

Les électrodes volumiques à matrice non consolidée

par F. Cœuret

(C.N.R.S., Laboratoire d'études aérodynamiques et thermiques, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)



La Société des Électriciens, des Électroniciens et des radioélectriciens (S.E.E.) organisait, le 26 avril dernier, une Journée consacrée aux Électrodes volumiques dispersées, sous la présidence de M. R. Dumon.

Sept conférences constituaient l'essentiel de cette Journée qui se terminait par une Table ronde.

Chacun connaît les développements et les réalisations de l'électrochimie en chimie minérale et en métallurgie; certains secteurs de la grande industrie (chlore soude, hydrogène, oxygène, aluminium) sont liés à l'électrolyse moderne de façon classique.

Depuis quelques années, la chimie organique s'est ouverte à l'électrolyse grâce à la remarquable synthèse de l'adiponitrile de Monsanto. D'autres synthèses ont suivi, plus ou moins importantes, comme la production de l'oxyde de propylène.

Mais il s'agissait jusque là d'électrolyse utilisant des électrodes de forme plane, le plus souvent, de faible épaisseur. On avait déjà fait apparaître l'intérêt des électrodes plus ou moins « dispersées », plus ou moins volumineuses avec des formes de « grillage », de tissus de fibres, etc... mais ce n'est que relativement récemment que des chercheurs se sont penchés sur l'étude systématique des électrodes volumiques dispersées, en lit fixe, en lit fluidisé entre autres.

Ces formes d'électrodes permettraient de réaliser de façon industrielle et rentable certaines productions et étendraient ainsi les applications de l'électrochimie.

Nous sommes au début de cette nouvelle voie de développement et il a semblé intéressant, à la S.E.E., de rassembler un certain nombre de spécialistes européens pour faire le point. L'actualité chimique publiera successivement trois conférences présentées lors de la Journée du 26 avril.

I. Introduction

L'intérêt pour les électrodes volumiques à matrice non consolidée semble remonter à une quarantaine d'années (1), mais c'est sans doute lors de l'apparition du procédé NALCO (2, 3) pour la fabrication du plomb tétraéthyle que cette nouvelle notion d'électrode s'est concrétisée pour la première fois de manière industrielle. C'est dans les années qui ont suivi que des travaux ont été entrepris dans les laboratoires en initiant la série de recherches que nous connaissons aujourd'hui sur ces électrodes volumiques ou tridimensionnelles : électrodes à suspension (4, 5), électrodes poreuses consolidées avec circulation (6, 7), électrodes non consolidées (lits fixes, lits

fluidisés, etc...). L'apparition de ces dernières électrodes, auxquelles ce texte est consacré, semble due principalement à la rencontre de l'électrochimie et du génie chimique. L'introduction des techniques électrochimiques dans les laboratoires de génie chimique (en vue notamment de la détermination expérimentale des coefficients de transfert de matière liquide-paroi) assez orientés vers l'étude des milieux poreux et dispersés, a en effet contribué à l'apparition de la notion de réacteur électrochimique à électrode dispersée.

Pour ce qui est de cette dernière origine, preuve en est la publication quasi-simultanée en 1966 de brevets sur l'électrode à lit fluidisé ou électrode fluidisée :

- l'un, anglais, issu de la collaboration des Universités de Southampton (Électrochimie) et de Newcastle upon Tyne (Génie chimique) (8) ;
- l'autre, français, déposé conjointement par le C.N.R.S. et la Société d'Électrochimie d'Ugine et issu de travaux réalisés à Nancy (9).

Il faut reconnaître que les dix années qui ont suivi, bien que riches en travaux tant fondamentaux qu'appliqués, n'ont pas fait apparaître de procédés développés industriellement. La raison en revient certainement au fait que l'électrode fluidisée (dont la conception avait redonné de l'intérêt fondamental pour l'électrode à lit fixe qui en

apparaissait comme un cas limite) avait été imaginée pour extraire en continu les métaux à partir des liqueurs de lixiviation de minerais. Les dits minerais étaient alors riches, et donc les solutions issues de la lixiviation suffisamment concentrées pour que leur traitement ne nécessite pas des électrodes de grande surface mais puisse être envisagé suivant d'autres procédés. Pour ces solutions peu diluées l'électrode fluidisée manquait à la fois de performance et de fiabilité.

Les problèmes d'économies de matières premières métalliques (minerais pauvres, déchets valorisables) et de traitement des effluents en vue de l'extraction de métaux lourds toxiques ont redonné de l'intérêt aux électrodes volumiques. La crise pétrolière de 1973 a éveillé, par ailleurs, le besoin de recherche de procédés électrochimiques capables de concurrencer des procédés chimiques de production. C'est sans doute vers 1974 qu'apparaît distinctement le besoin de développement de la discipline nouvelle du génie électrochimique dans laquelle la préoccupation pour les électrodes volumiques semble prendre une grande place.

L'objet du présent texte est de situer aujourd'hui ces électrodes volumiques après avoir rappelé leurs avantages et inconvénients, de montrer l'évolution de leur conception et de faire le bilan de la maîtrise de leur comportement.

II. Propriétés des électrodes volumiques

II.1. Principe de réalisation

Une électrode volumique est une électrode dont la surface active se trouve répartie dans un volume ; lorsqu'elle fait partie d'un réacteur électrochimique, elle est en général percolée par un électrolyte sur lequel est à effectuer une certaine transformation électrochimique. C'est d'ailleurs ce type d'électrode (en anglais : « flow-through porous electrodes ») qui intéresse les concepteurs et les utilisateurs de génie électrochimique.

On peut donner à ces électrodes diverses configurations dont deux exemples typiques sont schématisés à la figure 1 :

- figure 1a : écoulement de l'électrolyte et circulation générale du courant électrique sont parallèles et de même sens ;
- figure 1b : directions de l'écoulement et du courant sont perpendiculaires (configuration la plus avantageuse en pratique).

Elles consistent en une matrice conductrice M qui a une certaine texture (granulaire dense, granulaire lâche, granulaire mobile, grillagée) et qui est réalisée dans le matériau convenable d'électrode ; les pores de cette matrice sont occupés par la solution S en circulation forcée. Le courant est amené à cette matrice conductrice (amenée de

courant de frontière, ou immergée) avec comme résultat une distribution (voir figure 1) des potentiels individuels φ_M et φ_S de la matrice et de la solution, et donc du potentiel d'électrode

$$E = \varphi_M - \varphi_S$$

Ces distributions correspondraient au cas le plus général mais, en pratique, la matrice est souvent équipotentielle ($\varphi_M = \text{constante}$). L'on peut espérer distribuer E dans tout le volume et réaliser ainsi une électrode volumique ; nous verrons plus loin qu'en fait là est tout le problème.

II.2. Avantages et inconvénients

Leur avantage essentiel est de pouvoir, dans certaines conditions, offrir de grandes surfaces d'électrode par unité de volume d'électrode et, par conséquent, d'être potentiellement intéressantes pour les opérations électrolytiques nécessitant la mise en œuvre de faibles densités de courant. Le caractère « volumique » ou « tridimensionnel » ne suffit pas ; il faut aussi que la surface active par unité de volume soit grande.

La distribution du potentiel d'électrode E (voir figure 1) est l'un des inconvénients majeurs. De cette distribution (bonne ou mauvaise) dépend directement l'existence ou non de la volumicité ; elle doit être maîtrisée, ne serait-ce que pour réaliser au sein de l'électrode la réaction voulue, et celle-ci seulement.

Il faut souligner, parmi les autres avantages :

- la circulation forcée de l'électrolyte dans les pores (permanents ou non) de la matrice de l'électrode permet d'espérer des densités de courant limite locales assez importantes.
- si la matrice de l'électrode est mobile, il est possible d'envisager des opérations continues sur les éléments d'une telle matrice (granulaire par exemple). C'était l'objectif visé dans la conception de l'électrode fluidisée : alimentation en grains fins au sommet, soutirage de grains grossis à la base (Figure 2).
- on peut transposer aux électrodes poreuses les concepts et les méthodes déjà utilisés en génie chimique pour modéliser des réacteurs chimiques hétérogènes à milieux poreux ou dispersés (10).

Parmi les autres inconvénients, signalons le colmatage progressif des lits fixes utilisés pour la récupération des métaux (sauf le mercure), l'importance de la conduction électronique dans la phase dispersée et la méconnaissance de la conductibilité correspondante lorsque celle-ci est finie (cas notamment de la phase dispersée mobile).

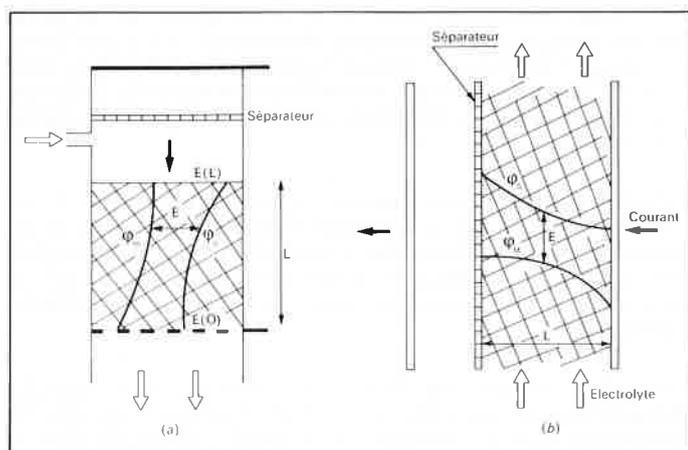


Figure 1. Deux configurations extrêmes d'électrodes volumiques

- (a) courant et écoulement sont parallèles
- (b) courant et écoulement sont perpendiculaires.

On pourrait croire que les inconvénients l'emportent sur les avantages, au moins pour ce qui est de l'électrode fluidisée, puisqu'il semble que les réalisations industrielles soient inexistantes.

II.3. Domaines d'intérêt potentiel

Ces domaines semblent être aujourd'hui :

- l'hydrométallurgie : purification et extraction des métaux à partir des effluents, électrodissolution de métaux à partir de minerais pauvres pulvérulents, traitement électrolytique de déchets valorisables. C'est dans ce domaine de l'hydrométallurgie que semblent avoir été portés les efforts d'application des électrodes volumiques.
- l'oxydation des polluants organiques et des cyanures.
- les électrosynthèses organiques ou minérales.

Il ne semble donc pas que des procédés récents existent. Certes, des unités-pilote ont été étudiées :

- C'est ainsi que l'électrode fluidisée classique (Figure 2) a fait l'objet d'expérimentations, surtout dans le cas de la récupération du cuivre. On trouvera dans la référence (11) une bibliographie relativement récente sur cette question et dans la référence (12) une énumération des difficultés d'utilisation ; les principales étaient certainement la tendance à la formation d'agglomérats de particules dans les parties du lit qui cessaient d'être mobiles et le déchirement de la membrane par suite du développement préférentiel de dépôts amorcés sur cette membrane. Des travaux récents en pilotes ont été mentionnés dans la référence (13) mais leurs résultats ne sont pas encore connus.
- Les électrodes à boues (slurry electrodes) sont d'un considérable intérêt dans le développement des procédés électrolytiques au niveau

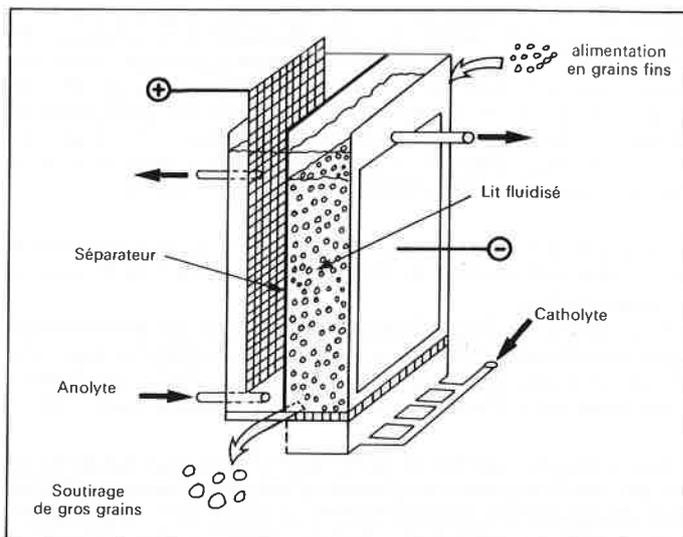


Figure 2. Schéma de principe de l'électrode fluidisée pour la récupération des métaux.

du traitement des minerais et l'on peut trouver certaines informations à leur sujet (14) excepté pour ce qui concerne la conception des réacteurs. Il est aussi signalé (13) qu'au niveau du procédé CYMET, la dissolution électrolytique de la chalcopirite aurait été abandonnée au profit d'une attaque chimique directe.

III. Évolution des conceptions d'électrodes

La figure 3 présente quelques schémas d'électrodes dispersées ou de cellules à électrodes dispersées qui obéissent à l'une ou à l'autre des deux configurations de la figure 1. La majorité des dispositifs correspondant à ces schémas a été élaborée et étudiée principalement en vue de l'extraction électrolytique des métaux.

III.1. Lits fixes

La cellule de la figure 2a répond au principe de la cellule de Bennion et Newman (15) de concentration des solutions diluées par le jeu de colmatages et de décolmatages successifs du lit cathodique.

La cellule conçue par Kreysa (16) et indiquée figure 2b comporte, comme la précédente, un lit fixe de grains de graphite. Son originalité est d'offrir une épaisseur disponible d'électrode qui croît au fur et à mesure de l'épuisement de l'électrolyte ; cette conception originale met en application les résultats de la modélisation.

Le schéma de la figure 2c ne correspond pas à des travaux réalisés au niveau du pilote. Ce type d'électrode à empilement de grillages, mais où courant et électrolyte circulent parallèlement, a été très expérimenté par Sioda au laboratoire (17). Il est signalé ici étant donné l'intérêt que les électrodes volumiques grillagées peuvent être amenées à prendre.

III.2. Lits fluidisés

L'inconvénient majeur au niveau de l'électrode fluidisée est dû au caractère homogène des lits fluidisés liquide-solide (par opposition aux lits fluidisés gaz-solide qui sont hétérogènes) qui se traduit par une très mauvaise conduction électrique intergranulaire (cas du lit schématisé figure 2). Des auteurs se sont penchés sur la recherche du mode de conduction dans les lits fluidisés (conduction par ponts de grains ou par transfert de charges) mais il n'en est pas resté moins vrai que la conduction électrique au sein de la phase dispersée se fait difficilement. Ceci pénalise fortement l'électrode fluidisée au sens de sa conception mais les faibles résultats et les difficultés rencontrées

ont conduit à proposer des variantes :

- d'une part, on a cherché à se rapprocher du lit hétérogène afin d'améliorer la conduction électronique dans la phase dispersée. Les auteurs ont songé à réaliser des lits type « spouted bed » ou à circulation du solide en phase diluée ascendante et phase dense descendante. C'est cette idée qui a été mise en œuvre au niveau du compartiment représenté figure 2d et qui antécipise en quelque sorte le système de la figure 2e où la circulation du solide est assurée par l'inclinaison de la cellule classique représentée figure 2. Les articles ayant respectivement indiqué les conceptions des figures 2d et 2e sont donnés sous les références (18) et (19) ; la figure 2d montre la circulation du liquide et la figure 2e la circulation du solide (couche diluée ascendante à grande vitesse le long du séparateur ou diaphragme, couche dense s'apparentant à un lit fixe mobile en mouvement descendant). Cette mise en circulation de la phase dispersée peut prétendre avoir deux effets positifs : d'une part éviter le « blocage » de grains sur le diaphragme, et donc l'amorce de prise en masse, d'autre part éviter aussi le dépôt de métal au niveau de l'amenée de courant. On ne connaît pas les résultats d'un tel système à l'échelle pilote.
- d'autre part, l'électrode fluidisée bipolaire (Figure 2f) où est précisément recherchée la mauvaise conductibilité de la phase dispersée et le comportement des grains en électrodes bipolaires (20). Cette bipolarité a été observée comme phénomène parasite lors de travaux sur la récupération de cuivre sur grains de cuivre fluidisés (11).

L'apparition du procédé AKZO (21) schématisé à la figure 2g témoigne du fait que l'idée du lit fluidisé classique n'a pas été abandonnée, au moins en vue de l'épuration des effluents des métaux lourds qu'ils contiennent à faible concentration. Le réacteur ressemble à un faisceau tubulaire, le lit se trouvant fluidisé autour des compartiments anodiques (tubulaires) et autour des amenées de courant au lit lui-même. Le but de cette configuration semble avoir été de minimiser la distance diaphragme/amenée de courant cathodique et d'avoir un lit aussi équipotentiel que possible.

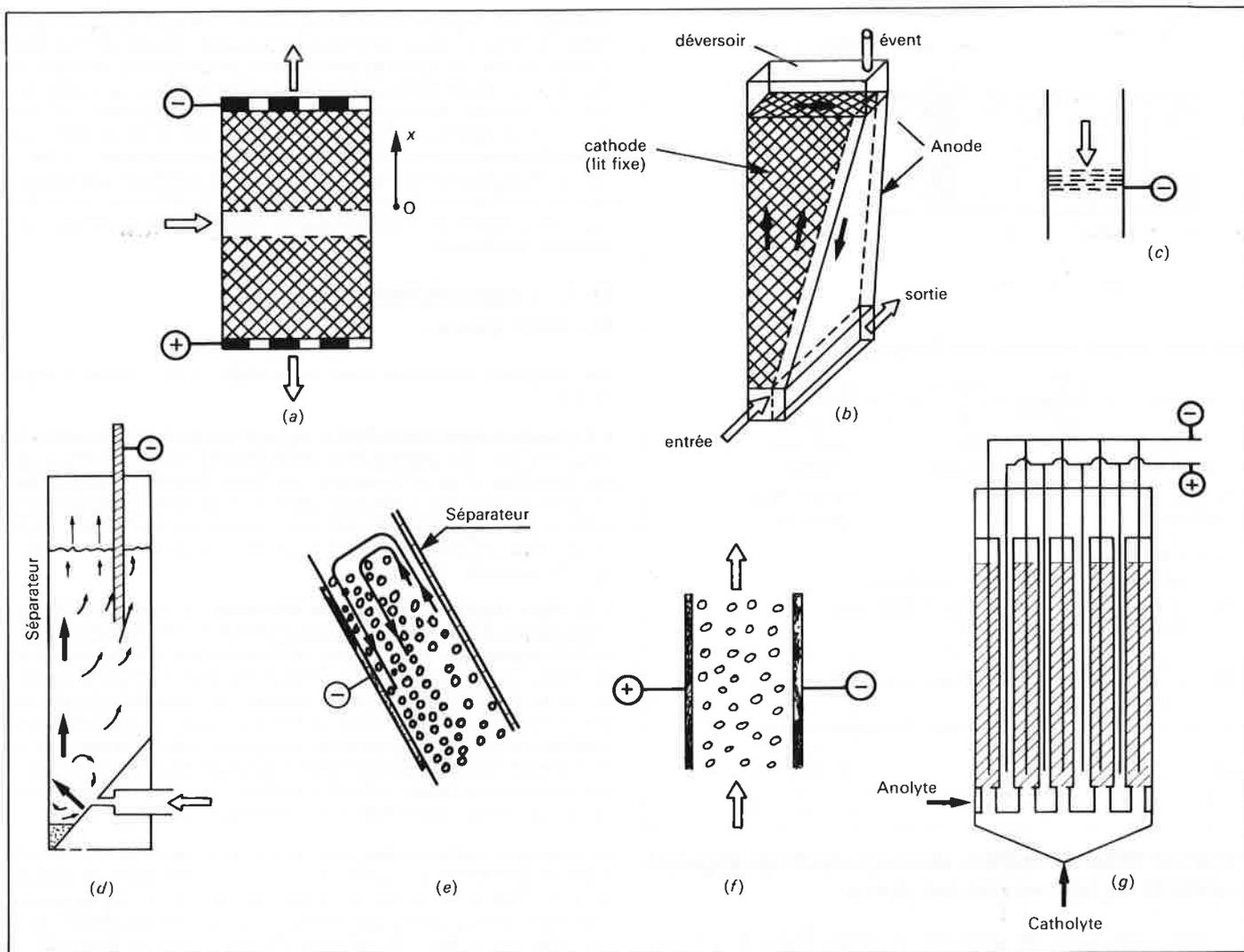


Figure 3. Quelques vues schématiques d'électrodes dispersées ou de cellules à électrodes dispersées.

IV. Problèmes liés à la maîtrise du comportement des électrodes dispersées

IV.1. Hydrodynamique et transfert de matière

La littérature de génie chimique donne beaucoup d'informations sur l'écoulement au travers des milieux poreux et dispersés. Le concepteur de génie électrochimique appelé à mettre en œuvre des électrodes dispersées aura besoin sans doute de s'en informer mais aussi de s'imprégner de la notion de réacteur électrochimique et des différents types de réacteurs (piston avec ou sans dispersion axiale, parfaitement mélangé) (22).

Pour traiter un électrolyte donné, le concepteur de génie électrochimique devra, dans la mesure du possible, rechercher globalement le caractère piston de son réacteur. C'est en effet le réacteur piston qui, pour un temps de passage donné de l'électrolyte, permet d'atteindre les taux de conversion les plus élevés ; il répond par ailleurs assez bien au mode d'écoulement au travers des lits fixes.

La taille minimale de l'électrode dispersée nécessaire pour faire passer un électrolyte de la concentration C_o à la concentration C_s correspond à un fonctionnement d'ensemble de cette électrode au courant limite de diffusion. La figure 4 rapporte, dans le cas d'un écoulement de type piston, l'écriture d'un bilan de matière dans l'électrode, bilan qui aboutit à l'équation du profil de concentration $C(x)$ le long de l'électrode et, comme conséquence, au

taux de conversion :

$$R = \frac{C_s - C_o}{C_o} = 1 - \frac{C_s}{C_o} = \exp \left\{ - \frac{k \cdot A_s}{u} \cdot L \right\}$$

cette dernière équation sert au calcul de la longueur L d'électrode nécessaire pour garantir un taux de conversion donné. La connaissance du coefficient de transfert de matière k entre l'électrolyte des pores et la matrice de l'électrode est nécessaire au calcul. La littérature de génie chimique donne suffisamment d'informations concernant les milieux granulaires mais peu d'informations sur les structures grillagées.

IV.2. Distribution du potentiel E dans l'électrode

La distribution $E(x)$ du potentiel dans l'électrode est nécessaire au dimensionnement de l'électrode (hauteur pour la figure 1a, épaisseur pour la figure 1b) qui doit opérer dans un domaine limité de variation du potentiel. La littérature s'est beaucoup intéressée au cas de la figure 1a pour plusieurs raisons :

- c'est le cas le plus simple et il a l'avantage de conduire à des solutions analytiques
- il est facile de le mettre en œuvre au laboratoire

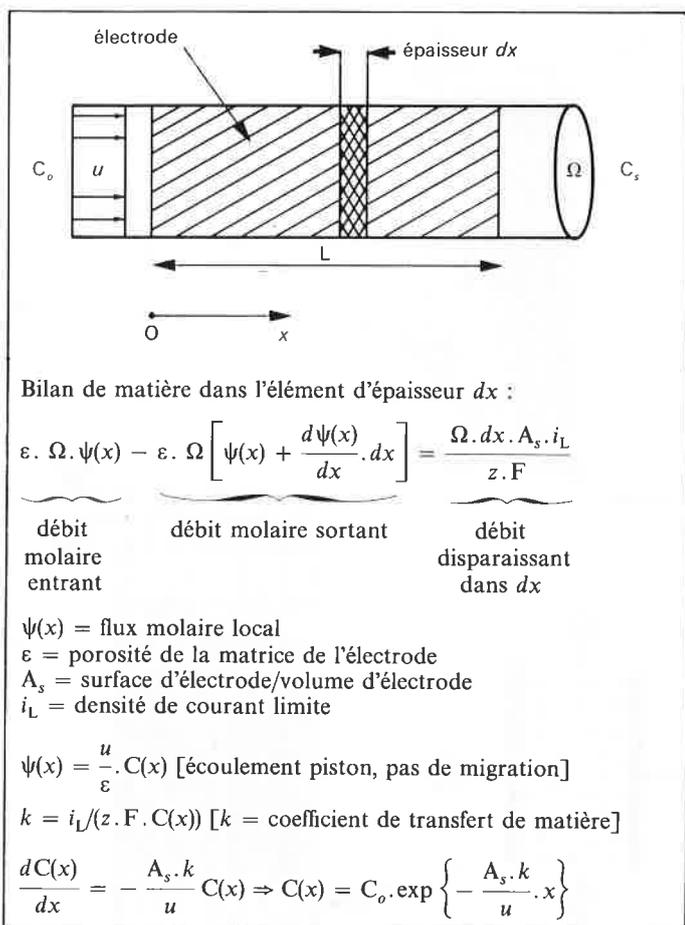


Figure 4. Bilan de matière dans une électrode dispersée considérée comme un réacteur piston.

• il était raisonnable de s'attacher à vérifier d'abord sur cette configuration simple les hypothèses de la modélisation.

V. Modélisation des électrodes dispersées

Nous ne considérerons ici que quelques exemples, nous limitant aussi à la méthode et aux résultats et renvoyant le lecteur intéressé à la littérature spécialisée pour de plus amples renseignements.

V.1. Électrode de la figure 1a au courant limite de diffusion (27)

L'écriture successive des équations :

- de conservation de la charge électrique
- de la loi d'Ohm à la conduction dans la solution des pores (phase continue), la matrice étant considérée comme équipotentielle

$$i_s(x) = -\gamma \frac{d\varphi_s(x)}{dx} = -\gamma \frac{d\{\varphi_s(x) - \varphi_M\}}{dx} = \gamma \frac{dE(x)}{dx}$$

- de la loi de Faraday
- du bilan matière dans l'électrode {relation donnant $c(x)$ }

conduit à une équation différentielle d'ordre deux qui s'intègre pour donner la distribution $E(x)$ de potentiel dans l'électrode, par rapport au potentiel $E(0)$ au niveau de l'amenée de courant. Au niveau du calcul de génie électrochimique, une quantité qu'il est important de considérer est la différence globale de potentiel dans l'électrode, soit :

$$\Delta E = E(L) - E(0) = -\frac{L \cdot I_L}{\Omega \cdot \gamma \ln(1-R)} \left\{ \frac{1}{1-R} + \ln(1-R) - 1 \right\}$$

Toutefois, en pratique, il est évident que c'est la conception de la cellule de la figure 1b qui est la plus intéressante et serait retenue dans la majorité des cas, de préférence même à une géométrie radiale. Des taux de conversion élevés peuvent être obtenus dans cette configuration où courant électrique et écoulement d'électrolyte ont des directions perpendiculaires. Ce cas a aussi été examiné mais par moins d'auteurs au moins pour ce qui concerne les lits fixes (23, 24) ; à ce jour les résultats n'ont pas donné lieu à des solutions analytiques pour les électrodes opérant au courant limite de diffusion c'est-à-dire dans des conditions d'investissement minimum pour assurer une productivité donnée.

IV.3. Conductibilités électriques des deux phases

Les électrodes dispersées sont assimilables à un système à deux phases :

- la phase continue (électrolyte) à laquelle on attribue une conductivité ionique γ qui dépend de la conductivité électrique vraie γ_0 de cet électrolyte et de la tortuosité des lignes de courant autour des éléments de la matrice. On peut atteindre γ expérimentalement si la matrice peut être simulée par une texture identique mais non-conductrice ; pour des électrodes granulaires γ est une fonction de γ_0 et de la porosité ε (25).

- la phase dispersée (matrice de l'électrode) a une conductivité électronique σ , inférieure à la conductivité σ_0 du matériau d'électrode et dépendante de sa texture (taille des grains, nombre de points de contact intergranulaires, etc...). Sauf peut-être pour des lits lâches de grains de graphite, σ peut en général être considéré comme très grand devant γ lorsqu'il s'agit de lits fixes (pas de résistance à la conduction dans la phase dispersée). Il n'en est plus de même pour les lits fluidisés ou pour les lits transportés pour lesquels σ est faible, probablement du même ordre de grandeur que γ , mais malheureusement inaccessible aussi bien par l'expérience que par le calcul.

Le concepteur d'électrodes dispersées aura intérêt à rechercher des matrices suffisamment conductrices ($\sigma \gg \gamma$) aussi nous limiterons-nous à examiner ce cas du point de vue de la modélisation. Cependant il faut savoir que l'influence de la conductivité σ peut être prise en compte, en général d'ailleurs sous la forme de la conductivité relative γ/σ des deux phases (26).

où Ω est l'aire de la section droite de l'électrode et I , l'intensité du courant traversant la cellule.

L'examen de cette dernière équation montre l'importance de la conductivité γ de l'électrolyte des pores (qui devra être aussi proche que possible de γ_0). Il faut attirer l'attention de l'utilisateur sur l'ordre de grandeur des dimensions de l'électrode qui devraient être compatibles avec une réalisation industrielle. Un exemple assez parlant, tiré de (15) concerne le dimensionnement d'une cellule de concentration de solutions diluées répondant à la géométrie de la figure 2a :

Données :	<ul style="list-style-type: none"> • concentration d'entrée $C_0 = 0,6$ g de Cu/l • concentration de sortie du lit cathodique $C_s = 0,001$ g de Cu/l • conductivité $\gamma_0 = 0,17$ mho/cm • porosité du lit fixe $\varepsilon = 0,3$ • surface spécifique d'électrode $A_s = 25$ cm²/cm³ • différence de potentiel $\Delta E = -0,2$ volt
Résultats du dimensionnement	<ul style="list-style-type: none"> $L = 6,1$ cm vitesse débitante : $u = 4,3 \cdot 10^{-3}$ cm/s

Dans cet exemple, le taux d'épuisement très élevé ($R = 0,998$) fait que la cellule est irréalizable (sauf au laboratoire) étant donné l'extrême petitesse de la vitesse débitante et donc l'énormité de la section qu'il faudrait prévoir pour traiter un débit raisonnable de solution.

Il est certain qu'une cellule du type de celle de la figure 1b conviendrait mieux. Comme nous l'avons dit précédemment, ce cas bidimensionnel n'a pas aujourd'hui de solutions analytiques, même approchées, mais on peut espérer que l'effort des chercheurs permettra prochainement d'y parvenir. Quoi qu'il en soit, il faudra ici aussi que l'épaisseur L (qu'il s'agira de déterminer par le calcul) soit suffisante pour justifier une technologie particulière de cellules.

V.2. Électrodes des figures 1a et 1b opérant en dessous du courant limite

Nous résumerons ci-dessous la méthode d'approche préconisée par l'auteur et présentée en détail par ailleurs (10). Cette méthode repose sur l'analogie entre réaction électrochimique au sein d'une électrode dispersée et réaction chimique hétérogène dans des lits de catalyseur. Elle admet l'écriture générale de l'équation cinétique sous la forme :

$$i = i_o \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \alpha^{1-n} \cdot \eta^n$$

où i_o est la densité de courant d'échange, n un exposant et α un coefficient dimensionnel. Cette équation peut être établie empiriquement dans un certain domaine de variation de la surtension η .

Cette analogie avec les réacteurs chimiques hétérogènes a permis d'introduire les notions suivantes :

- d'efficacité E_n de l'électrode, quantité qui représente la fraction de hauteur effectivement active de l'électrode
- de critère d'efficacité K_n de l'électrode, qui est un nombre adimensionnel tel que :

$$K_n = \left(\frac{n+1}{2} \cdot i_o \cdot \frac{zF}{RT} \cdot A_s \cdot \frac{L^2}{\gamma} \cdot \left\{ \frac{\alpha}{\eta(L)} \right\}^{1-n} \right)^{1/2}$$

Cette notion d'efficacité E_n est importante puisque le produit $E_n \cdot L$ désigne (voir figure 5) la profondeur de la zone électrochimiquement active ; au-delà de cette zone l'électrode se trouve à l'équilibre ($\eta = 0$) et les couches correspondantes sont inutiles.

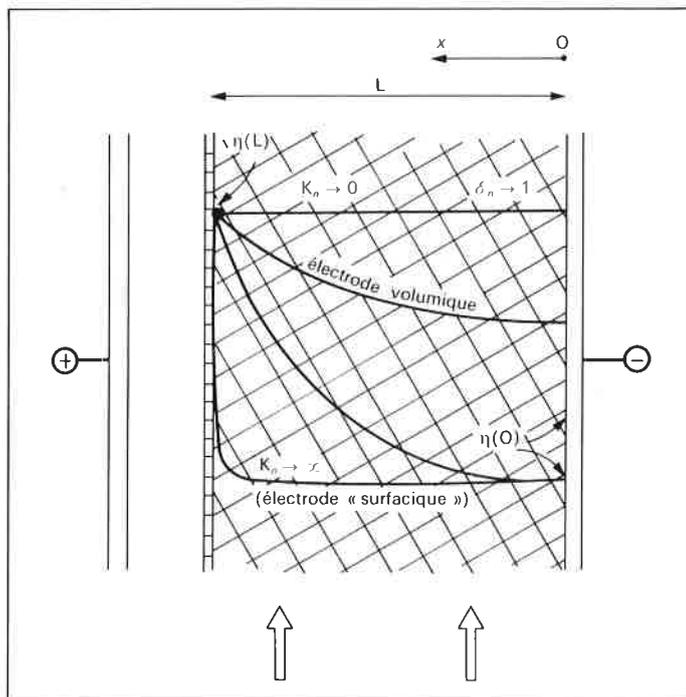


Figure 5. Signification de la notion d'efficacité de l'électrode.

On montre (10) que E_n et K_n sont approximativement liés par l'expression simple suivante :

$$E_n = \frac{th(K_n)}{K_n}$$

- lorsque $K_n \rightarrow 0$, $E_n \rightarrow 1$ (toute l'épaisseur L de l'électrode est active. C'est une électrode parfaitement tridimensionnelle)
- lorsque $K_n \rightarrow \infty$, $E_n \rightarrow 0$ (seule, la surface supérieure ou la frontière de l'électrode est active. Une matrice dispersée est inutile)
- lorsque $0 < K_n < \infty$ la réaction électrochimique se trouve limitée à une certaine hauteur.

On pourra trouver en (10) l'expression donnant la distribution $\eta(x)$, car elle peut être d'usage utile. Elle a été reproduite graphiquement sous forme réduite à la figure 6 où l'on peut remarquer l'évolution de la distribution avec K_n .

Il est clair que lors des considérations pratiques de choix d'une électrode dispersée, quelle que soit la texture de celle-ci, le critère K_n devra être aussi faible que possible afin que l'épaisseur de l'électrode soit suffisante pour envisager une réalisation. L'action sur K_n peut se faire :

- soit au niveau de γ_o (électrolyte le plus conducteur possible)
- soit au niveau de la texture de la matrice qui doit autoriser une bonne conductibilité γ dans les pores
- soit en choisissant des matrices de faible A_s , c'est-à-dire, afin de satisfaire en même temps la condition précédente, des matrices suffisamment poreuses.
- au travers de la densité de courant d'échange i_o .

On pourra trouver en (28) une autre méthode d'approche.

Il semble aujourd'hui que les électrodes granulaires auxquelles on s'est beaucoup intéressé jusqu'à maintenant :

- soit pour des raisons d'économie au niveau des applications (possibilité d'utiliser des lits fixes de grains de graphite)
- soit à cause de l'intérêt donné aux électrodes fluidisées
- soit enfin pour le laboratoire, à cause de la relative précision de la connaissance des surfaces spécifiques des lits de sphères doivent céder le pas à des électrodes de type grillages car celles-ci présentent sensiblement les mêmes surfaces spécifiques que les lits fixes de sphères mais avec une porosité beaucoup plus grande (80 à 90 % par opposition à 40 % pour les lits fixes). Toutefois la nature du matériau d'électrode sera souvent déterminante dans le choix de la texture de la matrice.

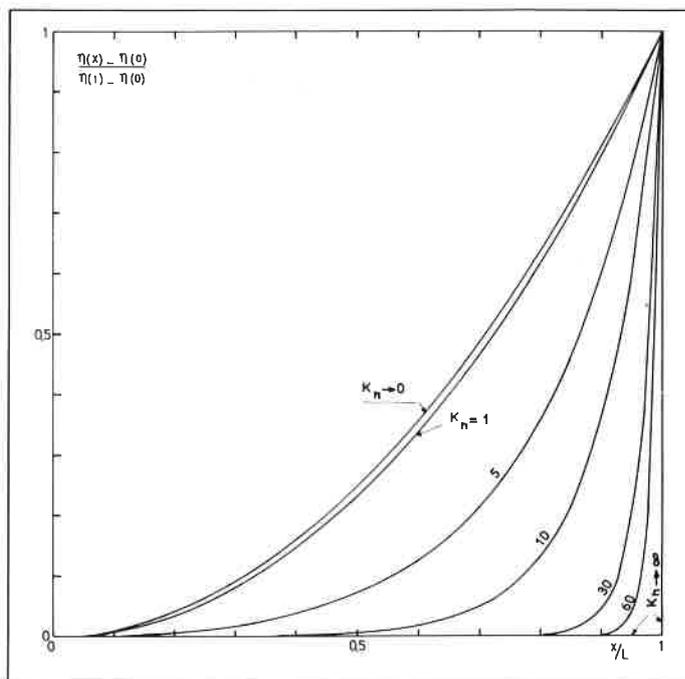


Figure 6. Évolution de la distribution réduite des surtensions d'électrode avec le critère d'efficacité K_n .

VI. Conclusion

Nous avons passé rapidement en revue le problème des électrodes dispersées avec écoulement forcé d'électrolyte auquel a été consacrée jusqu'à aujourd'hui une quantité assez importante de travaux. Ce problème semble être de nouveau à l'ordre du jour, notamment pour ce qui concerne les matrices fixes non consolidées (empilement de grillages en particulier) mais, à notre connaissance, il n'y aurait pas encore de nouvelles réalisations industrielles. Il faut reconnaître que, si ces électrodes ont des avantages évidents, leur mise en œuvre n'est pas simple : il faut d'abord (lorsqu'il s'agit de traiter un électrolyte

donné) 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 en électrode « volumique » c'est-à-dire une épaisseur active suffisamment importante. S'il n'en était pas ainsi l'utilisateur pourrait se contenter de cellules classiques à circulation rapide de l'électrolyte.

Bibliographie

- (1) H. Gorke, U.S. Patent, 1937, 2083648.
- (2) D. G. Braithwaite, J. S. D'Amico, P. L. Gross et W. Hanzel, Auslegeschrift 1221223 et aussi U.S. Patent 3007837.
- (3) C. L. Mantel, *Chem. Eng.*, 1967, **74**, 128.
- (4) H. Gerischer, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1963, **67**, 164.
- (5) J. Held et H. Gerischer, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1963, **67**, 921.
- (6) J. S. Newman et C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 1962, **109**, 1183.
- (7) J. Euler et W. Nonnenmacher, *Electrochimica Acta*, 1960, **2**, 268.
- (8) M. Fleischmann, F. Goodridge et J. R. Backhurst, British Patent, 1970, 1194181.
- (9) F. Cœuret, P. Le Goff et F. Vergnes, Brevet français, 1967, 1500269.
- (10) M. Paulin, D. Hutin et F. Cœuret, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 180.
- (11) D. Hutin et F. Cœuret, *Jal Applied Electrochem.*, 1977, **7**, 463.
- (12) F. Cœuret, *Informations Chimie*, 1978, **183**, 159.
- (13) R. G. Bautista, D. S. Flett et R. J. Ollerenshaw, Warren Spring Laboratory Report LR 244.
- (14) R. G. Bautista et D. S. Flett, Warren Spring Laboratory Report LR 226.
- (15) D. N. Bennion et J. Newman, *Jal Applied Electrochem.*, 1972, **2**, 113.
- (16) G. Kreysa, *Chem. Ing. Tech.*, 1978, **50** (5), 332.
- (17) R. E. Sioda, *Electrochimica Acta*, 1977, **22**, 439.
- (18) H. D. Steppke et R. Kammel, *Erzmetall*, 1973, **26** H.11, 533.
- (19) F. Goodridge, *Electrochimica Acta*, 1977, **22**, 929 et *Electrochimica Acta*, 1977, **22**, 1073.
- (20) F. Coodridge, C. J. H. King et A. R. Wright, *Electrochimica Acta*, 1977, **22**, 1087.
- (21) G. Van der Heiden, C. M. S. Raats et H. F. Boon, *Chemistry and Industry*, 1 July 1978, p. 465.
- (22) D. J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier, 1977.
- (23) F. Goodridge et B. M. Ismail, *Electrochemical Engineering Symposium*, Newcastle upon Tyne (30 mars-1^{er} avril 1971).
- (24) R. Alkire et P. K. Ng, *J. Electrochem. Soc.*, 1974, **121** (1), 95.
- (25) G. H. Neale et W. K. Nader, *A.I. Ch. E. Journal*, 1973; **19** (1), 112.
- (26) A. Gaunand et F. Cœuret, *Electrochimica Acta*, 1978, **23**, 1197.
- (27) A. Gaunand et F. Cœuret, *Electrochimica Acta*, 1977, **22**, 93.
- (28) G. Kreysa, *Electrochimica Acta*, 1978, **23**, 1351.