— : Courbes Theoriques



- fig 17 - Courbes de distribution de la Tension

TABLEAU N° 8

DISTRIBUTION DE LA TENSION

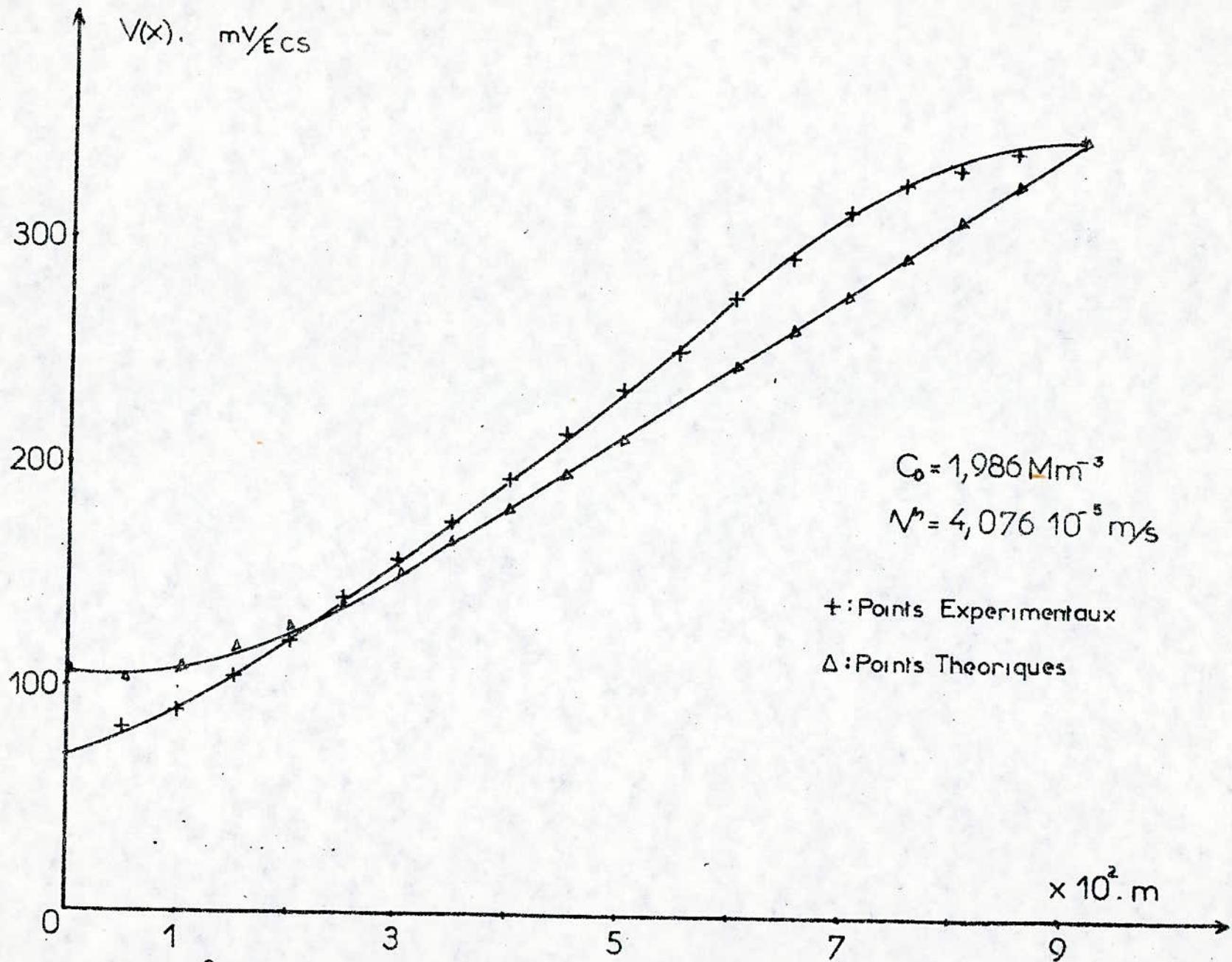
Conditions d'essai (unité M.K.S.A.)	$x \cdot 10^2$ (m)	$V(x) \cdot 10^3$ EXP (V/E.C.S.)	$V(x) \cdot 10^3$ THEOR (V/E.C.S.)
$co = 1,986.M.m^3$  $L = 3,3 \cdot 10^{-2}.m$ $dp = 2,97 \cdot 10^{-3}.m$ $v = 49 \cdot 10^{-5}.m/sec$  $Re = 2$ $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1}.m^{-1}$ $\chi_o = 19 \Omega^{-1}.m^{-1}$	0	68	136
	0,5	97,5	142
	1,0	113	158
	1,5	160	184
	2,0	229	219
	2,5	293	263
	3,0	330	315
	3,2	343	338
	3,3	350	350
$co = 1,986.M.m^{-3}$  $L = 3,7 \cdot 10^{-2}.m$ $dp = 2,97 \cdot 10^{-3}.m$ $v = 26,5 \cdot 10^{-5}.m/sec$  $Re = 1,6$  $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1}.m^{-1}$ $\chi_o = 19 \Omega^{-1}.m^{-1}$	0	67,5	157
	0,5	92,5	160
	1,0	120	172
	1,5	174,5	192
	2,0	246,5	218
	2,5	286	250
	3,0	316,5	288
	3,5	343	331
	3,7	350	350

DISTRIBUTION DE LA TENSION

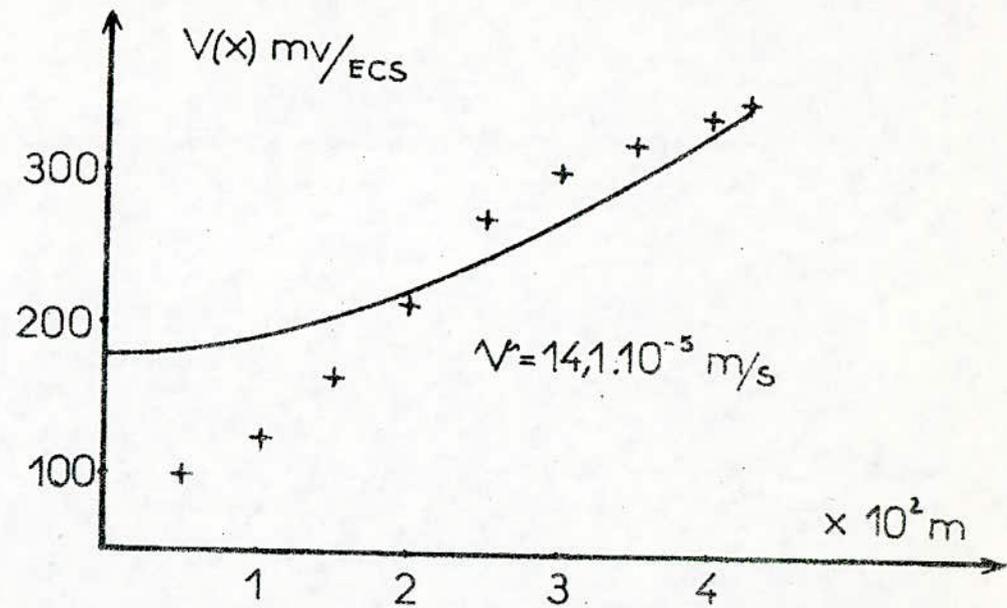
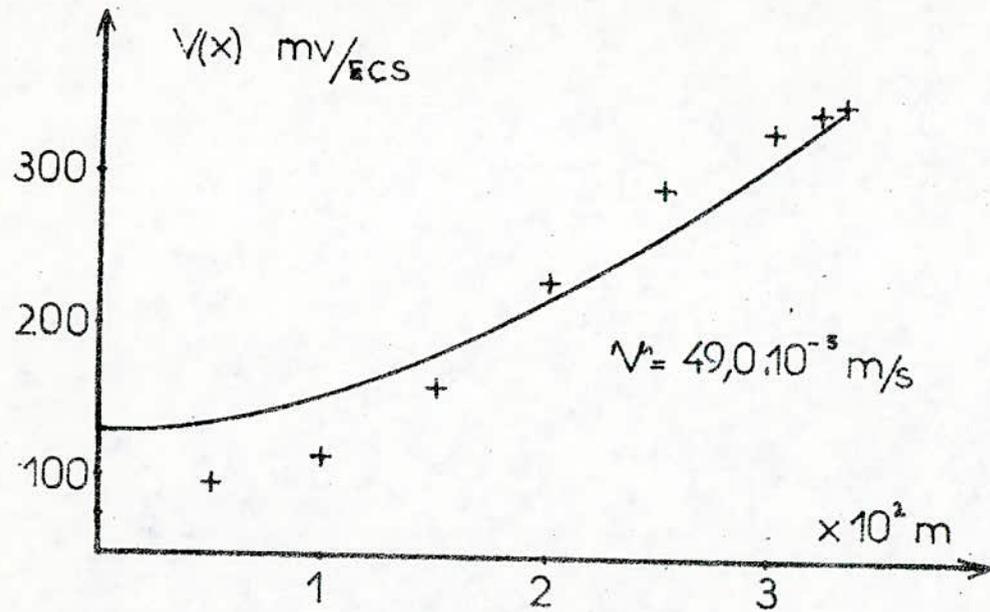
Conditions d'essai (unité M.K.S.A.)	$x \cdot 10^2$ (m)	$V(x) 10^3$ EXP (V/E.C.S.)	$V(x) 10^3$ THEOR (V/E.C.S.)
$c_0 = 1,986.M.m^3$  $L = 4,2 \cdot 10^{-2}.m$ $d_p = 2,97 \cdot 10^{-3}.m$ $v = 14,1 \cdot 10^{-5}.m/sec$  $Re = 1,1$ $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1}.m^{-1}$  $\chi_0 = 19 \Omega^{-1}.m^{-1}$	0	73	178
	0,5	100	181
	1,0	126	191
	1,5	166	205
	2,0	215,5	224
	2,5	271,5	247
	3,0	302	274
	3,5	322	304
	4,0	341,5	336
	4,2	350	350
	$c_0 = 1,986.M.m^{-3}$  $L = 4,4 \cdot 10^{-2}.m$ $d_p = 2,97 \cdot 10^{-3}.m$ $v = 11,8 \cdot 10^{-5}.m/sec$  $Re = 0,6$ $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1}.m^{-1}$  $\chi_0 = 19 \Omega^{-1}.m^{-1}$	0	80
0,5		107	186
1,0		127,5	194
1,5		168,5	208
2,0		212	225
2,5		258,5	246
3,0		298,5	270
3,5		321	296
4,0		340	325
4,4		350	350

DISTRIBUTION DE LA TENSION

Conditions d'essai (unité M.K.S.A.)	$x \cdot 10^2$ (m)	$V(x) \cdot 10^3$ EXP (V/E.C.S.)	$V(x) \cdot 10^3$ THEOR (V/E.C.S.)
$c_0 = 1,986 \cdot M \cdot m^{-3}$  $L = 9,1 \cdot 10^{-2} \cdot m$ $dp = 2,97 \cdot 10^{-3} \cdot m$ $v = 4,076 \cdot 10^{-5} \cdot m/sec$  $Re = 0,1$  $\chi_s = 5,18 \ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  $\chi_o = 19 \ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	0	68	130
	0,5	82	132
	1,0	90	137
	1,5	105	144
	2,0	120,5	154
	2,5	139	164
	3,0	157	176
	3,5	175	189
	4,0	194,5	202
	4,5	214,5	215
	5,0	234	229
	5,5	253	244
	6,0	276	258
	6,5	295	273
	7,0	316,5	287
	7,5	328	302
	8,0	336	317
8,5	343	332	
9,1	350	350	



- fig18- Courbes de distribution de la Tension



+ : Courbes Experimentales

$C_0 = 1,986 \text{ M m}^3$

— : Courbes Theoriques

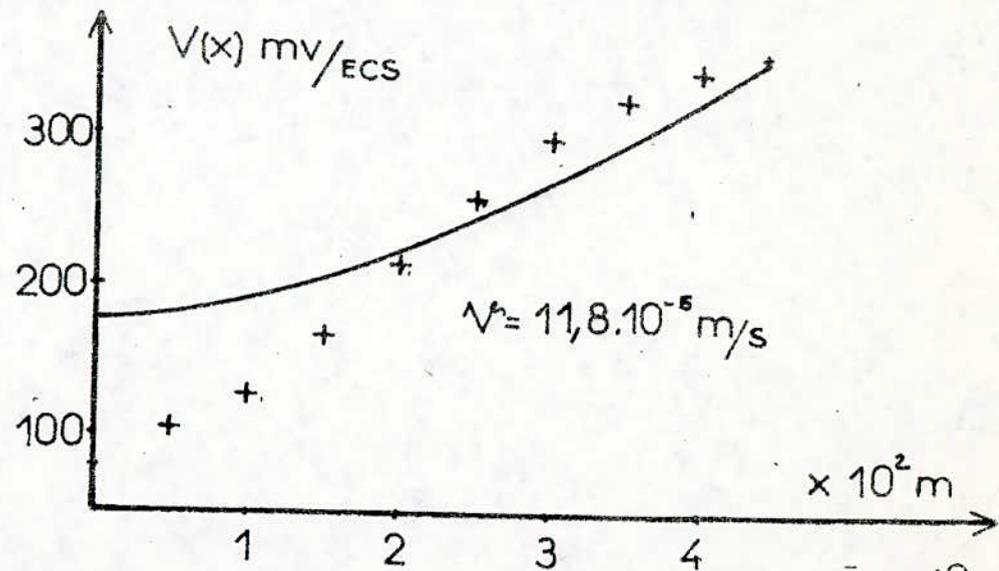
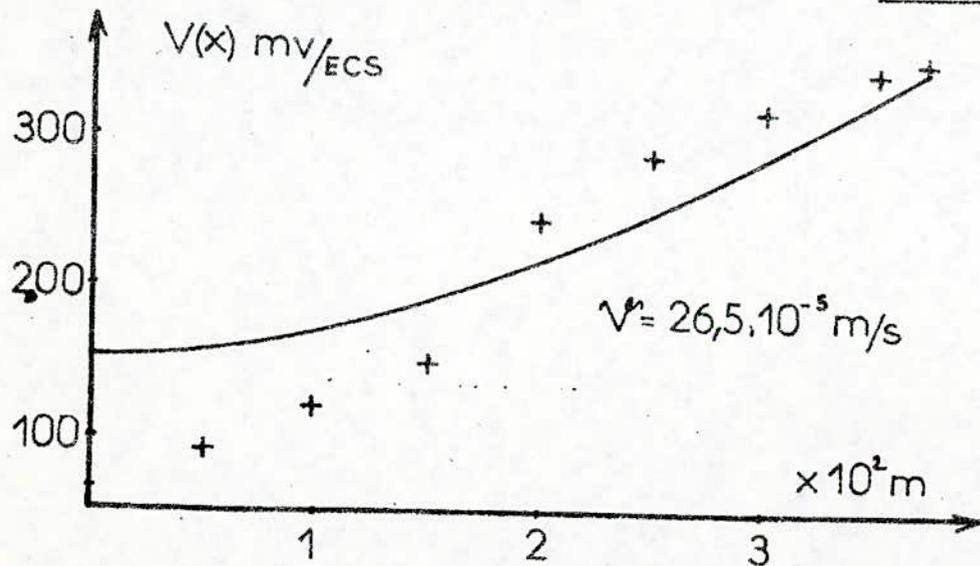


fig 19 - Courbes de distribution de la Tension

TABLEAU N° 9

DISTRIBUTION DE LA TENSION

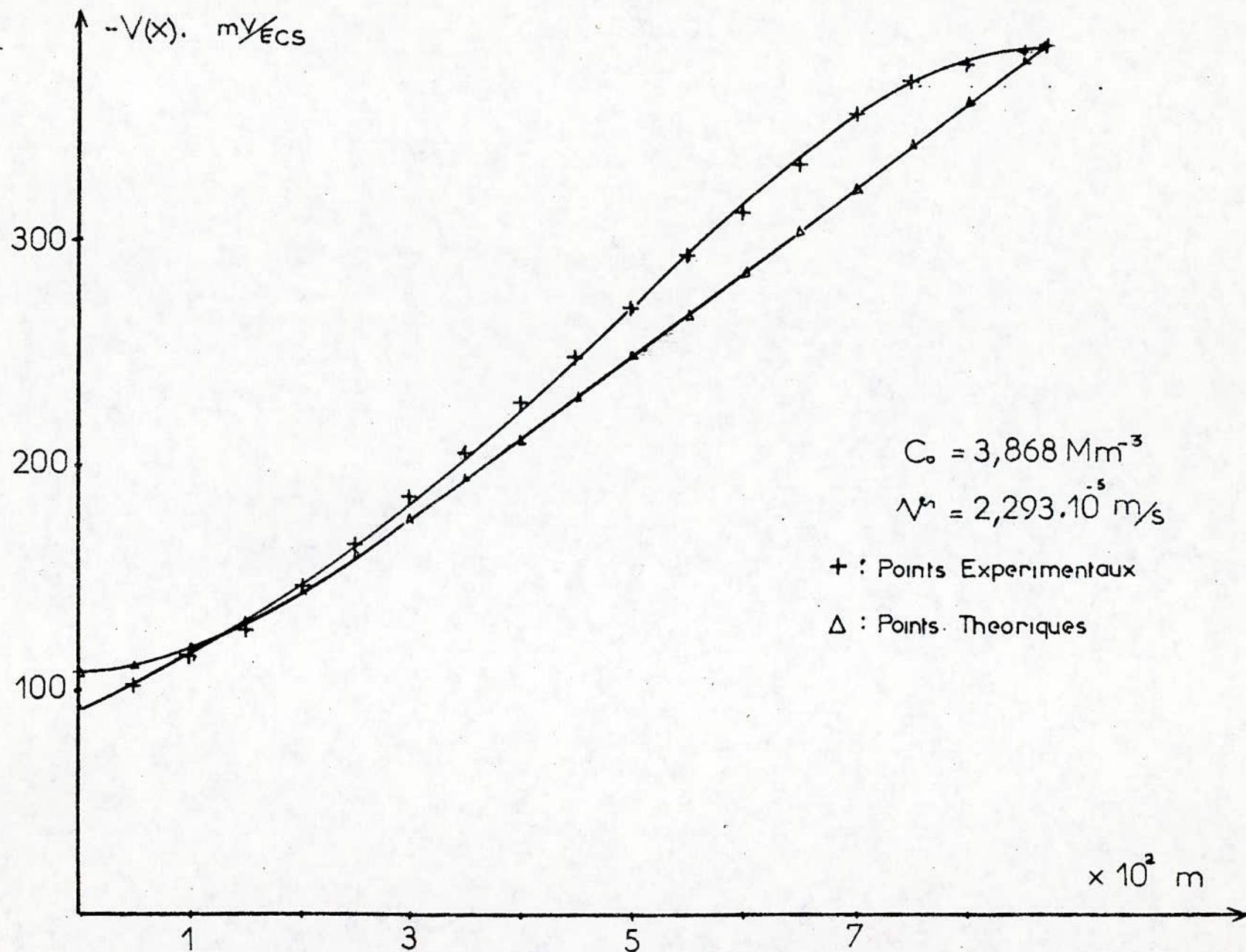
Conditions d'essai (unité M.K.S.A.)	$\cdot 10^2$ (m)	$V(x) 10^3$ EXP (V/E.C.S.)	$V(x) 10^3$ THEOR (V/E.C.S.)
$c_0 = 3,868.M.m^{-3}$ $L = 8,7.10^{-2}.m$ $dp = 2,97.10^{-3}.m$ $v = 2,293.10^{-5}.m/sec$ $Re = 0,1$ $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1}.m^{-1}$ $\chi_o = 19 \Omega^{-1}.m^{-1}$	0	85,5	140
	0,5	103,5	143
	1,0	114	150
	1,5	130	160
	2,0	148,0	172
	2,5	166	186
	3,0	186,5	200
	3,5	206,5	216
	4,0	227	231
	4,5	248,5	247
	5,0	269	263
	5,5	292	280
	6,0	310,5	296
	6,5	332,5	312
	7,0	355,5	329
	7,5	369	345
	8,0	376	362
8,5	382,5	378	
8,7	385	385	

DISTRIBUTION DE LA TENSION

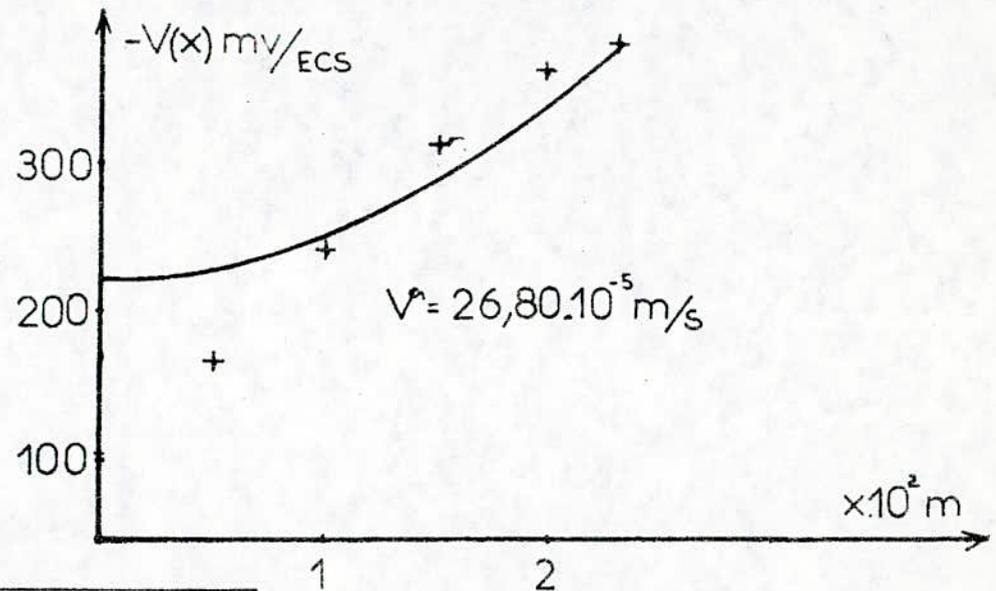
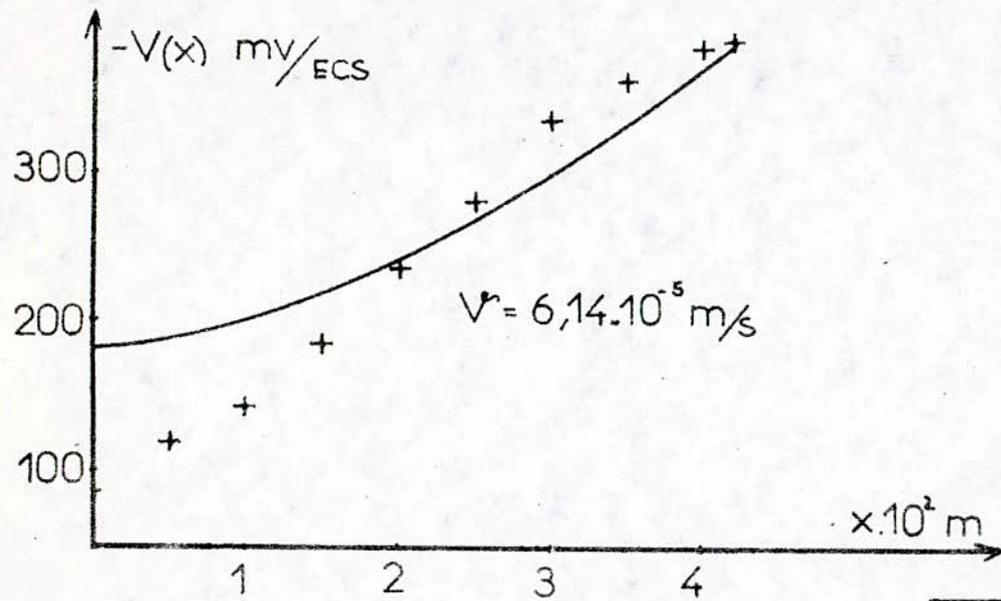
Conditions d'essai (unité M.K.S.A.)	$x \cdot 10^2$ (m)	$V(x) \cdot 10^3$ EXP (V/E.C.S.)	$V(x) \cdot 10^3$ THEOR (V/E.C.S.)
$c_0 = 3,868.M.m^3$  $L = 4,2 \cdot 10^{-2}.m$  $v = 6,14 \cdot 10^{-5}.m/sec$  $Re = 0,6$ $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1}.m^{-1}$ $\chi_o = 19 \Omega^{-1}.m^{-1}$	0	86	187
	0,5	120,5	191
	1,0	143,5	203
	1,5	186	221
	2,0	236	245
	2,5	283	272
	3,0	335	303
	3,5	360	336
	4,0	379	371
	4,2	386	386
$c_0 = 3,868.M.m^3$  $L = 3,3 \cdot 10^{-2}.m$  $v = 10,2 \cdot 10^{-5}.m/sec$  $Re = 1,1$ $\chi_s = 5,18 \Omega^{-1}.m^{-1}$ $\chi_o = 19 \Omega^{-1}.m^{-1}$	0	83	199
	0,5	124	204
	1,0	160,5	220
	1,5	220	244
	2,0	292	275
	2,5	342	312
	3,0	369	355
	3,3	383	383

DISTRIBUTION DE LA TENSION

Conditions d'essai (unité M.K.S.A.)	$x \cdot 10^2$ (m)	$V(x) \cdot 10^3$ EXP (V/E.C.S.)	$V(x) \cdot 10^3$ THEOR (V/E.C.S.)
$c_0 = 3,868 \cdot M \cdot m^{-3}$  $L = 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot m$  $v = 26,8 \cdot 10^{-5} \cdot m/sec$  $Re = 1,6$ $\chi_s = 5,18 \ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ $\chi_o = 19 \ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	0	103	224
	0,5	166,5	232
	1,0	238,5	256
	1,5	311,5	295
	2	359,5	346
	2,3	383	383
$c_0 = 3,868 \cdot M/m^3$  $L = 1,9 \cdot 10^{-2} \cdot m$  $v = 46,3 \cdot 10^{-5} \cdot m/sec$ $Re = 2$ $\chi_s = 5,18 \ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ $\chi_o = 19 \ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	0	105	243
	0,5	192	253
	1,0	272,5	284
	1,5	340,5	333
	1,9	385	385



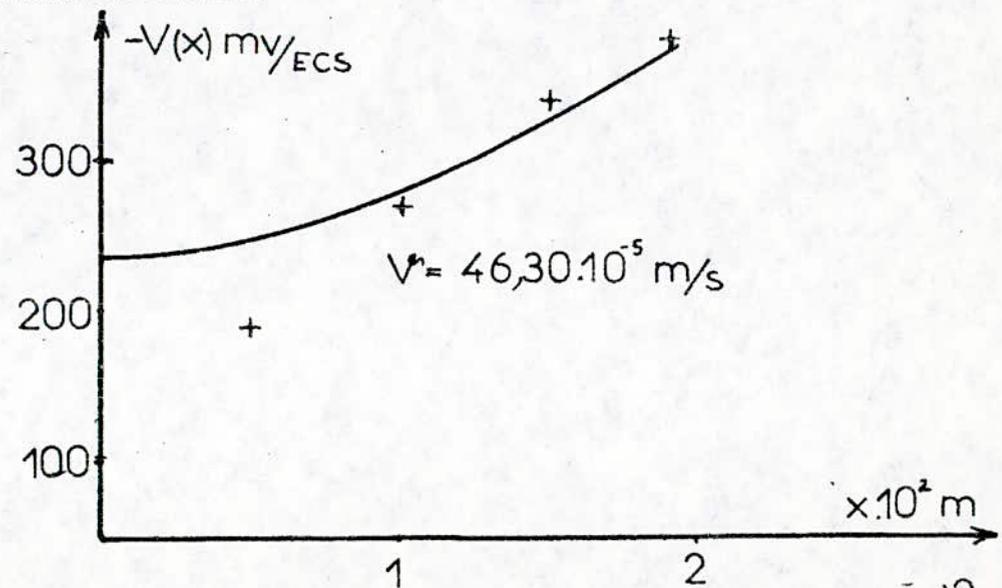
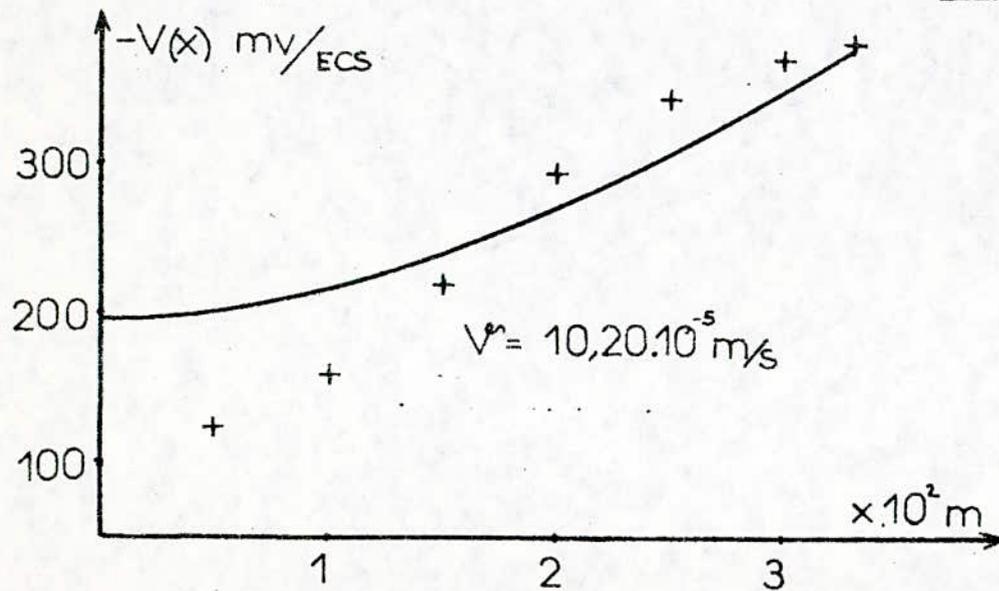
- fig 20- Courbes de distribution de la Tension



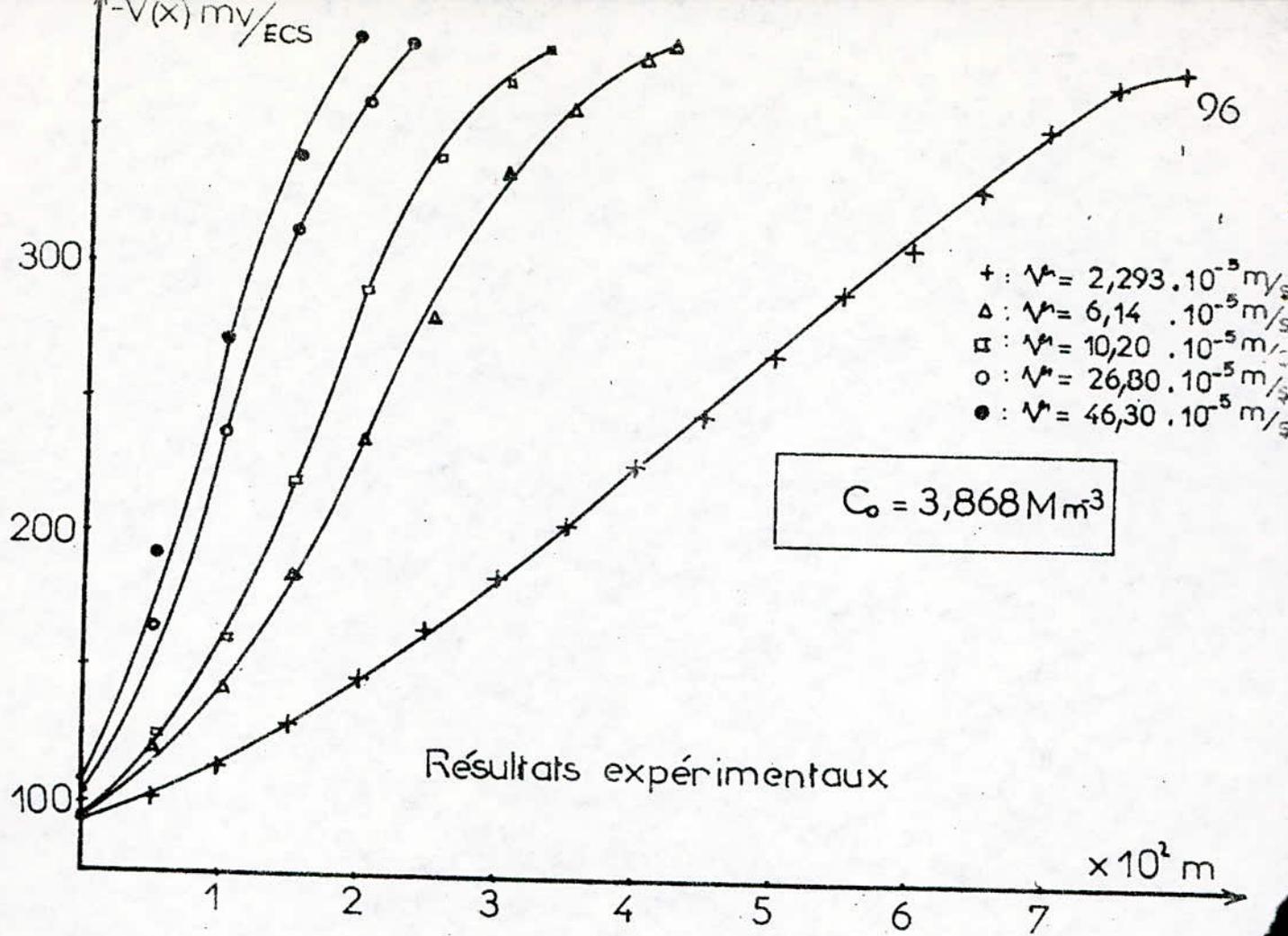
+ : Courbes Experimentales

$$C_0 = 3,868 \text{ M.m}^{-3}$$

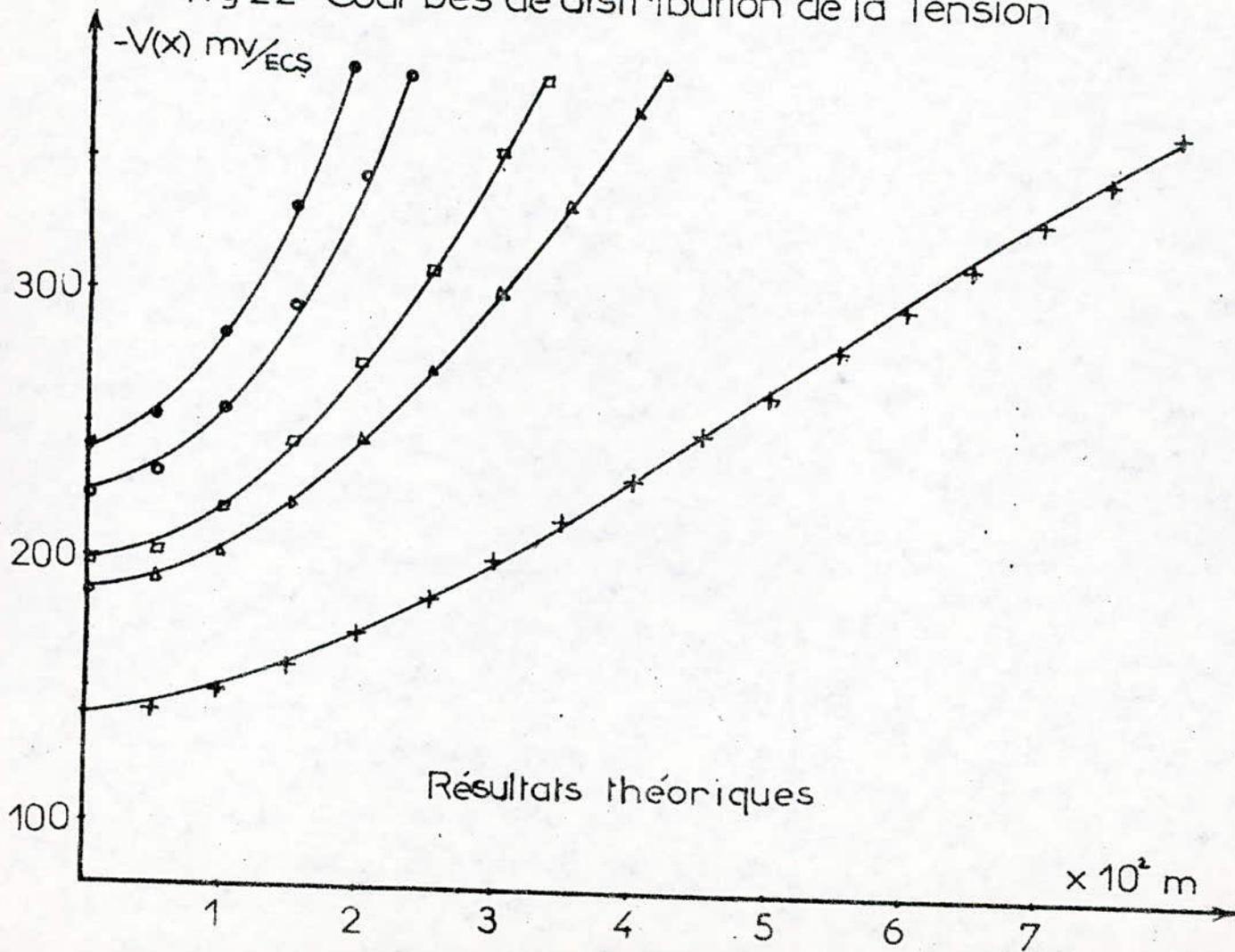
— : Courbes Theoriques

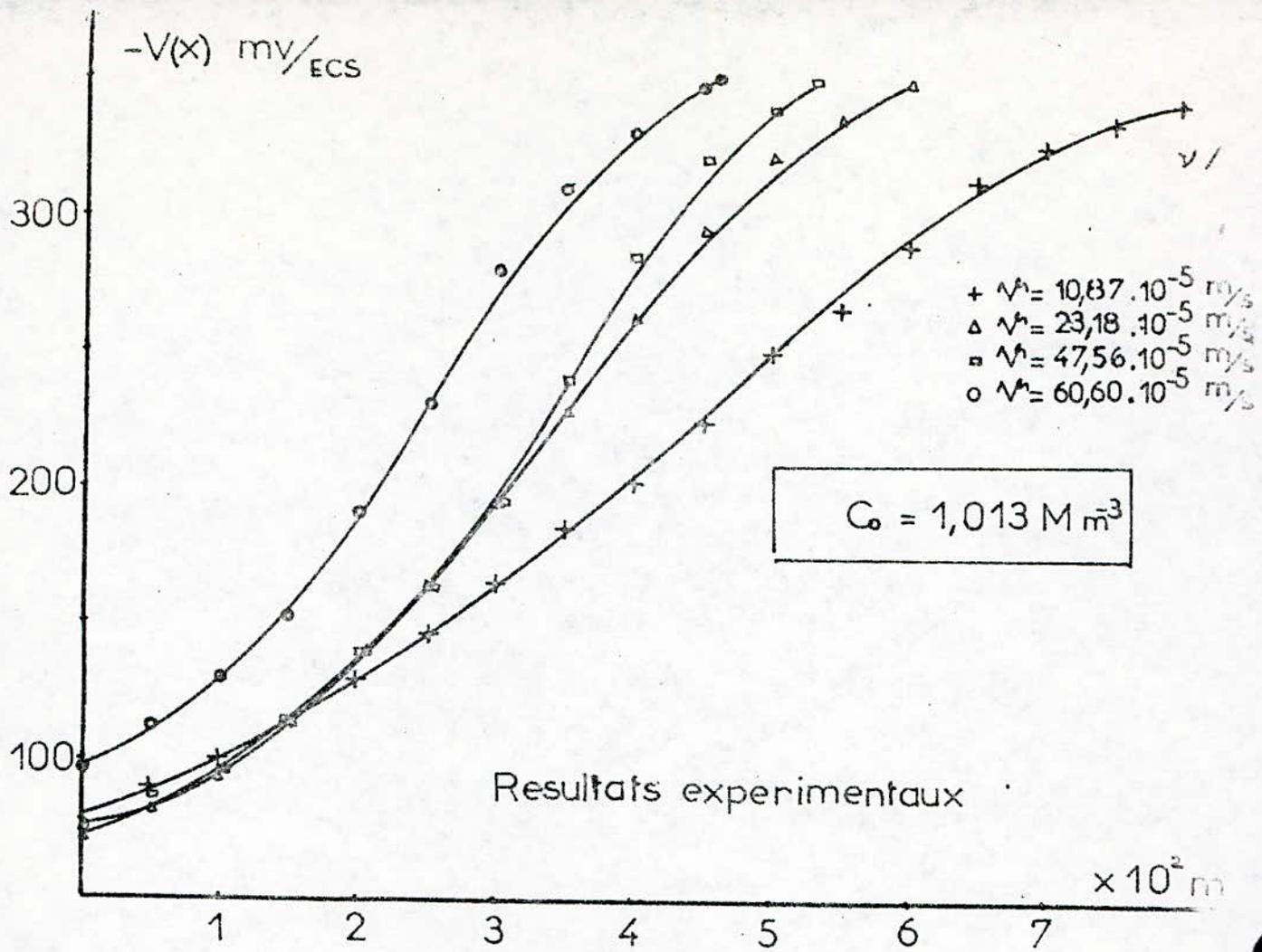


- fig 21 - Courbes de distribution de la Tension



- fig 22- Courbes de distribution de la Tension





- fig 23 - Courbes de distribution de la Tension

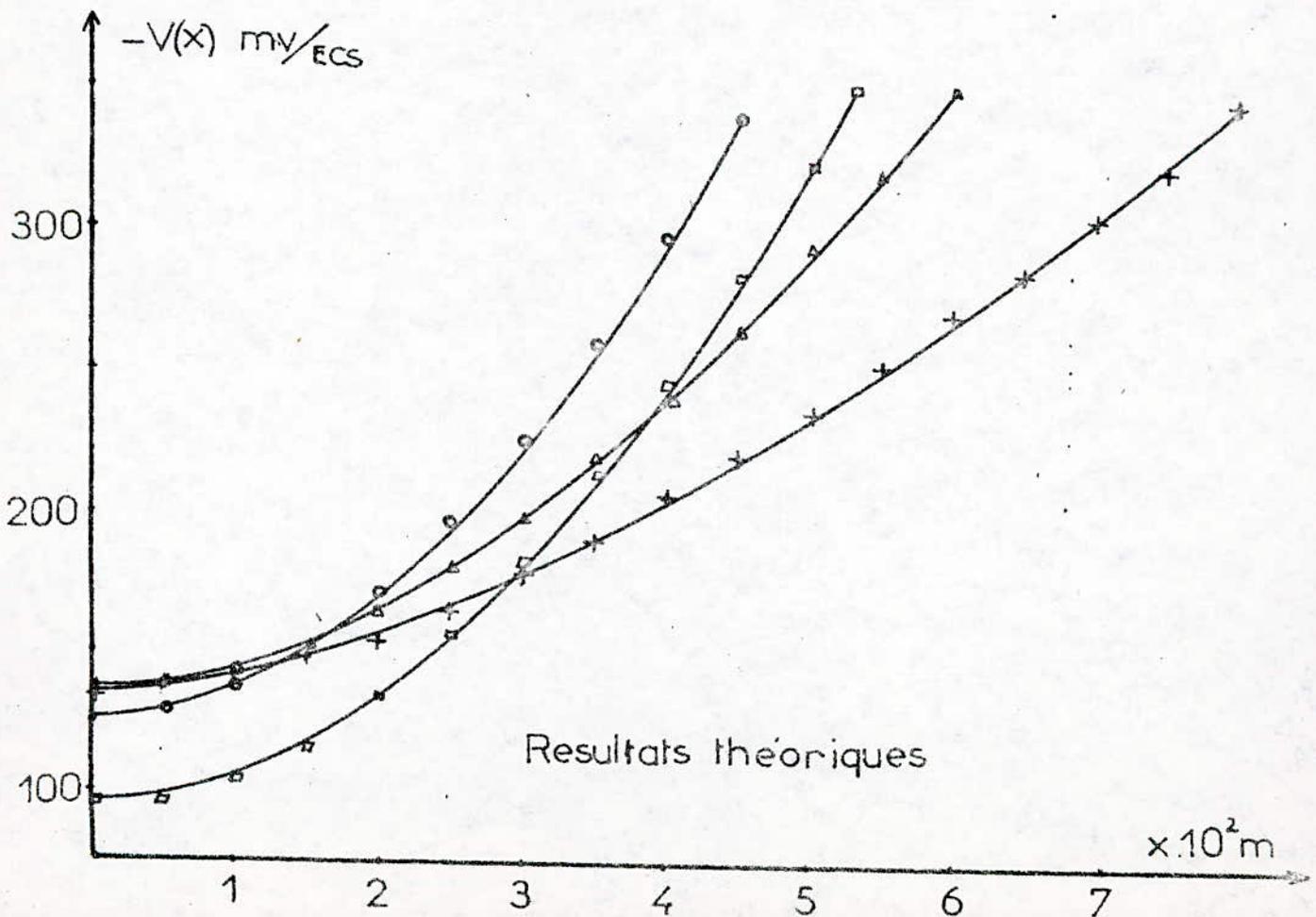
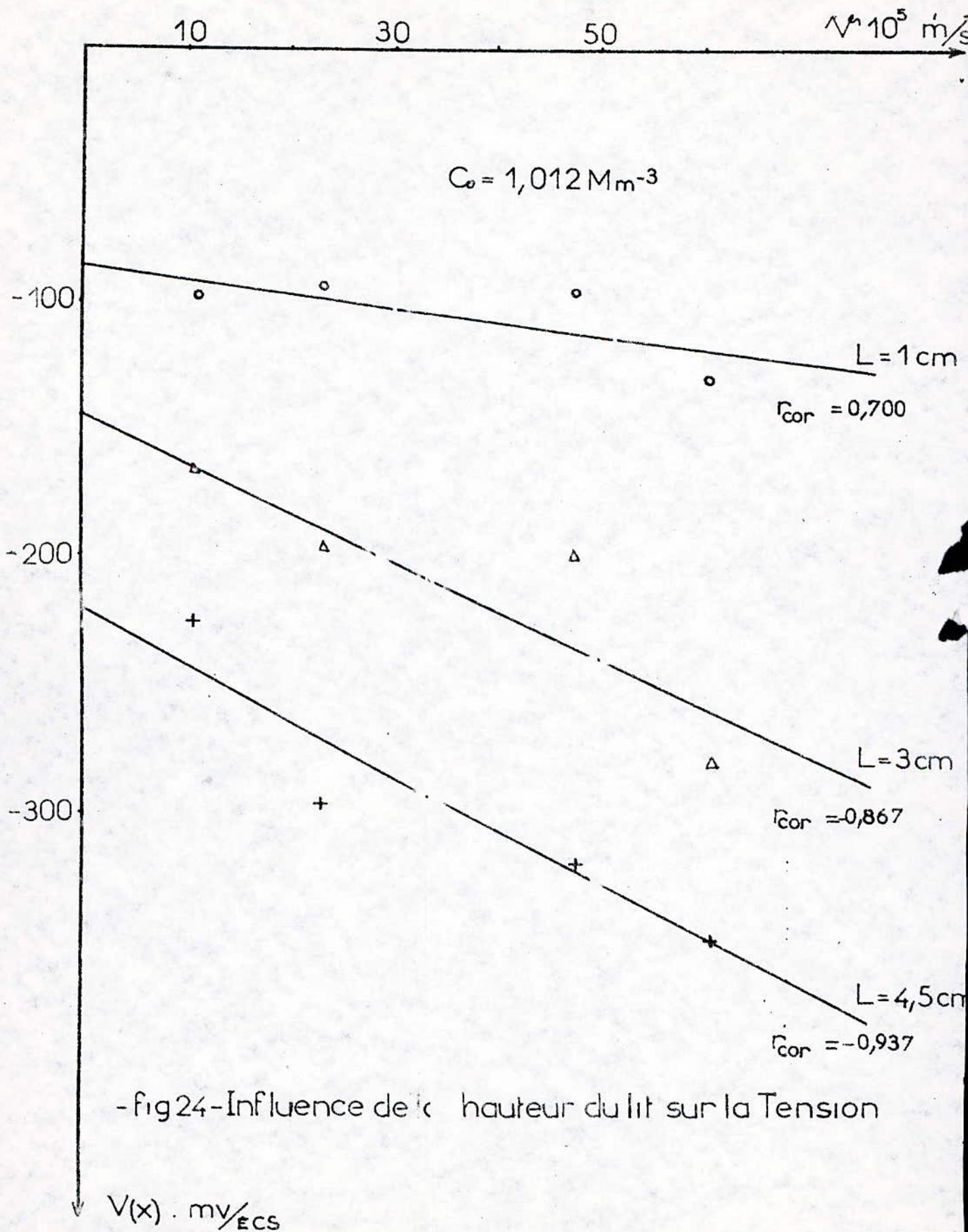


TABLEAU 10  
 INFLUENCE DE LA VITESSE SUR LA TENSION  
 POUR DIVERSES HAUTEUR DU LIT

$v \cdot 10^5$ m.sec <sup>-1</sup>	$c_0 = 1,013 \cdot M \cdot m^{-3}$			$v \cdot 10^5$ m.sec <sup>-1</sup>	$c_0 = 3,868 \cdot M \cdot m^{-3}$		
	-V(x) (mV/E.C.S.)				-V(x) (mV/E.C.S.)		
	L = 4,5 cm	L = 3 cm	L = 1 cm		L = 2 cm	L = 1,5 cm	L = 0,5 cm
60,60	349	280	130	46,30	385	340,5	192
47,56	319,5	198,5	96	26,8	359,5	311,5	166,5
23,18	296	196	94,5	10,20	292	220	124
10,87	225,5	166	99	6,14	283	186	120,5
				2,29	166	130	103,5



-fig24- Influence de la hauteur du lit sur la Tension

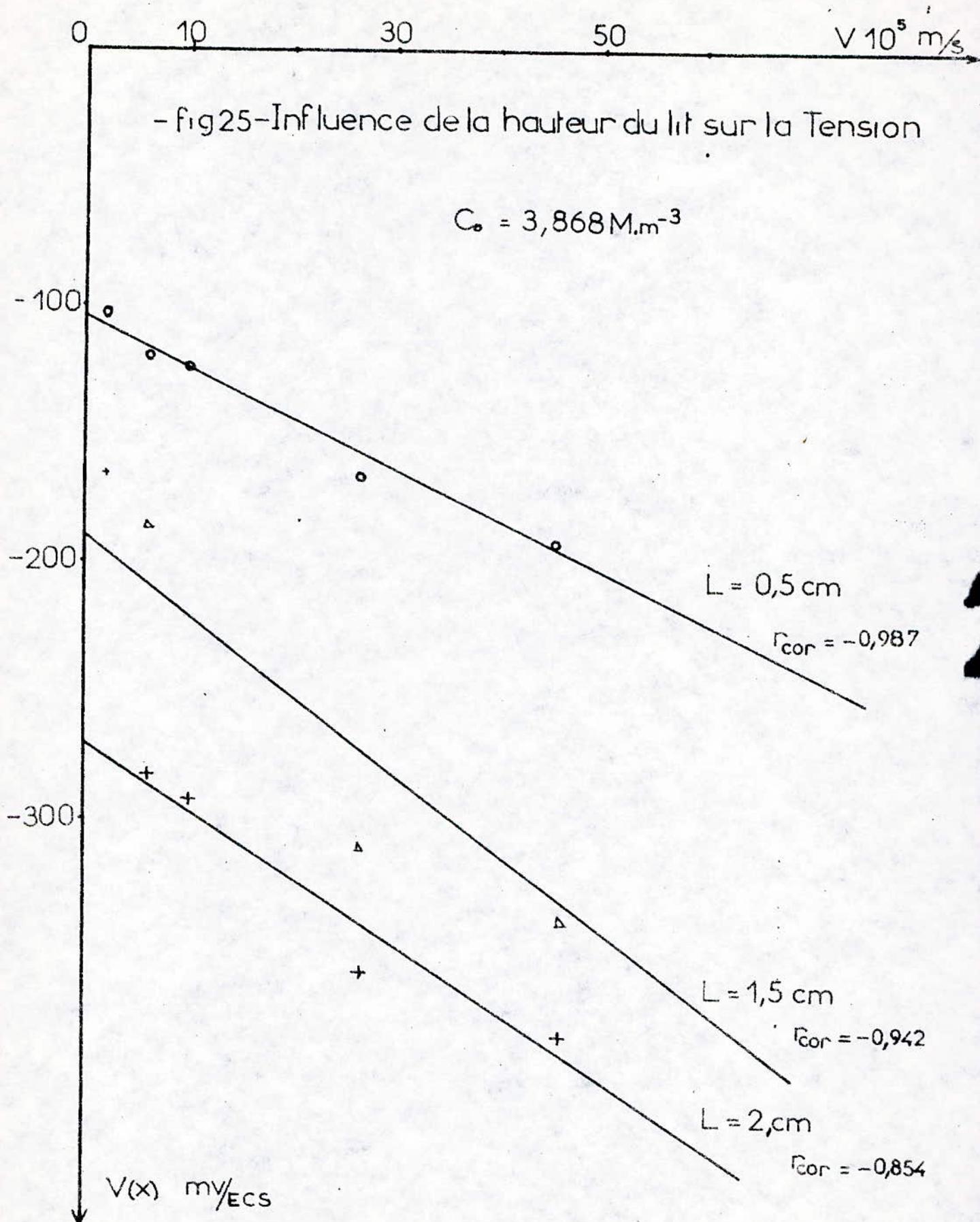
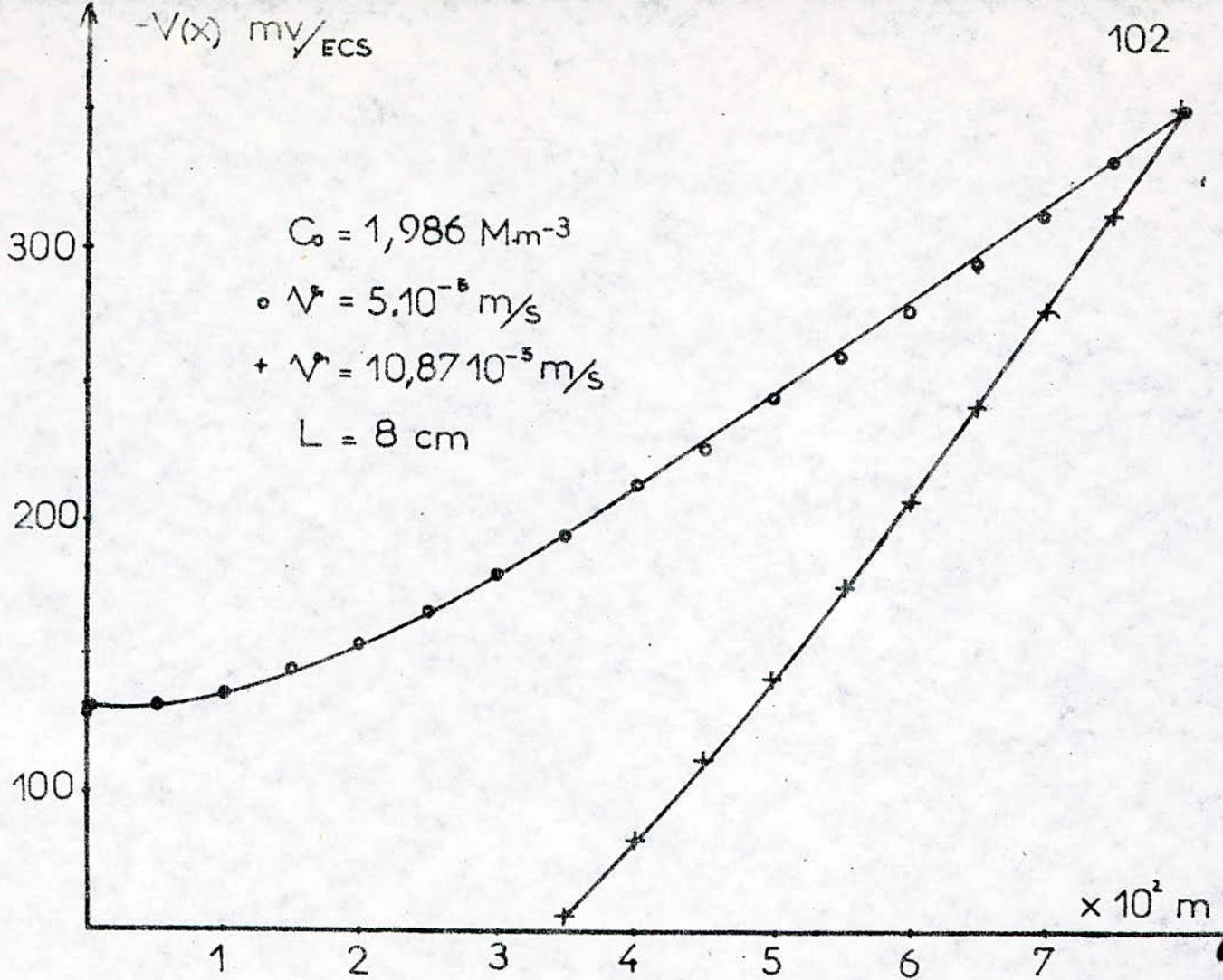


TABLEAU N° 11

INFLUENCE DE LA VITESSE SUR LA TENSION

POUR L = 8 cm

L.10 <sup>-2</sup> .m	co = 1,013.M.m <sup>-3</sup>		co = 1,986.M.m <sup>-3</sup>	
	-V(x) (mV/E.C.S.)		-V(x) (mV/E.C.S.)	
	v=10,87.10 <sup>-5</sup> .m/sec	v=5.10 <sup>-5</sup> .m/sec	v=10,87.10 <sup>-5</sup> .m/sec	v=5.10 <sup>5</sup> .m/sec
0	144,8	237,2	- 52,3	129,0
0,5	146,3	238,2	- 49,3	131,0
1,0	150,4	241,0	- 41,2	136,0
1,5	157,0	245,0	- 28,50	145,0
2,0	165,4	251,0	- 11,9	155,4
2,4	175,5	257,0	8,0	167,5
3,0	187,2	264,0	30,8	181,2
3,5	200,0	271,0	56,0	196,0
4,0	214,0	279,0	83,4	211,4
4,5	229,0	287,5	112,5	227,5
5,0	244,5	296,0	143,0	244,0
5,5	261,0	305,0	175,3	261,0
6,0	278,0	313,5	208,5	278,5
6,5	295,0	322,5	243,0	296,0
7,0	313,0	331,5	278,0	314,0
7,5	331,4	341,0	313,5	332,0
8,0	350,0	350,0	350,0	350,0



- fig 26 - Influence de la vitesse de percolation sur la Tension

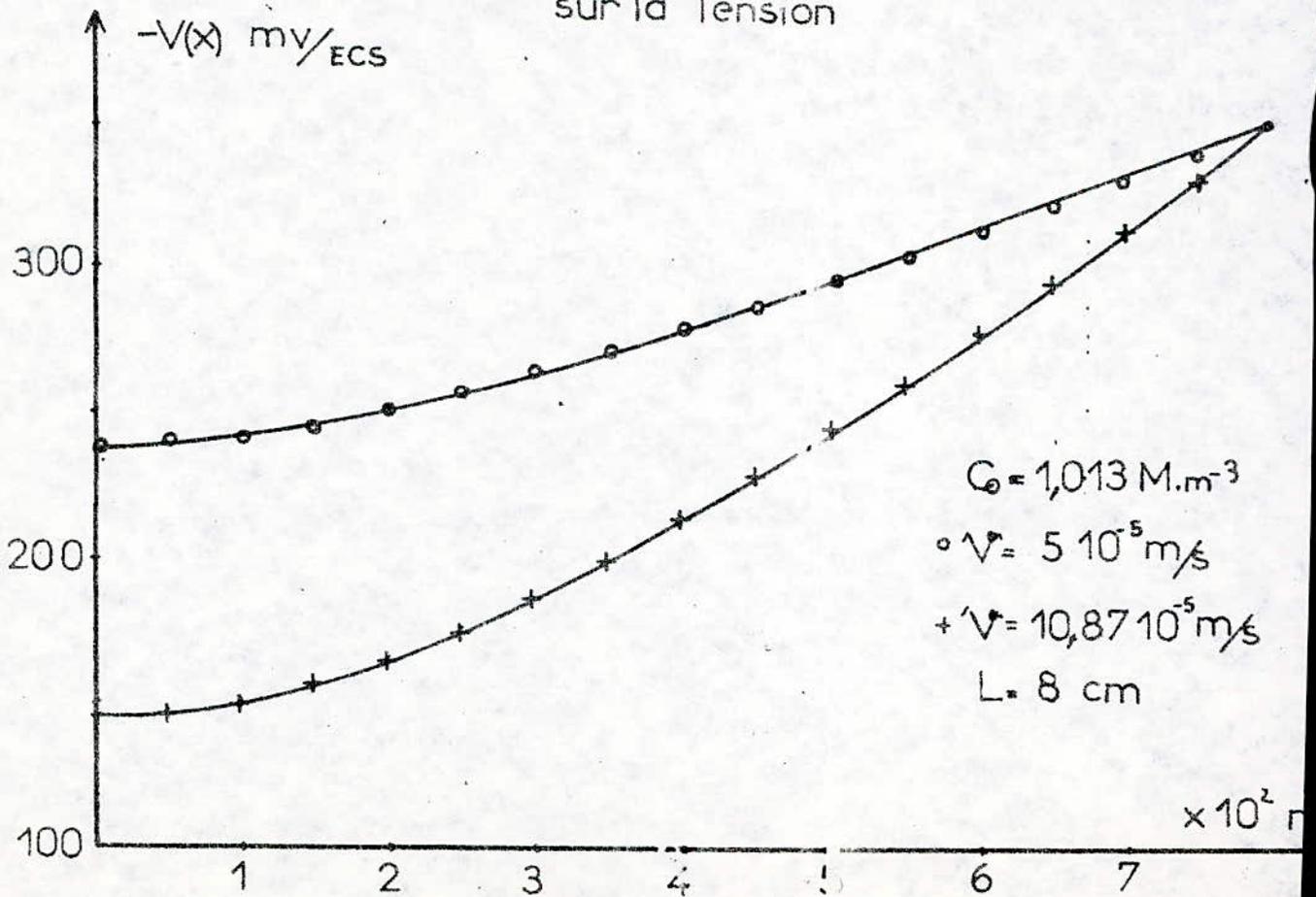


TABLEAU N° 12

(Résultats théoriques)

INFLUENCE DE LA VITESSE SUR LA TENSION

$$c_0 = 1,013.M.m^{-3} ; V(L) = -0,350 \text{ V/E.C.S.}$$

$L.10^{-2}m$	$v=2,29.10^{-5}.m.s^{-1}$	$v=6,14.10^{-5}.m/sec$	$v=10,20.10^{-5}.m/sec$	$v=26,80.10^{-5}.m/sec$	$v=46,3.10^{-5}.m/sec$
	$-V(x) \text{ (mV/ECS)}$	$-V(x) \text{ (mV/ECS)}$	$-V(x) \text{ (mV/ECS)}$	$-V(x) \text{ (mV/ECS)}$	$-V(x) \text{ (mV/ECS)}$
0	292	217	154	- 26,5	- 172
0,5	293	218	155	- 24,3	- 169
1,0	294	221	159	- 18,0	- 161
1,5	297	226	166	- 7,80	- 148
2,0	300	232	174	5,4	- 130
2,5	304	239	184	22,0	- 109
3,0	308	247	195	41,5	- 83
3,5	312	256	207	64	- 53
4,0	316	265	220	88	- 20
4,5	320	275	235	115	16,3
5,0	324	285	250	144	56
5,5	328	295	265	174	98,6
6,0	333	306	281	206	144
6,5	337	317	298	240	192
7,0	341	328	315	275,7	242
7,5	345	339	332	312	295
8,0	350	350	350	350	350

- fig27-Influence de la vitesse de percolation sur la Tension

$C_0 = 1,013 M.m^{-3}$

- $V^* = 2,29 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
- $V^* = 6,14 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
- $V^* = 10,20 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
- $V^* = 26,80 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
- $V^* = 46,30 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$

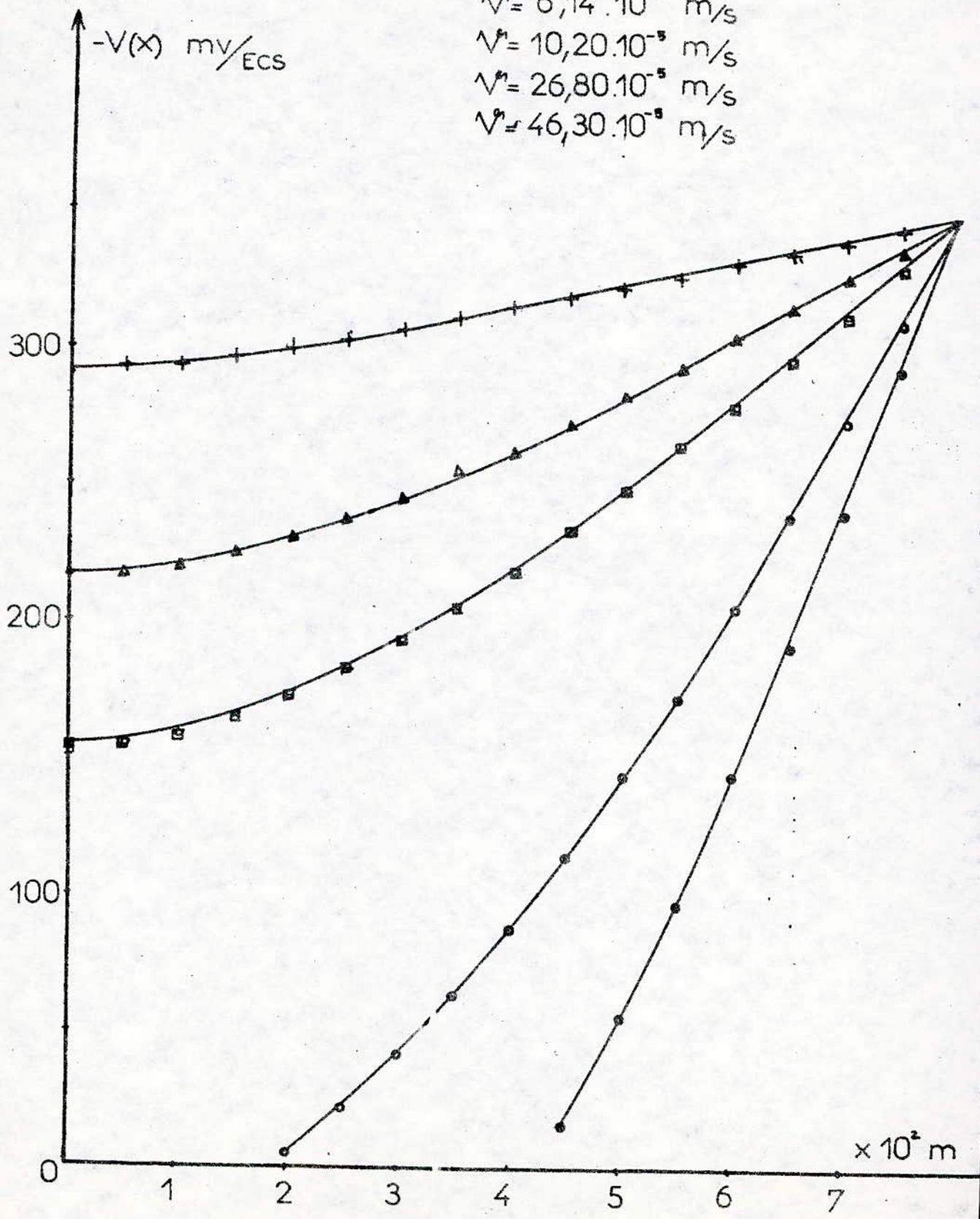
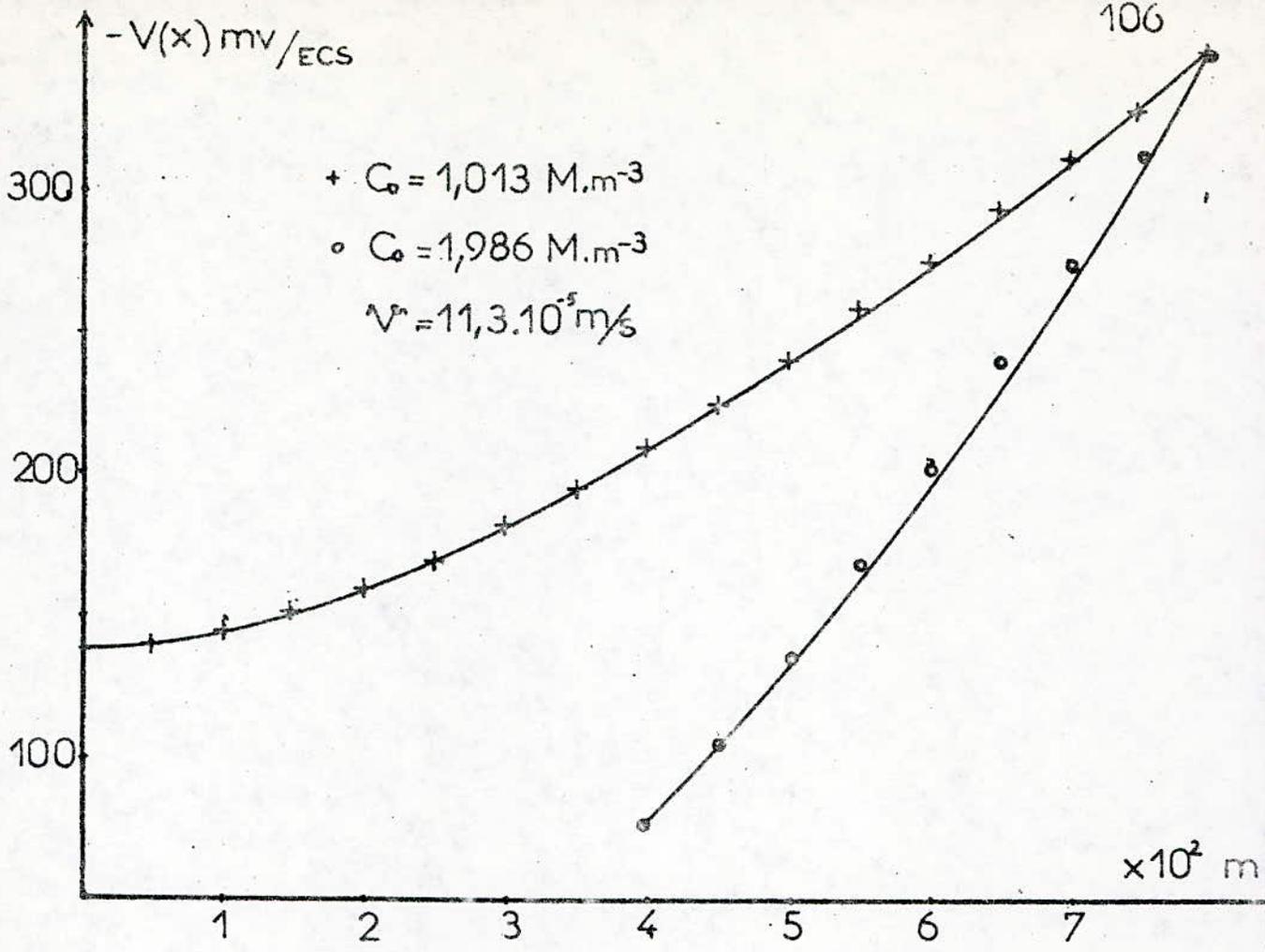


TABLEAU N° 13

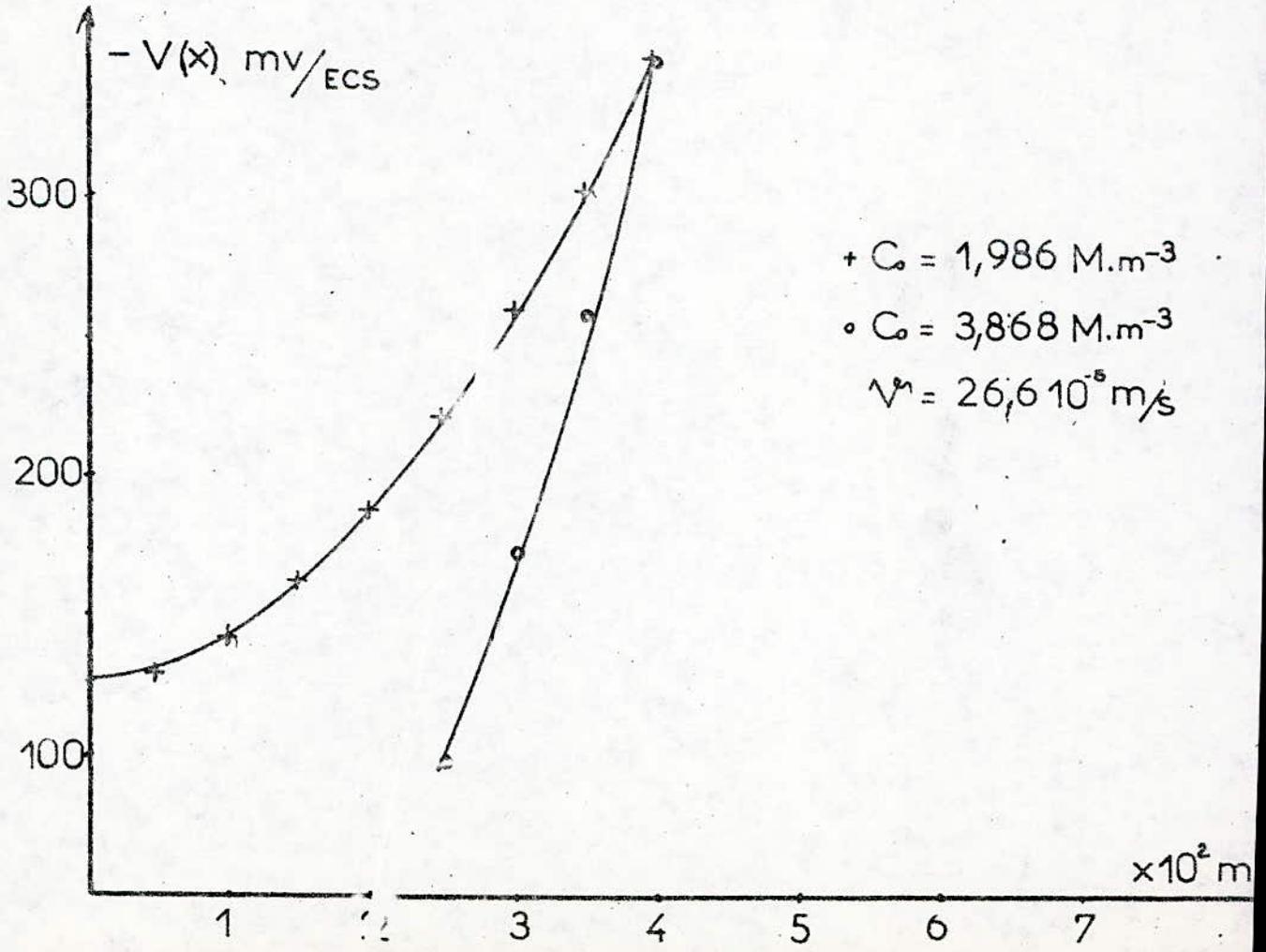
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LA TENSION

POUR  $L = 8 \text{ cm}$  ;  $4 \text{ cm}$ 

$L \cdot 10^{-2} \text{ .m}$	$v = 11,3 \cdot 10^{-5} \text{ .m/sec}$		$v = 26,6 \cdot 10^{-5} \text{ .m/sec}$	
	$-V(x) \text{ (mV/ECS)}$		$-V(x) \text{ (mV (mV/ECS))}$	
	$co = 1,013 \text{ .M.m}^{-3}$	$co = 1,986 \text{ .M.m}^{-3}$	$co = 1,986 \text{ .M.m}^{-3}$	$co = 3,868 \text{ .M.m}^{-3}$
0	138,9	- 64,0	125,0	
0,5	140,5	- 61,0	130,0	
1,0	144,8	- 52,5	142,6	- 77,80
1,5	151,4	- 39,5	162,2	- 54,0
2,0	160,0	- 22,5	188,5	- 16,0
2,5	170,5	- 2,8	221,0	- 35,5
3,0	182,3	21,2	259,0	- 98,5
3,5	195,5	47,0	302,0	172,6
4,0	210,0	75,0	350	257,0
4,5	225,0	105,0		350,0
5,0	241,2	136,7		
5,5	258,0	169,7		
6,0	275,50	204,0		
6,5	293,5	239,0		
7,0	312,0	275,5		
7,5	330,8	312,5		
8,0	350,0	350		



- fig 28 - Influence de la concentration sur la Tension



## C H A P I T R E    I V

### Colmatage - Dimensionnement d'une E.P.P. fixe

- I - INTRODUCTION
- II - CONDITIONS OPERATOIRES
- III - EVOLUTION DE LA TENSION AU BAS DU LIT
- IV - EVOLUTION DE L'INTENSITE D'ELECTROLYSE
- V - DIMENSIONNEMENT D'UNE E.P.P. A LIT FIXE
  - V.1 - Présentation des données
  - V.2 - Diagramme de dimensionnement
- VI - CORRELATION EMPIRIQUE DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT OPTIMAL
- VII - ANNEXE 3 - LISTING DU PROGRAMME DE DIMENSIONNEMENT

## I - INTRODUCTION -

L'étude de la tension du bas du lit et de l'intensité d'électrolyse en fonction du temps était prévue dans le but de déterminer les différents paramètres pouvant régir le régime transitoire et exprimer ainsi un critère de cuivrage : La Tension  $V(x) = \varphi_m(L) - \varphi_m(o)$ , doit tendre vers zéro lorsque la conductivité  $X_m$  de la phase solide tendra vers l'infini (matrice cuivrée). A cet effet, il était nécessaire de mesurer en fonction du temps, la différence de tension ( $\varphi_m(L) - \varphi_m(o)$ ). De plus, le problème consistait à mesurer la distribution instantanée de la Tension ainsi que le courant d'électrolyse  $I$ , en fonction du temps. Pour cela, l'indisponibilité d'un microordinateur à grande vitesse de résolution, relié au dispositif de mesure n'a pas permis de réaliser cette étude. Dans de telles conditions, seule l'évolution de la tension à la base du lit et de l'intensité ont été suivies, jusqu'au colmatage de la cellule.

## II - CONDITIONS OPERATOIRES -

Afin de mesurer la Tension au bas du lit jusqu'au colmatage et le courant d'électrolyse, il était nécessaire de réaliser des expériences dont la durée pouvait être supérieure à vingt heures. L'évolution de la Tension au bas du lit et de l'intensité d'électrolyse furent enregistrées simultanément. Après dix heures de fonctionnement, pendant le jour, le réacteur est mis au repos durant la nuit. La matrice ainsi cuivrée est laissée dans l'électrolyte. Au cours de cet arrêt, une partie du cuivre déposé, passe en solution.

Le lendemain, lors de la reprise des manipulations, une chute brutale de la tension et de l'intensité apparaît. Leur stabilisation n'est réalisée qu'après que tout le cuivre passé en solution durant la nuit, soit éliminé, soit par électrodéposition soit par renouvellement du volume de solution anode-cathode.

### III - EVOLUTION DE LA TENSION AU BAS DU LIT -

#### III.1 - Résultats expérimentaux :

Au début de chaque manipulation, après environ quinze minutes de fonctionnement, un cuivrage apparaît sur deux centimètres d'épaisseur à partir du haut du lit et particulièrement au niveau de la sonde de mesure qui semblait présenter des zones préférentielles. Ensuite la hauteur active du lit ne cesse d'évoluer et d'augmenter.

L'examen des courbes tracées sur les figures (29, 30, 31, 32, 33) correspondant aux tableaux (14, 15, 16) montre que, pour les différentes conditions étudiées, au bout de neuf heures de fonctionnement environ, 80 à 90 % de la hauteur du lit devient active. La tension à la base du lit tend de plus en plus vers la tension d'équilibre du système  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}$  (-50 mV/E.C.S.). Ceci provient du fait qu'à l'état initial, au bas du lit, l'équilibre correspond au système graphite-électrolyte. Au cours du cuivrage de la matrice cet équilibre évoluera vers celui du système cuivre-cuivre ( $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ).

#### III.2 - Interprétation des résultats :

Au cours de la réaction, la concentration diminue de bas vers le haut du lit, d'où un gradient de concentration qui se traduit par l'augmentation de la conductibilité de l'électrolyte (la conductivité de la solution étant directement proportionnelle à la concentration, selon l'équation  $\sqrt{36}$  donnée en page 69) et par conséquent l'intensité de l'électrolyse au bas du lit croît, tandis que la tension diminue. Le phénomène d'élimination du cuivre passé en solution durant l'arrêt du réacteur, responsable de la chute brutale de la tension, est causé par la présence d'un gradient de concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  initialement jusqu'à renouvellement du volume de solution anode-cathode. Une fois que la tension d'équilibre du système  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}$  est atteinte, tout le lit commence à travailler : la matrice est cuivrée. Au bout de vingt heures de fonctionnement un phénomène nouveau apparaît : création de zones donnant naissance à un dépôt non consistant, au sommet du lit ayant l'aspect d'une mousse qui, une fois sa formation amorcée,

est très rapide. Ce phénomène fut aussi observé sur un lit de billes de cuivre, sphériques (34) c'est alors que le colmatage progressif du lit commence, un colmatage compact, dure et très résistant ; d'où l'inconvénient majeur dans les électrodes volumiques à lit fixe : le colmatage. Le lit est soudé et l'E.P.P. fonctionne comme une électrode de surface (électrode plane) et donc perte de l'intérêt essentiel de la cellule : son "caractère volumique".

#### IV - EVOLUTION DU COURANT D'ELECTROLYSE -

##### IV.1 - Résultats expérimentaux :

L'étude des courbes tracées sur les figures (30,32 et 34) correspondant aux tableaux (14,15,16) fait apparaître une croissance continue de la valeur du courant d'électrolyse dans le temps. De plus, tout comme pour l'évolution de la tension au bas du lit, lors de la reprise des manipulations, l'intensité présente une certaine chute causée par l'élimination du cuivre dissous dans la solution, comme il a été signalé précédemment.

##### IV.2 - Interprétation des résultats :

L'intensité du courant d'électrolyse croît dans le temps. Cette croissance est due à l'augmentation de la surface spécifique (effet du dépôt de cuivre). Cette intensité est directement proportionnelle à la quantité déposée :

$$\text{Masse de cuivre déposée/sec} = \frac{M}{n \cdot F} \times I(\text{Amp}) \cdot t(\text{sec})$$

où M est la masse atomique du cuivre.

La connaissance de l'intensité (permettant le calcul de la masse de cuivre déposée par unité de temps) et du facteur de porosité (permettant la détermination du vide au sein de la cellule) peut être un moyen pour prévoir, ne serait-ce qu'approximativement, le temps nécessaire au colmatage.

TABLEAU N° 14

Ie expérience

Caractéristiques	t(heures)	I (mA)	-V(o) (mV/E.C.S.)
V(L)=-400 mV(E.C.S.) Q = 26 ml/mn C <sub>o</sub> = 5.mM L = 4 cm	1	183,48	176
	2	185,79	176
	3	185,79	176
	4	189,25	176
	4	189,25	176
	5	190,41	176
	6	192,72	172
	7	195,02	152
	8	174,25	148
	9	181,18	148
	10	184,64	152
	11	190,41	136
	12	156,18	132
	13	206,57	92
	14	212,34	80
	15	220,42	76
	16	223,87	72
	17	227,34	68
	18	229,64	64
	19		60
	20		64
21		60	

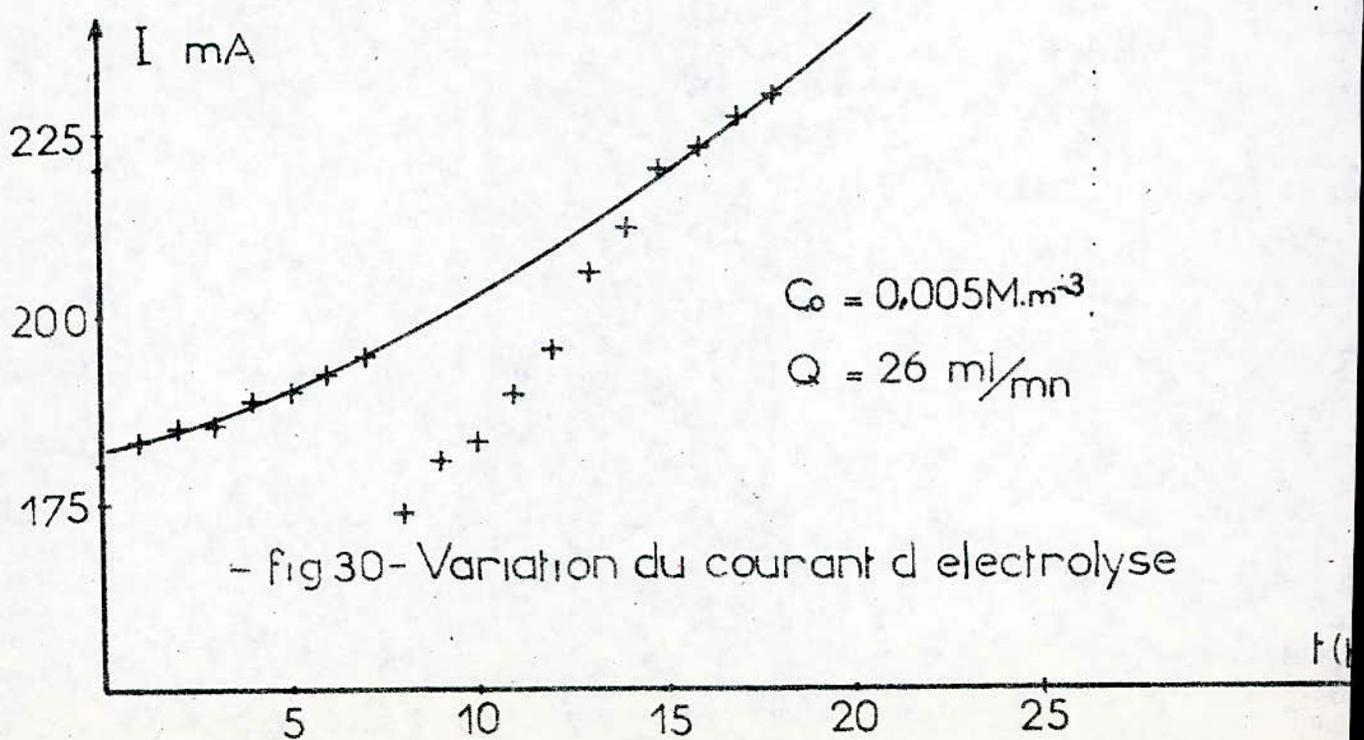
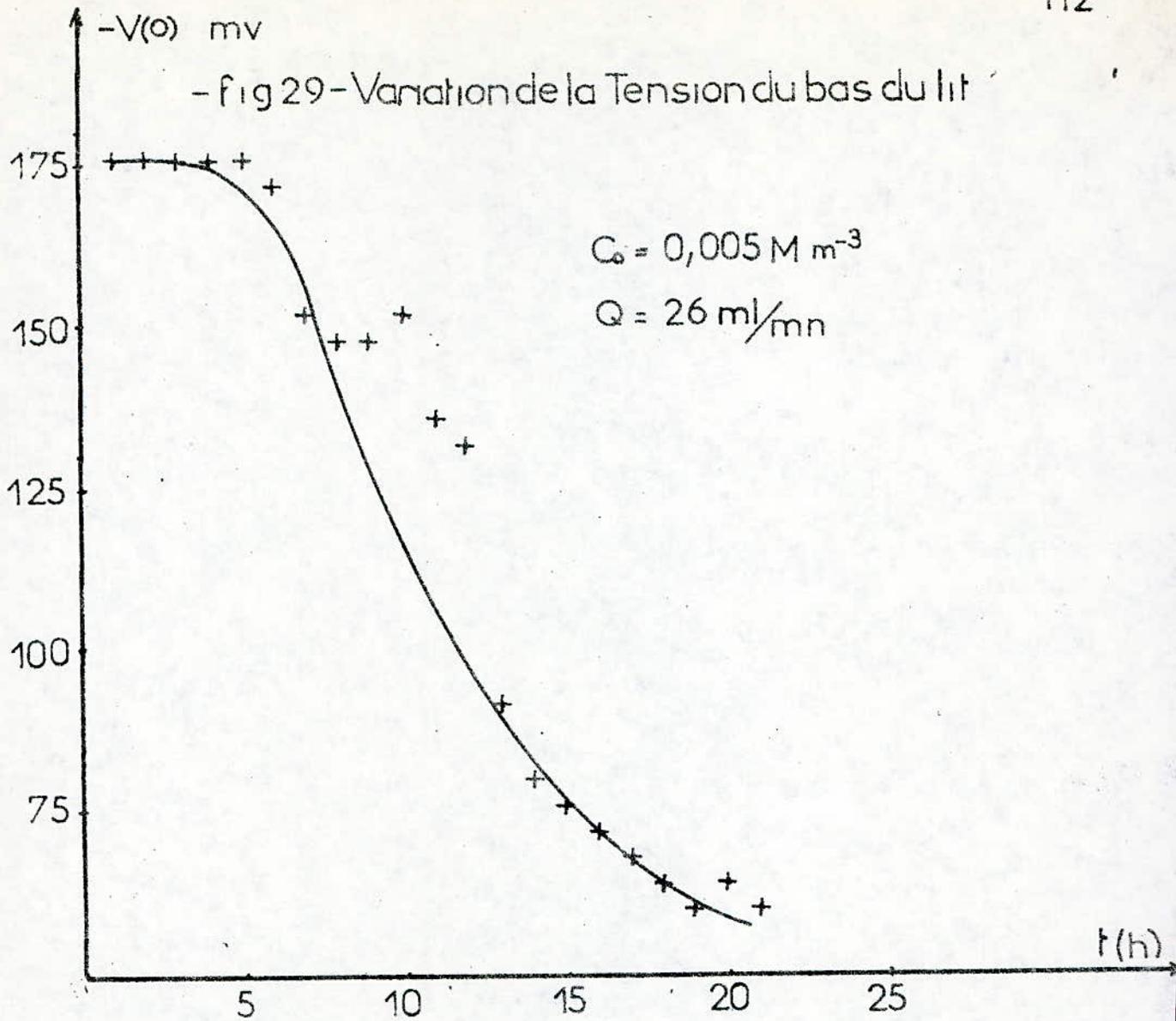


TABLEAU N° 15

Ile expérience

Caractéristiques	t (heures)	I (mA)	-V(o) (mV/E.C.S.)
V(L) = -400mV/E.C.S.  Q = 23 ml/mn  C <sub>o</sub> = 50 mM  L = 4 cm	1	445	115
	2	520	81
	3	570	69
	4	590	64
	5	620	59
	6	600	53
	7	626	51
	8	660	50
	9	685	50
	10	710	54
	11	770	54
	12	803	55
	13	858	59
	14	850	60
	15	915	62
	16	880	59
	17	840	57
	18	805	65
	19	940	75
	20	1140	94
	21	1400	124
	22	1400	121
	23	1800	160
	24	1950	171

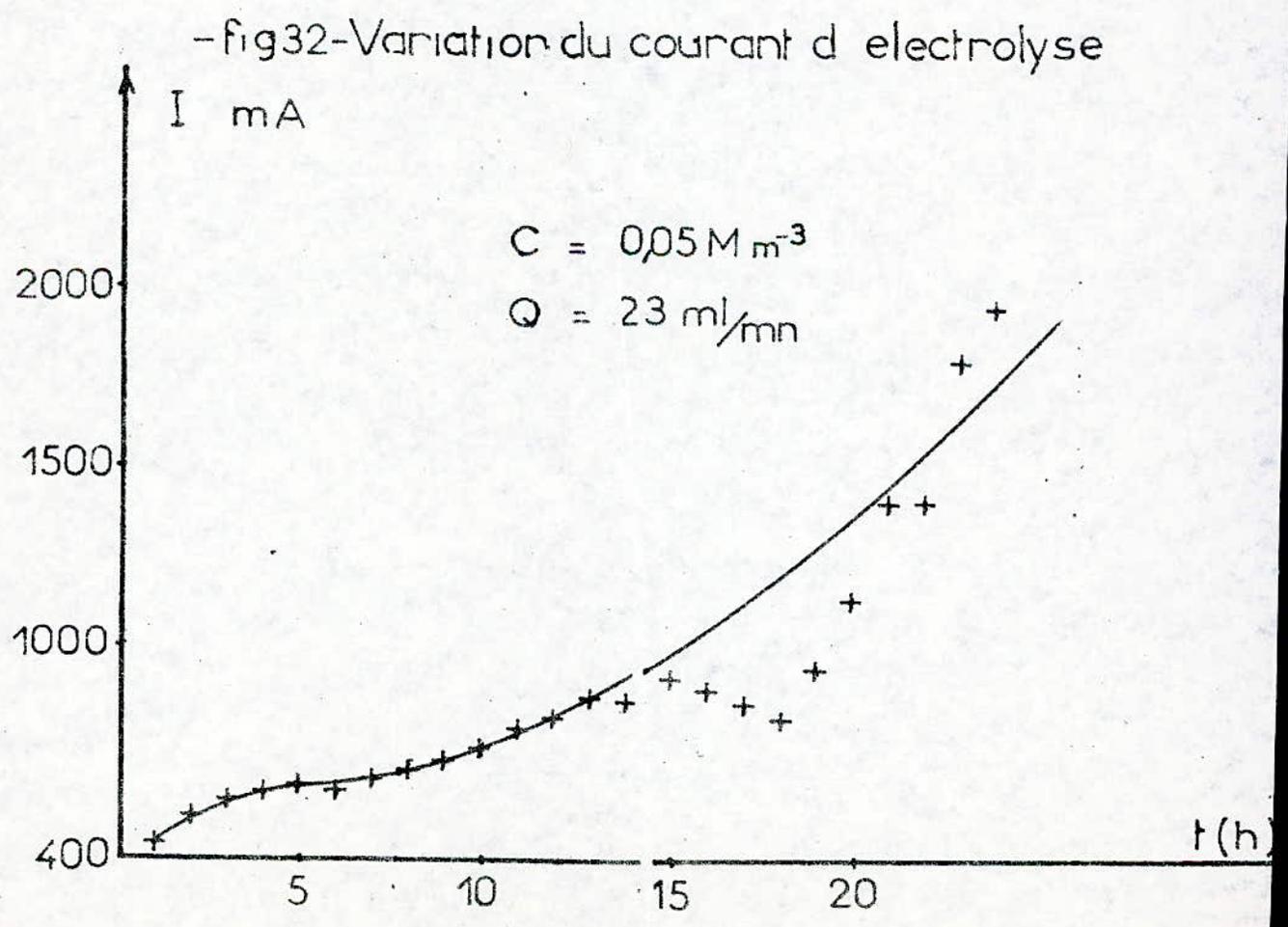
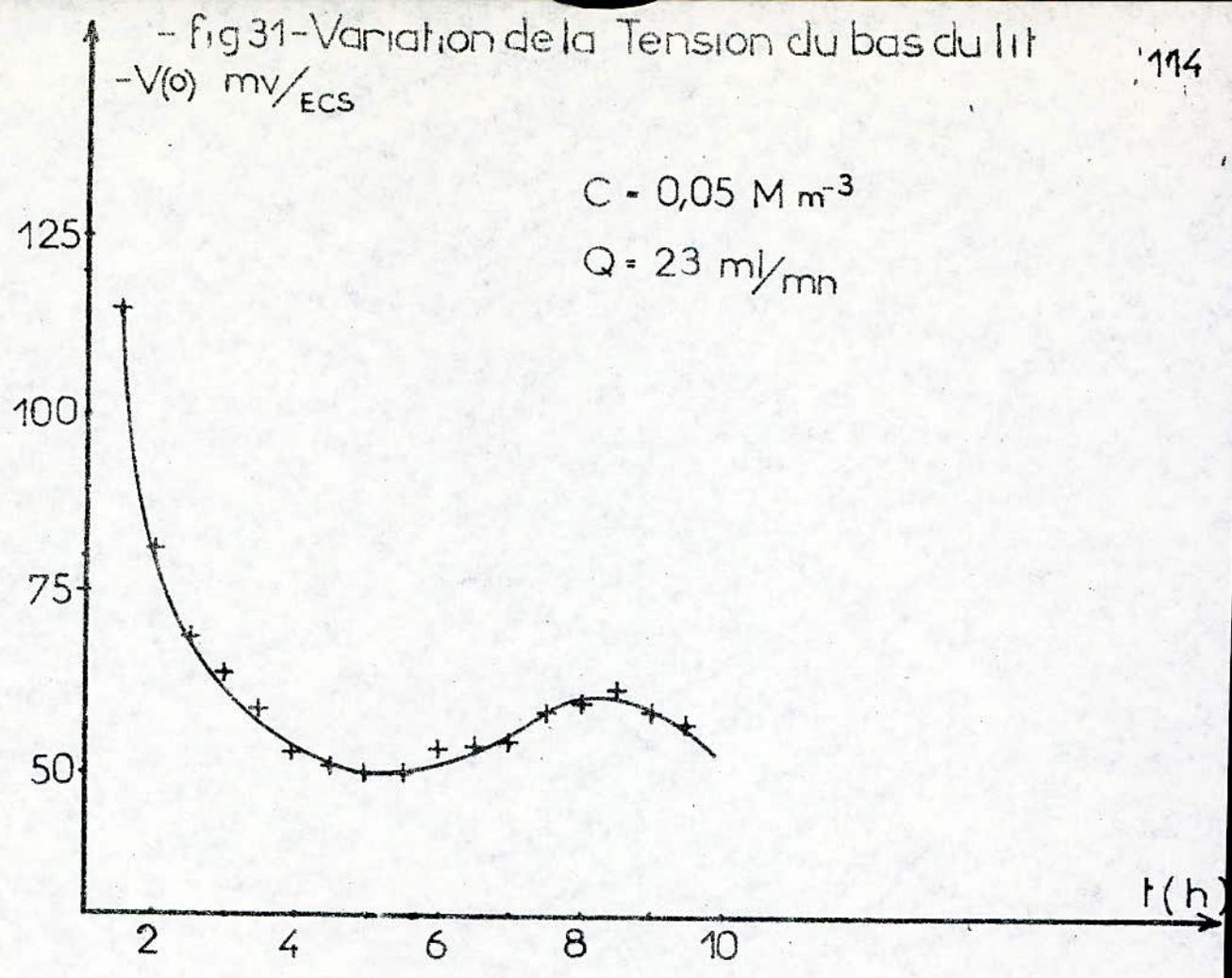
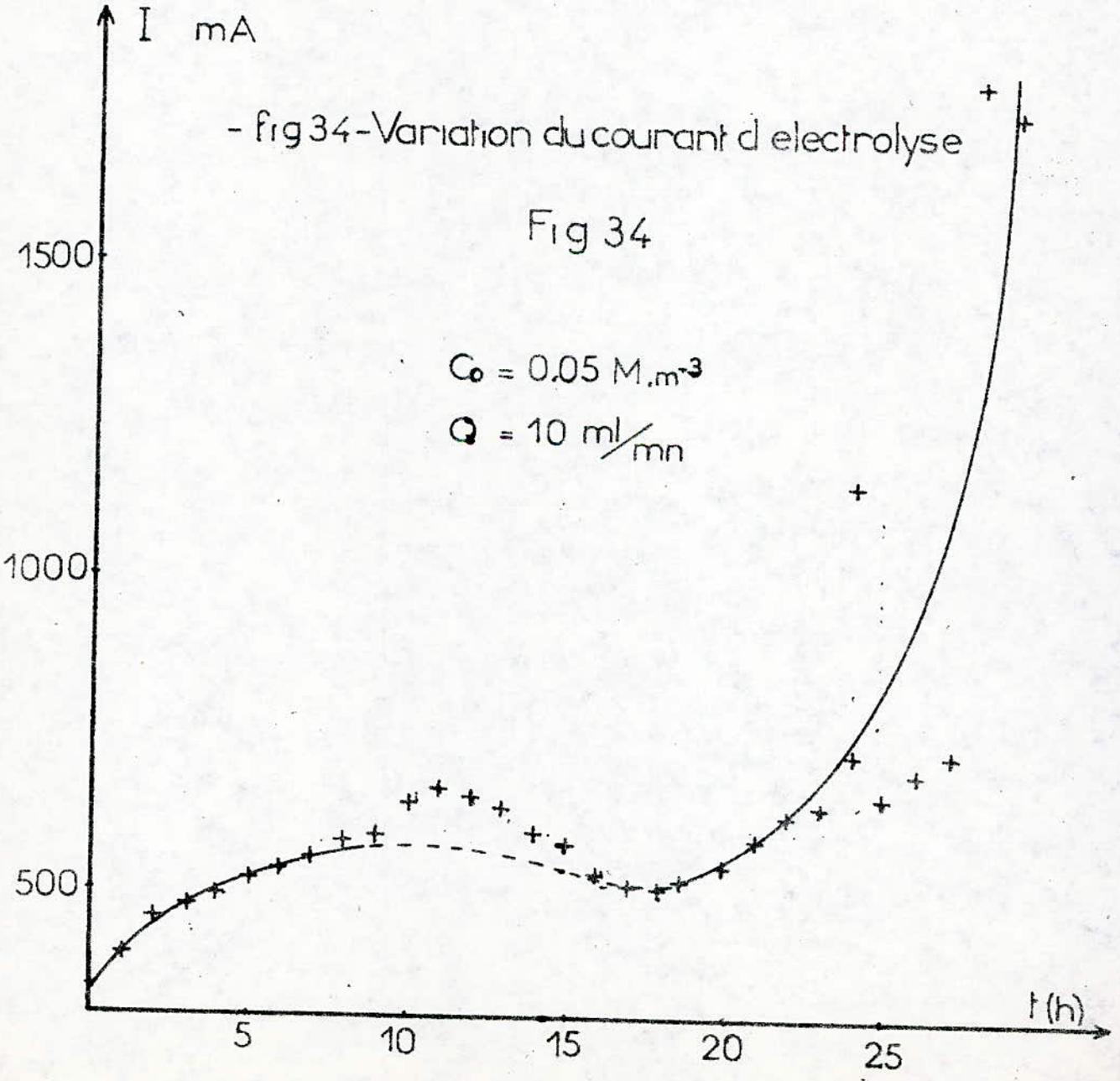
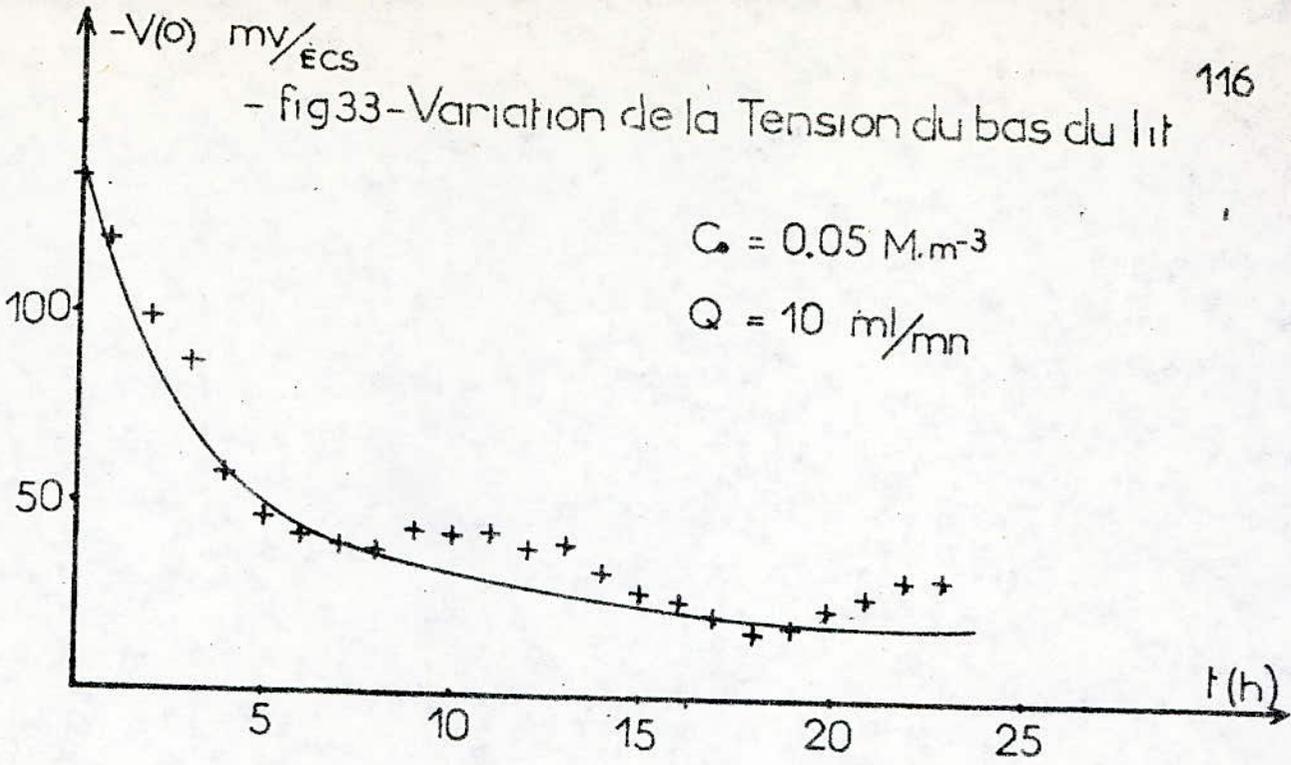


TABLEAU N° 16

IIIe expérience

Caractéristiques	t (heures)	I (mA)	-V(o) (mV/E.C.S.)
V(L) = -400mV/E.C.S.  Q = 10 ml/mn  C <sub>o</sub> = 50 mM  L = 4 cm	1	400	120
	2	460	100
	3	480	88
	4	500	59
	5	526	47
	6	540	42
	7	560	40
	8	590	39
	9	600	44
	10	650	44
	11	670	44
	12	660	40
	13	640	41
	14	600	34
	15	585	28
	16	530	27
	17	515	22
	18	510	19
	19	525	20
	20	550	25
	21	590	28
	22	630	32
	23	645	33
	24	730	74
	25	660	62
	26	800	58
	27	730	46
	28	1800	160
	29	1750	222



## V - DIMENSIONNEMENT D'UNE E.P.P. A LIT FIXE -

### V.1 - Présentation des données :

Comme nous l'avons vu précédemment en page 76 , les paramètres géométriques ( $S_p, L$ ) et hydrodynamique ( $v$ ) ont une influence directe sur la valeur de la tension locale. De même, la maîtrise de la distribution de la tension locale est essentielle pour réaliser au sein du réacteur la réaction spécifique. L'étude de cette distribution,  $V(x)$ , permet de proposer un dimensionnement du réacteur basé sur le domaine de tension dans lequel il doit fonctionner. D'après l'équation [30] donnant le rendement du réacteur :

$$R_p = 1 - \exp\left(-\frac{K \cdot S_p}{v} \cdot L\right)$$

ce dernier diminue quand le débit de percolation augmente. Aussi l'on se trouve confronté au dilemme suivant : obtenir, pour une géométrie de réacteur donnée, un bon rendement avec un débit faible, ou choisir un rendement moindre qui permettra un débit plus élevé. L'idéal serait, bien entendu, l'obtention simultanée d'un rendement et d'un débit élevés. Cette possibilité n'est réalisable, d'après l'équation [30] qu'en augmentant fortement la surface spécifique ou la hauteur du lit. Malheureusement cette solution qui semble intéressante entraîne, d'après l'analyse des équations de bilan, une augmentation de la densité de courant  $j_s$  et donc une chute de tension dans le lit, très importante (voir à cet effet les équations [51], [52], [53]). Cette dernière peut conduire à sortir des limites imposées au domaine de tension correspondant à la spécificité de la réaction. Aussi, pour réaliser un fonctionnement optimum du réacteur, on est tenu d'observer un couple débit-rendement, compatible à la fois, avec la géométrie du réacteur et avec le domaine de tension imposé.

## V.2 - Diagramme de dimensionnement :

Le diagramme de dimensionnement (Figure 35 - Tableaux 17, 18) permettant de décrire un fonctionnement optimum a été obtenu à l'aide d'une combinaison des équations du bilan de masse et de charges, que nous rappelons ci-dessous, mettant en évidence le choix de paramètres géométriques (L, dp) et hydrodynamique (v) de façon à avoir :

$$V(L) - V(o) = \Delta V \text{ (environ } -300 \text{ mv dans ce cas)}$$

- Bilan de masse :

$$\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad } c} = r$$

$$R_p = \frac{c_o - c_L}{c_o}$$

les couples de valeurs géométrie-hydrodynamique  $[L/dp = f(v)]$  qui satisfont à un rendement voulu sont tracés. Ces derniers sont tirés de l'intégration des équations du bilan de masse précédent :

$$c = c_o \exp(-\alpha x)$$

$$R_p = \frac{c_o - c_L}{c_o} \implies R_p = 1 - \exp(-\alpha L)$$

d'où l'on tire l'équation donnant la hauteur L du lit

$$L = - \frac{\text{Ln}(1 - R_p)}{\alpha} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{K \cdot Sp}{v} = \frac{K}{v} (1-\epsilon) \cdot \frac{6}{dp}$$

Remarque :

La valeur de la surface spécifique (Sp) a été prise égale à celle dérivée de particules sphériques car le coefficient de forme n'ayant pu être déterminé, on s'est permis d'utiliser la compensation de l'effet positif du facteur de forme et de l'effet négatif de la porosité conformément à (22). Ceci revient à écrire, en remplaçant le coefficient de transfert K par l'équation empirique trouvée, la relation :

$$L = \frac{\text{Ln} (1 - R_p)}{\frac{K}{v} \cdot (1-\epsilon) \cdot \frac{6}{dp}} = - \frac{\text{Ln} (1 - R_p) \cdot v \cdot dp}{98,48,10^{-6} \cdot v^{0,4} \cdot (1-036) \cdot 6} \quad [55]$$

Celle donnant la variation du rapport L/dp en fonction de la vitesse v est :

$$\frac{L}{dp} = - 2644,36 \cdot x \cdot \text{Ln} (1-R_p) \cdot x \cdot v^{0,6} \quad [56]$$

Cette relation est relative à une particule sphérique de diamètre dp quelconque.

- Bilan de charge :

Nous rappelons les expressions du bilan de charge :

$$\vec{j}_s = - \chi_s \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \phi_s \quad [57]$$

$$\vec{j}_m = - \chi_m \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \phi_m \quad [58]$$

$$\text{div} \vec{j}_s = -\text{div} \vec{j}_m = nFr \quad [59]$$

L'intégration de ces équations de bilans nous permet ainsi d'avoir les couples géométrie-hydrodynamique pour un domaine de tension  $\Delta V$  choisi. La fonction  $L/dp = f(v)$  est donnée à partir de la distribution expérimentale de la tension en fonction de la côte x de l'électrode.

- Le diagramme de dimensionnement est porté sur la figure 35 et les valeurs correspondantes sur les Tableaux 17 et 18.
- Le listing du programme de dimensionnement est donné en Annexe n° 3.

TABLEAU N° 17  
Courbe I : Bilan de masse

Rp = 0,25

$v \cdot 10^5 \text{ .m/sec}$	2,29	4,076	10,20	14,10	26,50	46,3	49,0	60,6
L/dp	1,250	1,767	3,065	3,722	5,435	7,596	7,859	8,927

Rp = 0,5

$v \cdot 10^5 \text{ .m/sec}$	2,29	4,076	10,20	14,10	26,50	46,30	49,0	60,60
L/dp	3,013	4,259	7,384	8,967	13,094	18,302	18,835	21,509

Rp = 0,75

$v \cdot 10^5 \text{ .m/sec}$	2,29	4,076	10,20	14,10	26,50	46,30	49,0	60,60
L/dp	6,027	8,518	14,768	17,935	26,189	36,603	37,870	43,019

Rp = 0,95

$v \cdot 10^5 \text{ .m/sec}$	2,29	4,076	10,20	14,10	26,50	46,30	49,0	60,60
L/dp	13,023	18,406	31,914	38,757	56,594	79,100	81,835	92,962

TABLEAU N° 18

Courbe III - Bilan de charge

$$c_o = 1,013.M.m^{-3}$$

$L.10^2(m)$	8	6	5,3	4,6
$L/dp$	26,94	20,20	17,84	15,49
$v.10^5.m/sec$	10,87	23,185	47,56	60,6

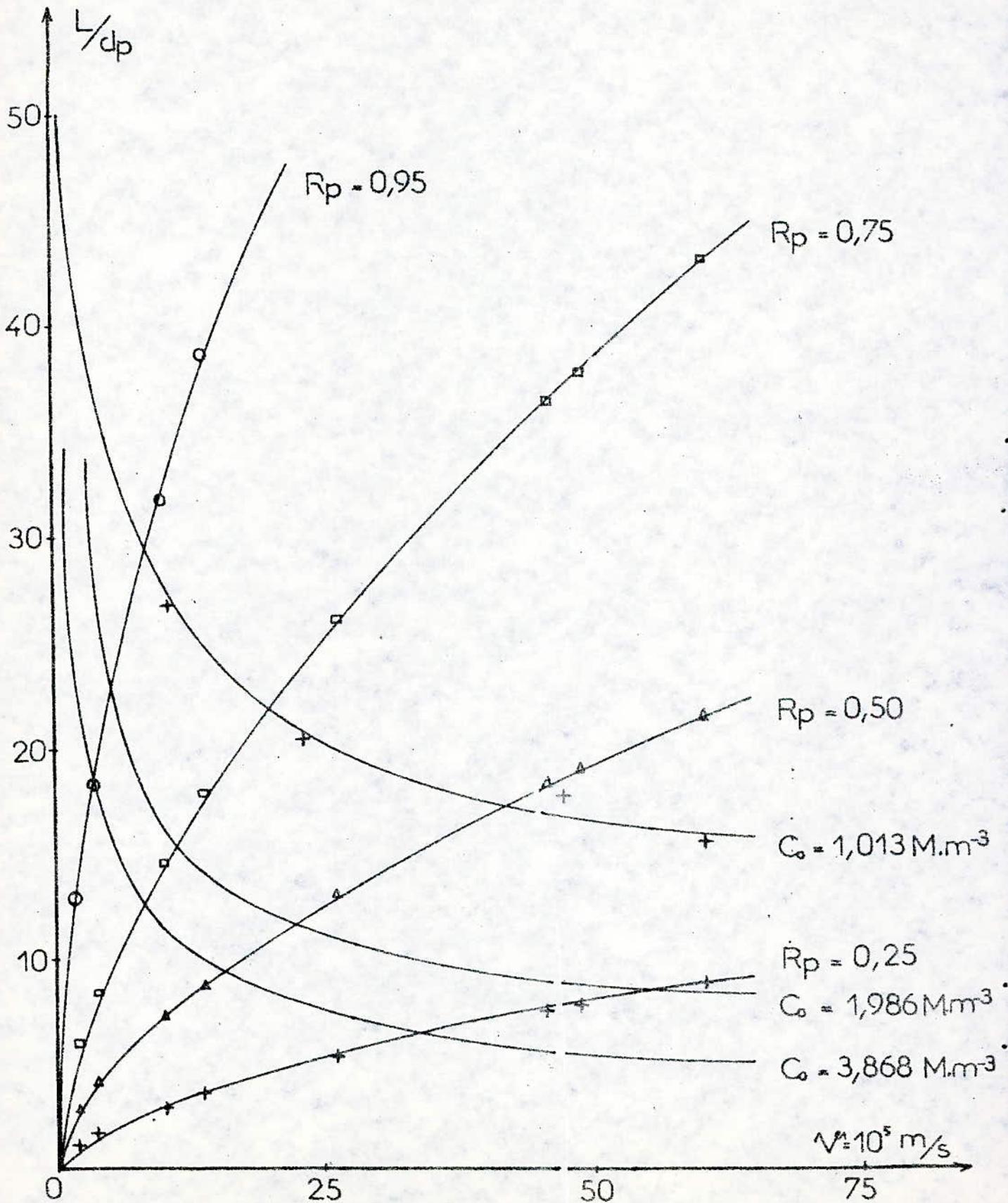
$$c_o = 1,986.M/m^3$$

$L.10^2.m$	9,1	4,4	3,7	3,7	3,3
$L/dp$	30,64	14,82	14,14	12,46	11,11
$v.10^5.m/sec$	4,076	11,8	14,1	26,5	49

$$c_o = 3,868.M.m^{-3}$$

$L.10^2.m$	8,7	4,2	3,3	2,3	1,9
$L/dp$	29,29	14,14	11,11	7,75	6,40
$v.10^5.m/sec$	2,29	6,14	10,20	26,8	46,3

- fig 35 - Diagramme de dimensionnement



## VI - CORRELATION EMPIRIQUE DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT OPTIMAL -

L'analyse du diagramme de dimensionnement (Fig. 35) a permis d'établir une corrélation empirique reliant la valeur optimale de  $(L/dp)_{opt, c_0}$  à la vitesse de percolation ( $v$ ) pour une concentration initiale ( $c_0$ ) donnée. Les droites de régression linéaire sont obtenues avec un coefficient de corrélation très proche de l'unité.

Cette corrélation a pour expression générale :

$$\text{Ln} \left( \frac{L}{dp} \right)_{opt, c_0} = \text{Ln} q + p \text{ Ln } v \quad \boxed{60}$$

où  $q$  et  $p$  sont des facteurs dépendant du rendement  $R_p$  et de la concentration initiale  $c_0$ .

On remarque que le facteur ( $q$ ) diminue tandis que le facteur ( $p$ ) croît lorsque la concentration  $c_0$  augmente. Les différents résultats obtenus sont consignés dans les Tableaux 19, 20 correspondant à la Figure 36.

TABLEAU N° 19

$$c_o = 1,013.M.m^{-3}$$

L/dp	29	22	17
v.10 <sup>5</sup> .m/sec	9	20	42
Ln L/dp	3,37	3,09	2,83
Ln.v.10 <sup>5</sup>	2,20	2,99	3,74

on en tire :

$$\text{Ln } \frac{L}{dp} = 4,14 - 0,3506 \text{ Ln}(v.10^5)$$

coefficient de corrélation = - 0,9999

autrement dit :

$$\left(\frac{L}{dp}\right)_{opt, c_o} = 1,109.v^{-0,35}$$

$$c_o = 1,986.M.m^{-3}$$

L/dp	22	15,5	12	8,5
v.10 <sup>5</sup> .m/sec	5,5	11,5	23	57,5
Ln L/dp	3,09	2,74	2,48	2,14
Ln.v.10 <sup>5</sup>	1,70	2,44	3,13	4,05

on en tire :

$$\text{Ln } \frac{L}{dp} = 3,75 - 0,4008 \text{ Ln}(v.10^5)$$

coefficient de corrélation : - 0,9981

autrement dit :

$$\left(\frac{L}{dp}\right)_{opt, c_o} = 0,421.v^{-0,40}$$

TABLEAU N° 20

$$c_o = 3,868.M.m^{-3}$$

L/dp	18,5	13	9,5	6,5
v.10 <sup>5</sup> .m/sec	4	8,5	16	33
Ln L/dp	2,92	2,56	2,25	1,87
Ln.v.10 <sup>5</sup>	1,38	2,14	2,77	3,49

on en tire :

$$\text{Ln } \frac{L}{dp} = 3,61 - 0,4957 \text{ Ln.v.}10^5$$

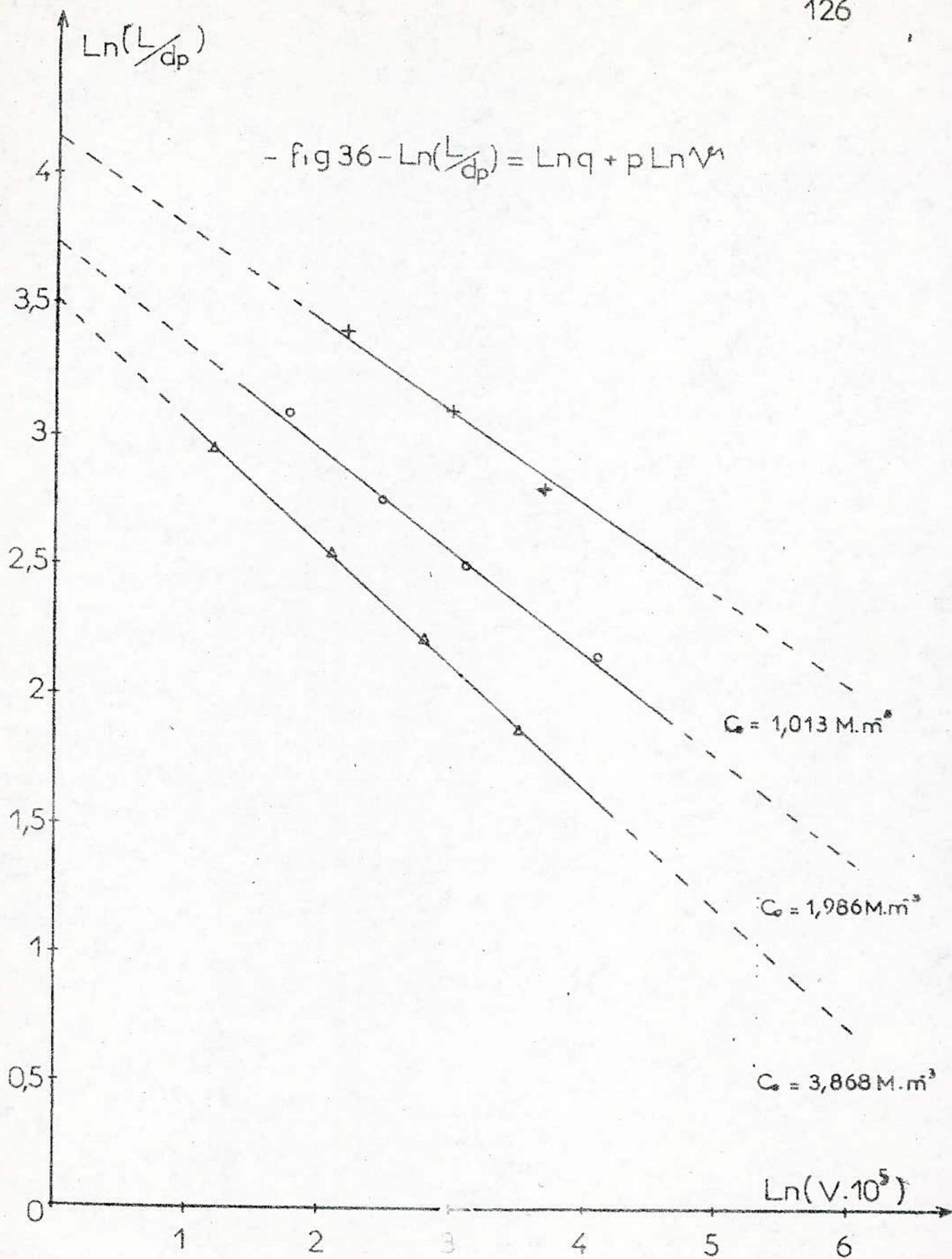
avec un coefficient de corrélation : - 0,9996

autrement dit :

$$\left(\frac{L}{dp}\right)_{\text{opt},c_o} = 0,123.v^{-0,49}$$

en définitive :

c <sub>o</sub> (M.m <sup>-3</sup> )		1,013	1,986	3,868
$\left(\frac{L}{dp}\right)_{\text{opt}}$	q	1,109	0,421	0,123
	p	- 0,35	- 0,40	- 0,49



## CONCLUSION

L'examen du diagramme de dimensionnement met en évidence les limites de l'électrode à champ axial. On voit en effet que le traitement, avec bon rendement, d'une solution circulant à débit important dans une électrode de section donnée exige l'emploi de particules de très faible diamètre. Ce dernier a pour inconvénient majeur de provoquer un colmatage rapide du lit. D'autre part l'emploi de particules de diamètre important limite soit le débit, soit le rendement. La hauteur active du lit ne peut dépasser une certaine valeur limite imposée par la polarisation complète de l'électrode travaillant au courant de diffusion limite.

## CONCLUSION GENERALE

L'étude que nous venons de présenter met en oeuvre des électrodes volumiques qui peuvent être utilisées efficacement comme systèmes épurateurs-récupérateurs.

L'étude expérimentale met en oeuvre les courbes intensité-tension qui sont fondamentales en ce sens qu'elles permettent de déterminer le domaine de tension correspondant au régime de diffusion limite, régime qui permet d'une part de déterminer aisément le coefficient de transfert de matière, d'assurer un maximum de productivité, d'autre part d'autoriser des chutes de tension d'électrode importantes sans affecter la spécificité de la réaction.

Le palier de diffusion limite se situe dans ce cas entre (-80 mV/E.C.S.) et (-380 mV/E.C.S.).

L'étude de la variation du coefficient de transfert de matière avec le débit de percolation de l'électrolyte et les paramètres géométriques de la phase solide, nous ont permis d'établir et de proposer une corrélation empirique assez concordante avec la littérature :

$$K = \frac{G.D}{dp} \cdot R_e^a \cdot Sc^b$$

L'intégration des équations de bilan de masse et de charge a conduit :

- d'une part, à la comparaison de la distribution théorique de la tension le long du lit avec celle déduite des résultats expérimentaux, comparaison qui s'avère satisfaisante ;
- d'autre part, de proposer un modèle de diagramme de dimensionnement liant les paramètres rendement, hauteur du lit, vitesse de percolation pour différentes concentrations. Par ailleurs, un programme de calcul de la hauteur active du lit et de la

concentration à la sortie d'une électrode volumique a été établie pour un domaine de tension  $\Delta V$  et une concentration initiale  $c_0$  donnés.

L'étude de l'évolution de l'intensité d'électrolyse et de la tension au bas du lit a permis d'observer le colmatage de la cellule au bout de vingt heures de fonctionnement environ. Ce fait permet de prévoir, ne serait-ce qu'approximativement, les limites de fonctionnement d'une telle électrode.

Selon l'objectif d'utilisation de ce dispositif, on aura intérêt à utiliser une vitesse de percolation faible pour avoir des rendements élevés notamment lorsqu'il s'agit d'obtenir des concentrations de rejets conformes aux normes internationales, maximum admissible (35) (cuivre : 1,5 mg/l).

Il est à noter aussi que l'examen des points optimaux de fonctionnement de la cellule a permis d'établir une corrélation dont la forme générale est :

$$(L/lp)_{opt, c_0} = q \cdot v^D$$

Nous espérons que ces résultats ouvrent ainsi la voie à de nouvelles investigations et serviront utilement à d'autres travaux dans le domaine du génie électrochimique comme :

- la récupération sélective dans les rejets contenant plusieurs entités chimiques
- la valorisation de déchets métalliques par réaction de dissolution anodique.

A N N E X E 1

Expression de la surface spécifique :

La matrice solide a été réalisée à l'aide de grains de graphite. La caractéristique physique principale de la matrice conductrice réside dans sa grande surface spécifique  $S_p$ .

La forme des particules de graphite n'étant pas sphérique, un coefficient de forme (de sphéricité)  $\psi_g$  a été introduit. Il est défini par la relation

$$\psi_g = \frac{\text{volume (surface) de la sphère ayant même } a_g \text{ que le grain}}{\text{volume (surface) du grain}}$$

où :

$$a_g = \text{surface spécifique du grain} = \frac{\text{surface du grain}}{\text{volume du grain}} = \frac{A_g}{V_g}$$

Expression de  $a_g$  :

Sachant que pour la sphère équivalente sa surface est

$$A_g = \pi \cdot dp^2$$

la surface spécifique s'exprimera par :

$$a_g = \frac{A_g}{V_g} = \frac{\pi dp^2}{\frac{\pi dp^3}{6}} = \frac{6}{dp} \quad \text{d'où}$$

$$dp = \frac{6 \cdot V_g}{A_g}$$

En remplaçant  $dp$  par sa valeur dans l'expression de  $\psi_g$  on obtient :

$$\psi_g = \frac{\pi dp^3 / 6}{V_g} = \frac{36 \cdot \pi \cdot V_g^3}{A_g^3} = \frac{36 \cdot \pi}{(a_g)^2 \cdot A_g}$$

$$\rightarrow a_g^2 = \frac{36 \pi}{\psi_g \cdot \pi \cdot dp^2} = \frac{36}{\psi_g dp^2}$$

finalement :

$$a_{\text{ grain }} = \frac{6}{\psi_g^{1/2} dp}$$

En conclusion, l'expression générale de la surface spécifique du lit, de porosité  $\epsilon$ , a pour forme :

$$Sp = (1-\epsilon) \cdot \frac{6}{\psi_g^{1/2} \cdot dp}$$

Remarque :

Dans le cas où la matrice solide est composée de billes sphériques ( $\psi_g = 1$ ) l'expression de la surface spécifique se réduit à la forme simplifiée :

$$Sp = (1-\epsilon) \frac{6}{dp}$$

ANNEXE 2

Expression du terme réactionnel  $r(x)$  :

1 - Réactions électrochimiques :

Les réactions électrochimiques correspondent à des réactions d'électrodes qui se traduisent par l'action "donneur" ou "accepteur" d'électrons de l'électrode. Ces réactions peuvent être homogènes ou hétérogènes suivant que les espèces réagissantes, ou les produits de la réaction, sont dans un même état physique ou dans des états physiques différents.

Elles peuvent se résumer symboliquement par l'expression :



$M_i$  et  $M'_j$  sont les masses molaires, atomiques ou ioniques, des espèces chimiques neutres ou ionisées qui participent à la réaction  $\nu_i$  et  $\nu'_j$  les coefficients stoechiométriques de la réaction.

Les réactions électrochimiques envisagées peuvent se dérouler soit dans le sens de l'oxydation, soit dans le sens de la réduction. On définit, comme en chimie, un degré d'avancement  $dx$  suivant l'écriture :

$$\frac{dm}{\nu_i} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = \dots = \frac{dn_j}{\nu'_j} = \dots = \frac{dne}{nF} = dx$$

les variations  $dn_i$  correspondent à la variation du nombre de moles du constituant  $i$  quand la réaction avance de  $dx$ .

Il apparaît donc, pour les réactions électrochimiques, le rapport particulier :

$$\frac{dne}{nF} = dx$$

ceci signifie que si la réaction électrochimique met en jeu  $n$  Faradays, et s'il y a un avancement de  $dx$ , le nombre de Faradays varie de  $dne$ . La vitesse réactionnelle est définie par :

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{nF} \cdot \frac{dne}{dt} ; \text{ posons } i = \frac{dne}{dt}$$

Il en résulte :

$$r = \frac{1}{nF} \cdot i = \frac{dx}{dt}$$

La vitesse  $r$  est proportionnelle au "courant réaction"  $i$  rapporté à l'unité de surface d'électrode (densité de courant). Dans le cas d'une électrode poreuse, de surface spécifique  $Sp$ , la vitesse de réaction, c'est-à-dire le nombre de moles qui réagissent par unité de volume de réacteur et par unité de temps, se met sous la forme :

$$r = \frac{i \cdot Sp}{nF}$$

## 2 - Expression du terme réactionnel $r(x)$ :

Deux phénomènes interviennent au cours d'une réaction électrochimique.

- (i) : L'échange d'électrons est effectué avec une vitesse qui est une fonction de la tension d'électrode.
- (ii) : Le produit électroactif arrive par diffusion avec une certaine vitesse.

Il a été démontré (21) que la tension d'électrode  $e$  définie par la différence de potentiel métal  $\phi_m$ , de solution  $\phi_s$  vérifie la relation :

$$e = e_i^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln (a_i^n)_{el} \quad [1]$$

avec :

$(a_i^n)_{el}$  = activité de l'espèce  $i$  à l'électrode

$e_i^{\circ}$  = tension standard de l'espèce  $i$  (V/E.N.H)

ce qui peut s'écrire comme :

$$e = e_i^{\circ} + \frac{RT}{n} \ln \gamma_i + \frac{RT}{nF} \ln C_{el} \quad [2]$$

avec :

$\gamma_i$  = coefficient d'activité de l'espèce  $i$  en solution  
 $C_{el}$  = concentration de  $i$  à l'électrode.

Dans le cas de solutions diluées, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  reste constant (égal à 1). La relation [2] se simplifie alors sous la forme :

$$e = e^\circ + \frac{RT}{nF} \ln(C_{el}) \quad [3]$$

avec :

$e^\circ$  : tension apparente.

En exprimant  $C_{el}$  en môle/m<sup>3</sup> on aura :

$$e = e^\circ + \frac{RT}{F} \ln(10^{+3} C_{el})$$

En régime stationnaire, les vitesses de transfert d'électrons aux électrodes (i) et de diffusion (ii) sont égales (27). Cette densité de courant de transfert solide-liquide est donné par la loi de Fick :

$$i = nFK (C - C_{el})$$

Compte tenu de l'équation [3] on aura :

$$i = -nFK \left[ C - 10^{+3} \exp \left( e - e^\circ \right) \frac{F}{RT} \right]$$

C'est la concentration du cuivre à la côte  $x$ , (môle m<sup>-3</sup>). La vitesse de réaction s'exprime en définitive par la relations

$$r(x) = \frac{i \cdot Sp}{nF} = -K \cdot Sp \left[ C(x) - 10^{+3} \exp \left( e(x) - e^\circ \right) \right]$$

Remarque 1

Dans le cas de réaction électrochimique dans une électrode volumique à lit fixe, on doit tenir compte de la porosité  $\epsilon$  du lit, la forme générale du terme réactionnel,  $r(x)$  s'écrit :

$$r(x) = -\frac{K \cdot Sp}{\epsilon} \left[ C(x) - 10^{-3} \exp (e^-(x) - e^0) \right]$$

Remarque 2

Dans le cas de courant de diffusion limite, la concentration à l'électrode est nulle, l'expression de  $r(x)$  se réduit à la forme suivante :

$$r(x) = \frac{K \cdot Sp}{\epsilon} \cdot C(x)$$

ANNEXE 3

Programme de dimensionnement d'un Réacteur  
Cas d'un écoulement ascendant.

Nomenclature	Identification
$X_0$	Borne inférieure d'intégration
$X_F$	Borne supérieure d'intégration
$Y_0(N)$	Vecteur des conditions initiales en ( $X_0$ )
$Y_0(4)$	Conditions initiales sur $V(x)$ en ( $X_0$ )
N	Nombre d'équations différentielles (ici $N=4$ )
H	Valeur suggérée pour le pas d'intégration := $0,4 \cdot 10^{-2}$
ERRMAX (j)	Vecteur d'erreur relative maximum tolérée = 0,00001
ITAB	Nombre de valeurs à stocker pour chaque fonction Y (y compris les valeurs aux bornes de l'intervalle d'intégration) ici égal à 2000.
XTAB(ITAB)	Valeurs de X pour lesquelles sont stockées les valeurs des fonctions y
YTAB(N, ITAB)	Valeurs stockées des N fonctions Y
YTAB(1, I)	Valeurs stockées de la fonction CW
YTAB(2, I)	Valeurs stockées de la fonction $j(x)=j_s(x)$
YTAB(3, I)	Valeurs stockées de la fonction $j(x)=j_m(x)$
YTAB(4, I)	Valeurs stockées de la fonction $V(x)$
Y	Vecteur des intégrales au point X
Y(1)	Vecteur d'intégration de c au point X

Y(2)	Vecteur d'intégration de $j_s$ au point X
Y(3)	Vecteur d'intégration de $j_m$ au point X
Y(4)	Vecteur d'intégration de V au point X
F(1)	Expression de l'équation différentielle relative à la concentration
F(2)	Expression de l'équation relative à $j_m$
F(3)	Expression de l'équation différentielle relative à $j_s$
F(4)	Expression de l'équation différentielle relative à V(x)
RKMER	Sous programme permettant de résoudre un système de N équations différentielles ordinaires du premier ordre par la méthode de RUNGE KUTTA MERSON du quatrième ordre à pas variable
DERIV	Sous programme contenant les équations différentielles du premier ordre
XINF	Borne inférieure de l'intervalle de recherche de la racine = - 200
XSUP	Borne supérieure de l'intervalle de recherche de la racine = - 10
ITER	Numéro de l'itération (nombre max 1000) à incrémenter dans le programme principal en sortie ITER = 1000 indique la convergence " 2000 indique un mauvais intervalle XINF, XSUP
F	Valeur de la fonction au point XX=Resol(...)
INDIC	Choix de la méthode si INDIC = 1 : Bipartition si INDIC = 2 : Regula Falsi (méthodes des parties proportionnelles)
EPS	Erreur relative sur la détermination de la racine = 0,0001
RESOL	Sous-programme permettant la recherche de la racine réelle (unique) d'une équation $F(x)=0$ dans l'intervalle (XINF, XSUP).

C            CALCUL D'UN REACTEUR ELECTROCHIMIQUE  
C            . CYLINDRIQUE ASCENDANT  
C  
C

DIMENSION T(7)  
CALL GSTER  
CALL READR(T,C)  
XINF=-150.  
XSUP=-10.  
CALL REACT(XINF,XSUP,ITER,T)  
STOP  
END

C  
C            SUBROUTINE REACT(XINF,XSUP,ITER,T)  
C  
C  
C  
C

C            CE PROGRAMME DIMENSIONNE UN REACTEUR ELECTROCHIMIQUE A CHA  
C            AXIAL ET A ECULEMENT ASCENDANT  
C            ON INTRODUIT LES DONNEES EN FORMAT LIBRE SUR UNE CARTE DAN  
C            L'ORDRE SUIVANT:  
C            CONCENTRATION D'ENTREE EN MOLES PAR M3  
C            POTENTIEL D'ENTREE EN VOLTS  
C            POTENTIEL DE SORTIE EN VOLTS  
C            VITESSE D'ENTREE EN M/S  
C            CONDUCTIVITE DE LA SOLUTION EN (OHM\*CM)-1  
C            CONDUCTIVITE DE LA MATRICE SOLIDE EN (OHM\*CM)-1  
C            DIAMETRE PARTICULE EN CM  
C  
C  
C

C            POUR CHANGER LA VITESSE DE REACTION IL SUFFIT D'ECRIRE  
C            LE SOUS PROGRAMME FONCTION R(C,E,X)  
C  
C

C            LES EQUATIONS DU REACTEUR SONT:  
C  
C

VO DC/DX=R.  
CJS/DX=NFR  
CJM/DX=-NFR  
DE/DX=JS/SS-JM/SM

C            CONDITIONS AUX LIMITES:  
C  
C

X=XO            C=C  
C                            JS=C  
C                            E=E ENTREE  
X=XF            JM=C

C  
C            DIMENSION ERRMAX(4),XTAB(2000),YC(4),YTAB(4,2000)  
C            DIMENSION T(7)  
C            COMMON /RKMFRZ/ISTOP  
C            COMMON/AA/VO,SS,SM,DP,XO  
C

```

VO=T(4)
SS=T(5)
SM=T(6)
CP=T(7)
EPS=0.0001
INDIC=2
XFO=0.4
DO 10 J=1,4
ERRMAX(J)=0.00001
ITAB=2000
MODTAB=1
N=4
DO 66 ITER=1,1000
XO=0.
XF=XFO
YO(1)=T(1)
YO(2)=0.
YO(4)=T(2)
H=(XF-XO)/100
XX=RESOL(XINF,XSUP,ITER,INDIC,F,EPS,LOGIC1)
IF(ITER.EQ.2000)GOTO60
YO(3)=XX
CALL RKMER(XO,XF,YO,N,H,ERRMAX,MODTAB,ITAB,XTAB,YTAB)
YO(3)=YY
F=YO(4)-T(3)
IF(ISTOP.EQ.0)GOTO61
WRITE(103,40)
WRITE(108,41)
WRITE(108,46)
FORMAT(//,15X,'CALCUL 3: UN REACTEUR ELECTROCHIMIQUE A CHAMP
* ')
FORMAT(15X,'FONCTIONNANT DANS UNE PLAGE DE POTENTIEL FIXEE')
FORMAT(15X,'AVEC UN ECOULEMENT ASCENDANT',//)
WRITE(108,43)T(2),T(3)
WRITE(103,44)T(1),T(4)
FORMAT(25X,'POT ENTREE=',F8.4,10X,'POT SORTIE=',F8.4,//)
FORMAT(25X,'CONC ENTREE',F8.5,10X,'VIT ENTREE=',E12.4,//)
WRITE(108,42)T(5),T(6)
FORMAT(15X,'CONDUCT SOL=',E12.4,10X,'CONDUCT MAT SOL=',E12.4,//)
WRITE(108,45)T(7)
FORMAT(15X,'DIAMETRE PARTICULE=',E12.4,//)
WRITE(108,55)
FORMAT(///,50X,'RESULTATS',///)
ITAB=INT((XF-XO)/(XFO-XO)*ITAB)+1
YTAB(3,ITAB)=YY
HH=XF-XO
WRITE(103,56)YTAB(1,ITAB),HH
FORMAT(20X,'CONC DE SORTIE=',F8.5,20X,'HAUTEUR DU REACTEUR='
WRITE(108,47)
FORMAT(1H1)
WRITE(108,2)
FORMAT(20X,'X',16X,'C',18X,'JS',20X,'JM',18X,'E',//)
WRITE(108,1)(XTAB(I),YTAB(1,I),YTAB(2,I),YTAB(3,I),YTAB(4,I),
* I=1,ITAB)
FORMAT(5(10X,E12.4))

```

```

60      GOTO 62
        WRITE(108,70)
70      FORMAT(////,20X,'LES BORNES XINF ET XSUP NE CONVIENNENT PAS')
        GOTO 62
61      WRITE(108,71)
71      FORMAT(////,20X,'XF EST TROP PETIT',//)
62      CONTINUE
        RETURN
        END
        SUBROUTINE DERIV(Y,X,F)
        COMMON/AA/VC,SS,SM,DP,XO
        COMMON/RKMERZ/ISTOP
        DIMENSION Y(4),F(4)
        F(1)=R(Y(1),Y(4),X)/VO
        F(2)=2.*96500.*R(Y(1),Y(4),X)
        F(3)=-2.*96500.*R(Y(1),Y(4),X)
        F(4)=Y(2)/SS-Y(3)/SM
        IF(Y(3).GE.0.)ISTOP=1
        RETURN
        END
        FUNCTION R(C,E,X)
        COMMON/AA/VO,SS,SM,DP,XO
        AK=73.77E-6*(VC**0.35)
        SP=3.6/DP
        R=-AK*SP*C
        RETURN
        END

```

## B I B L I O G R A P H I E

- 01 - R.E. SIODA - J. Electrochim. Acta, 1974,19,57.
- 02 - R.E. SIODA - J. Electro-anal.chem., 1972,84,399.
- 03 - D.N. BENNION, J. NEWMAN - J. Appl. Electrochem.,  
1972,2,113.
- 04 - F. COEURET - Chimie-Actualités, 1976,1,35.
- 05 - F. COEURET - Revue de l'industrie minérale, 1976,5,1.
- 06 - A. GAUNAND, D. HUTIN, F. COEURET - Electrochim. Acta,  
1976,21,203.
- 07 - M. PAULIN, D. HUTIN, F. COEURET - J. Electrochim. Soc.,  
1977,2,180.
- 08 - D. BENNION et J. NEWMAN - J. Of. Appl. Electrochem.,  
1972,2,113 et U.S. Patent, 1974,3,804.
- 09 - H. OLIVE et G. LACOSTE -  
Electrochim. Acta, 1979,24,1109 ;  
Electrochim. Acta, 1980,25,1300.
- 10 - R.E. SIODA - Electrochim. Acta, 1968,13,1559.
- 11 - A.K.P. CHU, M. FLEISCHMANN, G.J. HINES - J. Appl.  
Electrochem., 1974,4,323.

- 12 - A.T. KUHN, R.W. HOUGHTON - J. Appl. Electrochem.,  
1974,4,69.
- 13 - F. GOODRIGE - Electrochimica - Acta, 1977,22,1087 ;  
1977,22,929 ; 1977,22,1073.
- 14 - G. VAN DER HEIDEN, C. RAATS et H. BOON - Chemistry  
and Industry, 1978,7,465.
- 15 - V. LEVICH - "physico chemical Hydrodynamics",  
Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs,  
New Jersey, 1962 - U.S.A.
- 16 - R. ROUTIE, G. LACOSTE - Actualité chimique,  
1980,10,21.
- 17 - R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT -  
"Transport phenomena", 411,679  
John Wiley & Sons, New York, 1960.
- 18 - H. OLIVE - Thèse de Docteur de l'I.N.P. Toulouse  
"Contribution au développement des électrodes  
volumiques" - 20 juin 1978 - N° d'ordre 4.
- 19 - M. GUILLOU - Ann. Phys. 1963,8,531.
- 20 - J. NEWMAN - "Electrochemical systems",  
Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey,  
1973, U.S.A.
- 21 - NEALE G.H., NADER W.K., A.I.CH.E., 1973,19,112.

- 22 - A. STORCK, F. VERGNES et P. LE GOFF -  
Powder Technology, 1975, 12, 215-223.
- 23 - M. BENZINA - Thèse de Doctorat de 3e cycle.  
"Transferts de Matière et de charge dans un  
réacteur électrochimique à lit conique transporté  
I.N.P. Toulouse- 9 juillet 1982 - N° d'ordre 133.
- 24 - M.S. KRISHNA, G.J.V. JAGANNADHARAJU et C. VENKATA RAO,  
Period. Polytech., Chem. Eng., 1967, 2, 11.
- 25 - J. BRENET - "Introduction à l'électrochimie de  
l'équilibre et du non équilibre".  
Ed. MASSON - Paris - 1980.
- 26 - A. RATEL, Thèse de Doctorat de 3e cycle  
"Réacteur à électrode volumique : application à  
la récupération de l'argent".  
I.N.P. Toulouse (1980)
- 27 - A. RATEL, R. ROUTIE, G. LACOSTE -  
The Chem. Eng. J., 1982, 23, 45.
- 28 - F. GOODRIDGE, B.I. HOLDEN, H.D. MURRAY, R.F. PLIMLEY -  
Trans. Instn. Chem. Engrs., 1971, 49, 137.
- 29 - F. COEURET - Electrochim. Acta, 1976, 21, 203.
- 30 - E. CASADEMONT - Thèse de Doctorat de spécialité,  
I.N.P. Toulouse, 1975.

- 31 - F. COEURET - L'Actualité chimique - 1980, 1, 28-34.
- 32 - L. ANTROPOV - "Electrochimie théorique"  
Ed. MIR - Moscou, 1979.
- 33 - J. NEWMAN et W. TIEDEMANN -  
"ADVANCES in electrochemistry and electrochemical  
engineering", vol. 11, 1977.
- 34 - F. JUNG - (Minemet Recherche - Troppes)  
Thèse I.N.P. Toulouse - en cours de préparation, 1984.
- 35 - Pr. STEVAN JANKOVIC -  
Manuel de chimie de l'Environnement  
O.M.S. Genève 1974.

N O M E N C L A T U R E

$c_o$	= conc. de la solution à l'entrée du réacteur	(môle.m <sup>-3</sup> )
$c_L$	= conc. de la solution à la sortie du réacteur	(môle.m <sup>-3</sup> )
$c_i$	= conc. de l'espèce i	(môle.m <sup>-3</sup> )
$c(n)$	= conc. locale de la solution	(môle.m <sup>-3</sup> )
$c_{el}$	= conc. des ions à la surface de l'électrode	((môle.m <sup>-3</sup> )
$c_s$	= conc. des ions au sein de la solution	(môle.m <sup>-3</sup> )
$dp$	= diamètre de particules	(m)
$D$	= coefficient de diffusion	(m <sup>2</sup> .sec <sup>-1</sup> )
$D_i$	= coefficient de diffusion de l'espèce i	(m <sup>2</sup> .sec <sup>-1</sup> )
$\bar{E}$	= champ électrique	(V.m <sup>-1</sup> )
$F$	= nombre de Faraday = 96500 C	
$I$	= intensité de courant dans la cellule d'électrolyse	(A)
$I_t$	= courant total circulant dans le circuit	(A)
$j_s$	= densité de courant de la phase liquide rapportée à la section du réacteur	(A.m <sup>-2</sup> )
$j_m$	= densité de courant de la phase solide rapportée à la section du réacteur	(A.m <sup>-2</sup> )
$j_{s,(x)}$	= densité de courant locale phase liquide	(A.m <sup>-2</sup> )
$j_{m(x)}$	= densité de courant locale phase solide	(A.m <sup>-2</sup> )
$K$	= coefficient de transfert de matière	(m.sec <sup>-1</sup> )
$L$	= hauteur du lit du réacteur	(m)
$N$	= flux de matière total rapporté à la section du réacteur	(môle m <sup>-2</sup> .sec <sup>-1</sup> )
$N_i$	= flux de matière de l'espèce i	(môle m <sup>-2</sup> .sec <sup>-1</sup> )

$n$	=	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction	
$Q$	=	débit volumique d'électrolyte	$(m^3 \cdot sec^{-1})$
$q$	=	quantité d'électricité (coulomb)	
$R_p$	=	rendement par passage de l'ensemble du lit	
$R_f$	=	rendement Faradique	
$R_e$	=	nombre de Reynolds	
$ri$	=	variation du nombre de moles de l'espèce $i$ , entraînée par la réaction électrochimique	$(mole \ m^{-3} \cdot sec^{-1})$
$Sp$	=	surface spécifique des grains	$(m^{-1})$
$Sh$	=	nombre de SHERWOOD	
$Sc$	=	nombre de SCHMIDT	
$T$	=	température absolue	$(^{\circ}K)$
$u_i$	=	mobilité de l'espèce $i$	$(mole \ m^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot c^{-1})$
$v$	=	vitesse de percolation	$(m \cdot sec^{-1})$
$V(n)$	=	tension locale d'électrode	(volt)
$e^{\circ}$	=	tension normale apparente	(volt)
$V$	=	critère de dimensionnement	(volt)
$x$	=	côte de la hauteur par rapport à l'électrode de travail	(m)
$\xi$	=	porosité du lit	
$\Omega$	=	section du réacteur	$(m^2)$
$\chi_o$	=	conductivité vraie de la solution	$(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$
$\chi_s$	=	conductivité apparente de la solution	$(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$
$\chi_m$	=	conductivité métallique	$(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$
$\nu$	=	viscosité cinématique de la solution	$(m^2 \cdot sec^{-1})$
$\eta$	=	viscosité dynamique de la solution	$(Kg \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1})$

- $\delta$  = épaisseur de la couche de diffusion (m)
- $\rho$  = masse volumique de la solution (Kg.m<sup>-3</sup>)
- $\alpha$  = coefficient caractéristique de l'électrode =  $\frac{Sp.K}{v}$  (m<sup>-1</sup>)