

## Transport de matière et transfert de charges dans les électrodes volumiques à lit fixe : dimensionnement \*

par G. Lacoste et H. Olive

*(Laboratoire de recherche et de développement en génie chimique, associé au C.N.R.S. L.A. 192, Institut du Génie Chimique, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex)*

*Les travaux effectués sur les électrodes volumiques ont montré qu'elles peuvent constituer, du fait de leurs grandes surfaces, un moyen de traitement d'effluents liquides industriels faiblement chargés en ions métalliques.*

*La réaction de réduction d'un ion sur des lits de particules fixes servant de cathode est liée à la valeur du potentiel d'électrode et, de ce fait, limitée à la plage de potentiel spécifique à cet ion. La distribution de ce potentiel au sein d'une électrode poreuse est une fonction de la géométrie de cette dernière et des conditions hydrodynamiques du flux de matière qui la traverse.*

*Les corrélations proposées, lors d'études portant sur le transfert de matière, ont permis d'établir des équations de dimensionnement faisant intervenir uniquement le nombre de Reynolds, le rendement du réacteur et un terme caractéristique de la solution à traiter.*

*Une équation générale de distribution de potentiel a été établie et la recherche d'un réacteur performant (débit et rendement élevés) conduit à proposer un diagramme général de dimensionnement.*

En électrolyse, deux surfaces conductrices, anode et cathode, sont portées à des potentiels différents et dissipent l'énergie dans un milieu conducteur qu'est la solution électrolytique. Le transfert de charges entre une de ces électrodes et la solution ne s'opère que si, localement, la différence de potentiel a une valeur spécifique liée à la réaction électrochimique envisagée. En ce qui concerne les électrodes planes, de nombreux travaux (1, 2, 3) ont établi les critères de similitude de distributions de potentiel dans les cellules électrochimiques lorsque précisément les conditions aux limites s'expriment individuellement sur chaque électrode par la donnée d'une courbe de polarisation locale. Les équations qui gouvernent le transport des espèces chimiques en solution d'une part, l'équation de Laplace associée à l'équation d'électroneutralité de la phase liquide d'autre part, permettent, après qu'aient été explicitées les conditions aux limites d'un tel système, de déterminer la répartition du potentiel et de concentration au sein de la solution (4).

Dans le domaine propre aux électrodes poreuses, telles que celles utilisées dans la construction d'électrodes dans les piles à combustibles ou celles mises en œuvre pour la récupération de métaux dans les milieux dilués (5, 6), il a été mis en évidence (5, 6, 7, 8, 9) l'importance fondamentale de la distribution du potentiel dans l'ensemble de l'électrode volumique.

Différents systèmes de mise en contact d'un liquide et d'un solide sont possibles : lit fixe (5, 6, 8), lit fluidisé (10, 11, 12), lit agité (13). Ce travail est relatif à des cathodes poreuses percolées (14) constituées d'un lit fixe de particules sphériques plus ou moins conductrices. Il a été particularisé dans le cas où la cinétique électrochimique est limitée par le transport de matière à la cathode, l'ensemble du lit travaillant alors au courant de diffusion limite.

\* Voir également *L'actualité chimique*, 1980, 1, 28 et 2, 25.

## Transport de matière (\*)

Considérons l'électrode volumique représentée schématiquement sur la figure 1.

La grille K amène le courant à l'électrode P qui est un lit poreux. L'électrolyte coule à travers cette électrode poreuse et remplit entièrement les espaces libres. La réaction électrochimique peut alors s'effectuer à l'interface du solide et de la solution à partir du moment où la différence de potentiel métal-solution a une valeur convenable explicitée par les données d'une courbe de polarisation reliant la densité locale de courant transférée à la surtension (cf. équation X).

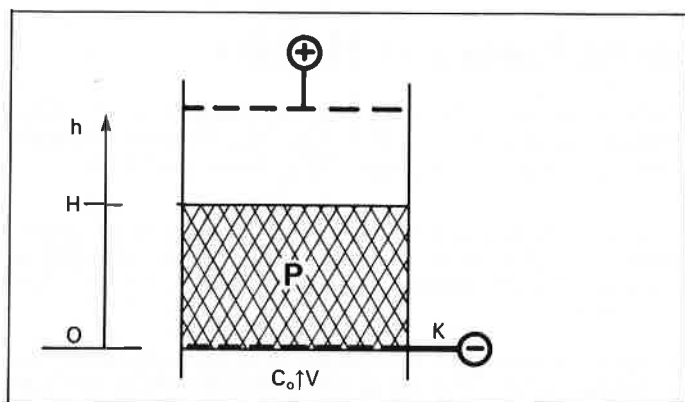


Figure 1. Schéma d'électrode.

L'équation générale de transport de matière dans un système électrochimique (4) où n'intervient que des énergies de nature électrique, chimique et hydrodynamique est établie en énonçant pour chaque espèce chimique du système un principe de conservation (15). Ce dernier peut s'exprimer au sein du volume cathodique total par la relation :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_i = 0 \quad (I)$$

où  $C_i$  représente la concentration de l'espèce  $i$  (en moles/m<sup>3</sup> de solution),  $\nabla \cdot \vec{N}_i$  est la variation de flux  $\vec{N}_i$  de cette espèce  $i$  dans le volume total occupé par l'électrode volumique.

A l'état stationnaire, comme il n'y a pas d'accumulation de charges dans ce volume, on peut écrire :

$$\left( \nabla \cdot \vec{N}_i \right)_{\text{dans le volume métallique}} = - \left( \nabla \cdot \vec{N}_i \right)_{\text{dans le volume solution}} = \pm r_i \quad (II)$$

où  $r_i$  peut s'identifier à un terme source (ou puits), représentant le nombre de moles de l'espèce électroactive  $i$  qui apparaissent (ou disparaissent) dans la phase solide (ou liquide) par unité de temps et unité de volume de la phase considérée.

## Transfert de charge

Le bilan de charges intéressant toutes les espèces chargées, et particulièrement l'espèce électroactive appliquée au volume total contenant l'électrode, permet d'écrire la relation II sous la forme

$$\text{div } \vec{J}_m = - \text{div } \vec{J}_s = n_i \cdot F \cdot r_i \cdot \varepsilon \quad (VIII)$$

On peut alors utiliser cette relation pour calculer les densités de courants  $J_m$  et  $J_s$  dans les phases solides (métal) et liquides (solution) à condition d'utiliser pour la solution une conductivité  $\sigma_s$  corrigée (18) pour tenir compte de la porosité ou de la tortuosité moyenne de la phase solide.

La densité de courant solution  $J_s$  est liée au potentiel « solution »  $\Phi_s$ ,

(\*) Consulter en annexe la nomenclature utilisée.

Soit plus précisément dans la phase solution :

$$\nabla \cdot \vec{N}_i = - r_i \quad (III)$$

Dans cette perspective, on utilise le volume cathodique total comme constitué de deux phases, l'une solide (la cathode), l'autre liquide (la solution), encastrées en quelque sorte l'une dans l'autre (16), le volume de la solution étant égal à  $\varepsilon$  fois le volume total ( $\varepsilon$  étant le degré de vide).

Il ressort de différents travaux (14) que nous avons réalisés dans le cadre de l'électrodéposition du cuivre, dans des conditions de courant de diffusion limite, que ce type de réaction peut être traité globalement comme une réaction d'ordre 1 en milieu hétérogène liquide-solide et que dans ces conditions :

$$r_i = \frac{k \cdot S_p \cdot C_i}{\varepsilon} \quad (IV)$$

avec  $k$  = coefficient de transfert de matière et  $S_p$  = surface spécifique.

Le transport de matière en solution peut se faire par migration, diffusion et convection (4). Dans le cas présent, pour l'espèce électroactive  $i$ , si l'on admet que la diffusion axiale est négligeable et que la migration est assurée par l'électrolyte support, la variation du flux de matière se réduit au seul terme de convection, ce qui permet d'écrire la relation III sous la forme :

$$\nabla \cdot \left( \frac{v}{\varepsilon} \cdot C \right) = - \frac{k \cdot C_i \cdot S_p}{\varepsilon} \quad (V)$$

avec  $\vec{v}$  = vitesse incidente de la solution.

Remarque : On développera immédiatement le cas où la vitesse de percolation est constante et unidirectionnelle (suivant la hauteur par exemple). La relation V permet alors de déterminer la concentration  $C_i$  de l'espèce  $i$  (en fonction de la hauteur) qui prend alors la forme classique :

$$C = C_0 \cdot e^{-\alpha \cdot h} \quad (VI)$$

avec  $C = C_0$  à l'entrée du réacteur et  $\alpha = \frac{S_p \cdot k}{v}$ .

Compte tenu de l'ensemble des hypothèses, cette technique peut être utilisée pour déterminer le coefficient de transfert de matière entre un liquide et un lit fixe de particules sphériques. Pour de faibles valeurs du nombre de Reynolds ( $0,1 < Re < 10$ ), la corrélation

$$Sh = 4,3 \cdot Re^{0,35} \cdot Sc^{0,25} \quad (VII)$$

a été établie et comparée à d'autres travaux (17).

par la loi d'Ohm, la relation VIII se met alors sous la forme :

$$- \sigma_s \cdot \Delta \Phi_s = - n_i \cdot F \cdot \varepsilon \cdot r_i$$

Il en est de même pour la densité de courant « métal »  $J_m$  liée au potentiel  $\Phi_m$  par la relation :

$$- \gamma \cdot \Delta \Phi_m = + n_i \cdot F \cdot \varepsilon \cdot r_i$$

avec  $\gamma$  = conductivité de la phase métallique.

Le potentiel d'électrode  $E$  vérifiant alors la relation générale :

$$\Delta E = - \left( \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma_s} \right) \cdot n_i \cdot F \cdot \varepsilon \cdot r_i \quad (IX)$$

**Remarque :** Dans les cas particuliers

- d'une électrode à champ axial (14),  $E = f(h)$
- d'une cathode constituée de billes de cuivre infiniment conductrice ( $\gamma \rightarrow \infty$ ), la tension d'électrode compte tenu de la relation IV s'exprime simplement par l'expression :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial h^2} = \frac{-k \cdot n_i \cdot F \cdot C_i \cdot S_p}{\sigma_s}$$

Cette relation associée aux conditions aux limites  $h = 0, \frac{\partial E}{\partial h} = 0$ ,

## Dimensionnement de l'électrode volumique

On vient de montrer que la valeur de la tension d'électrode est une fonction de paramètres géométriques ( $S_p, H$ ), de conditions hydrodynamiques ( $v$ ) et de caractéristiques physiques ( $\sigma_s$ ). Il est donc nécessaire de définir la plage de potentiel d'électrode ( $E_H - E_0$ ) qu'il est possible d'accepter sans que la spécificité de la réaction ne soit altérée. Cette valeur critère  $\Delta E$  est donnée pour un système électrochimique fixe, par la largeur du palier de diffusion calculée à partir de la courbe intensité potentiel effectuée sur une monocouche de billes de hauteur négligeable. L'opération appelée « dimensionnement » consiste à déterminer, pour des conditions expérimentales fixées, la hauteur du lit cathodique de façon à garantir à cette électrode sa spécificité et son efficacité.

L'introduction de la notion de rendement  $R$  défini par :

$$R = \frac{C_0 - C_H}{C_0} \quad (XI)$$

et des nombres adimensionnels (Sherwood, Reynolds, Schmidt) dans

$E = E_0, C = C_0$  permet le calcul de la tension d'électrode  $E(h)$  au niveau  $h$  à savoir :

$$E(h) = E_0 + \frac{n_i \cdot F \cdot C_0 \cdot v}{\alpha \cdot \sigma_s} [1 - \alpha \cdot h - e^{-\alpha \cdot h}] \quad (X)$$

Ainsi donc, la valeur de la tension d'électrode est en particulier fonction de la hauteur de lit poreux et, de ce fait, l'efficacité d'une électrode tridimensionnelle peut se trouver limitée si l'ensemble de son lit ne travaille pas dans des conditions de surtension bien définies.

l'expression X permet avec la relation VII de corrélérer l'ensemble de ces résultats et de proposer un système d'équations permettant la dimensionnement d'une telle électrode par la relation :

$$(E_H - E_0) \leq \Delta E \quad (XII)$$

c'est-à-dire :

$$Re^{1,65}(R + \ln(1 - R)) + \frac{K_1}{C_0} \leq 0 \quad (XIII)$$

avec

$$K_1 = \frac{15,5 \cdot \Delta E \cdot \sigma_s}{n_i \cdot F \cdot Sc^{0,75} v} \quad (XIV)$$

l'égalité est satisfaite pour un rendement optimal  $R_m$

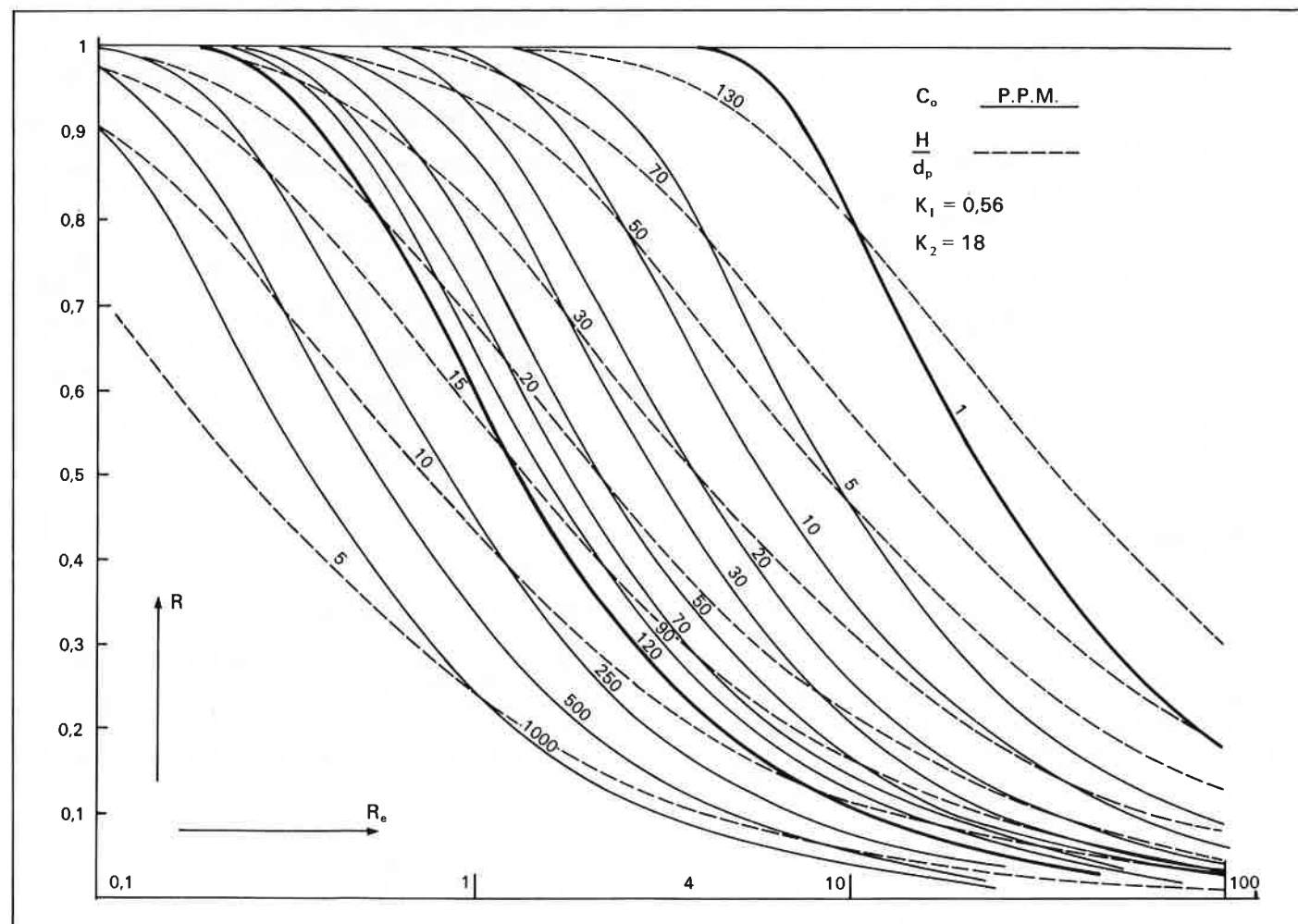


Figure 2. Diagramme de dimensionnement.

Le rapport de la hauteur maximale du lit poreux au diamètre  $d_p$  des particules sphériques utilisées, se détermine par la relation :

$$\frac{H}{d_p} = -K_2 \cdot \text{Re}^{0,65} \cdot \ln(1 - R_m) \quad (\text{XV})$$

avec  $K_2 = 0,065 \cdot \text{Sc}^{0,75}$ .

L'ensemble des relations XIII et XV ont été résolues sur ordinateur par une méthode itérative. Les variations du nombre de Reynolds en fonction du rendement paramétrés par la concentration d'entrée du réacteur, d'une part, et par le rapport  $H/d_p$ , d'autre part, ont été

## Conclusion

Les électrodes poreuses percolées sont susceptibles d'un avenir prometteur dans le traitement des solutions diluées en ions métalliques, ceci en raison même de leurs possibilités de fonctionner comme électrodes de volume.

Dans ce travail, il a été montré pour un réacteur à champ axial fonctionnant dans son ensemble en régime cinétique de diffusion qu'une telle électrode n'est efficace que si le critère  $\Delta E$  est satisfait.

Un diagramme liant les paramètres rendement-nombre de Reynolds et termes caractéristiques de la solution à traiter a été établi. Il a permis de déterminer les dimensions hauteur de lit et diamètre de

tracées (17) dans le cas particulier de la récupération de cuivre en milieu dilué ( $C_0 < 0,5 \text{ g/l}$ ) et en présence d'acide sulfurique 1 N.

Cette méthode a permis d'établir un diagramme d'emploi très général (Figure 2). Pour un système électrochimique donné ( $K_1$  et  $K_2$  sont fixés), l'utilisateur peut choisir, en fonction de la valeur de la concentration d'entrée  $C_0$ , la hauteur  $H$  du lit de particules de diamètre  $d_p$ , qu'il doit construire ainsi que le nombre de Reynolds qu'il doit avoir s'il veut atteindre le rendement  $R_m$  qu'il s'est fixé. L'utilisation de ce diagramme permet par sa généralité de dimensionner un réacteur élémentaire à champ axial fonctionnant dans son ensemble en régime de diffusion.

particules ainsi que la valeur du nombre de Reynolds qu'il faudra choisir pour atteindre la valeur de rendement espéré.

L'examen de ce diagramme met en évidence les limites de l'électrode à champ axial. On voit en effet que le traitement, avec un bon rendement, d'une solution circulant à débit important dans une électrode de section donnée exige l'emploi de particules de très faible diamètre et donc amènera rapidement un colmatage du lit. L'emploi de particules de diamètre plus important limite soit le débit, soit le rendement. Les performances de la cellule se trouvent donc affectées par des impératifs de fiabilité, et l'étude d'un réacteur électrochimique devra prendre en compte cette réalité.

## Annexe : nomenclature utilisée

$C_i$	concentration de l'espèce $i$	(moles . m <sup>-3</sup> )	R	rendement de l'électrode	
$C_0, C_H$	concentration d'entrée, de sortie	(moles . m <sup>-3</sup> )	Re	nombre de Reynolds = $\frac{v \cdot d_p}{\nu}$	
D	coefficient de diffusion	(m <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup> )	$r_i$	terme électroactif	(moles . m <sup>-3</sup> . s <sup>-1</sup> )
$d_p$	diamètre des particules	(m)	Sc	nombre de Schmidt = $\nu/D$	
E	tension d'électrode		Sh	nombre de Sherwood = $k \cdot d_p/D$	
F	nombre de Faraday = $\Phi_M - \Phi_S$	(V)	$S_p$	surface spécifique de l'électrode	(m <sup>-1</sup> )
$h$	hauteur d'électrode	(m)	$\Delta E$	différence des tensions d'électrode maximale et minimale : critère de sélectivité	(V)
H	hauteur totale d'électrode poreuse	(m)	$\varepsilon$	degré de vide	
$\vec{J}_m$	densité de courant circulant dans le métal	(A . m <sup>-2</sup> )	$\nu$	viscosité cinématique de la solution	(m <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup> )
$\vec{J}_s$	densité de courant circulant dans la solution	(A . m <sup>-2</sup> )	$\Phi_M, \Phi_S$	potentiel du métal, de la solution	(V)
$k$	coefficient de transfert de matière	(m . s <sup>-1</sup> )	$\sigma_s$	conductivité vraie de la solution	( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$n_i$	nombre de charges de l'ion électroactif		$\vec{v}$	vitesse incidente de la solution	(m <sup>3</sup> /s)
$N_i$	flux de matière de l'espèce $i$	(moles . m <sup>-2</sup> . s <sup>-1</sup> )			

## Bibliographie

- (1) N. Ibl, Distribution de courant dans les systèmes électrochimiques ; Technique de l'ingénieur ; D. 902 1/22.
- (2) R. Rousselot, Répartition de potentiel et de courant dans les électrolytes, 1959, Dunod.
- (3) J. Newman, Electrochemical systems, Prentice Hall, Inc., 1973.
- (4) B. Levich, Physico Chemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
- (5) F. Cœuret, *Electrochimica Acta*, 1976, **21**, 185 et 1976, **21**, 203.
- (6) R. de Levie, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, 1967, **6**, 389, Interscience, New York.
- (7) J. Newman, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, 1977, **11**.
- (8) R. E. Sioda, *Electrochimica Acta*, 1968, **13**, 375 ; 1968, **13**, 1559 ; 1970, **15**, 783 ; 1971, **16**, 1569 ; 1972, **17**, 399.
- (9) R. Alkire and Co, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, **120**, 1507 ; 1974, **121**, 95 ; 1975, **122**, 1594.
- (10) S. Germain and F. Goodridge, *Electrochimica Acta*, 1976, **21**, 545.
- (11) F. Goodridge, J. King and A. Wright, *Electrochimica Acta*, 1977, **22**, 347 ; 1977, **22**, 1087.
- (12) M. Fleischmann, F. Goodridge and J. King. Brit. Pat. Appl., 1974, 1 6765.
- (13) F. Goodridge and C. J. Vanci, *Electrochimica Acta*, 1977, **22**, 1073.
- (14) H. Olive and G. Lacoste, *Electrochimica Acta* (sous presse).
- (15) I. Prigogine, P. Mazur et R. Defray, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 116.
- (16) N. Guillou, *Annales de Physique*, 1963, **8**, 531.
- (17) H. Olive and G. Lacoste, *Electrochimica Acta*, 1979, **24**, 1109.
- (18) G. H. Neale and W. Nader, *A. I. Ch. E. Journal*, 1973, **19**, 112.