

Traitement anodique de suspensions de poudre de graphite sur des électrodes de métal déployé

M. M. LETORD-QUEMERE*, F. COEURET†, J. LEGRAND‡

CNRS-ENSCR, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes-Beaulieu, France

Reçu le 23 Avril 1986; révisé le 10 Novembre 1986

L'article présente une étude expérimentale de l'oxydation anodique de suspensions de particules de graphite dans un réacteur fermé agité puis dans un réacteur ouvert dont l'amenée de courant anodique est un empilement de grilles de métal déployé traversé par la suspension. L'influence de plusieurs paramètres est examinée.

This paper reports an experimental study of the anodic oxidation of suspensions of graphite particles in two types of cell, a closed stirred cell and a flow-through cell. In the latter case the anodic current feeder is a grid or a stack of grids of expanded metal; the suspension flows through this current feeder. The influence of various parameters is investigated.

1. Introduction

Depuis Coughlin et Farooque [1], plusieurs auteurs se sont intéressés à la dépolarisation anodique par le charbon [2-16], parfois improprement appelée 'électrogazéification du charbon'. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, cette dépolarisation par le charbon devait pouvoir, en principe, se traduire par une baisse de 1,23 à 0,21 V, donc notable, de la tension d'électrolyse réversible. Devant l'ordre de grandeur des densités de courant mises en oeuvre dans les électrolyseurs industriels à production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, il a été vite souligné que l'électrogazéification du charbon avait peu d'intérêt dans ce domaine. Le charbon a aussi été envisagé comme dépolarisant anodique dans la récupération électrolytique des métaux à partir des solutions diluées [17], probablement aussi sans grand succès.

Dans leurs premiers travaux [1-5], Coughlin *et al.* réalisent leurs expériences d'électrogazéification dans une cellule en verre à deux compartiments séparés par un fritté de verre, l'anode étant un panier de toile de platine immergée dans la suspension agitée magnétiquement; mais

il faut souligner la très mauvaise distribution primaire du courant dans cette cellule. Le même type de cellule est utilisé dans [6] mais cette fois avec contrôle du potentiel de l'anode.

Plus récemment, quelques études se sont consacrées à des systèmes à circulation forcée de l'électrolyte en réacteur ouvert. C'est ainsi que dans [7] l'anode (ou amenée de courant anodique) est un lit fixe de sphères de graphite percolé par la suspension de particules de charbon; il s'agit donc d'une anode granulaire à configuration axiale [19], mais appartenant à une cellule dans laquelle la distribution primaire du courant n'est pas particulièrement soignée. Dans [15] l'amenée de courant anodique est un empilement de petits cylindres de titane platiné, dans une cellule à configuration perpendiculaire [19].

La mise en oeuvre d'une amenée de courant anodique qui soit de type volumique (lit fixe) résulte de la constatation de l'importance du contact grain de charbon/anode [2] et donc de l'intérêt qu'il y aurait à maximiser le nombre de points de contact grain/amenée de courant anodique. Cette idée avait déjà été mise en oeuvre pour l'électrodissolution de métaux pulvérulents, l'amenée de courant à la suspen-

* Adresse actuelle: EDF - Direction des Etudes et Recherches, 93206 Saint-Denis, France.

† A qui la correspondance doit être adressée.

‡ Adresse actuelle: IUT Génie Chimique, BP 420, 44606 Saint-Nazaire, France.

sion de grains métalliques étant un empilement de rondelles de métal déployé de titane platiné [20]. Dans le cadre d'un ensemble de recherches sur le développement des utilisations des électrodes volumiques de grilles de métal déployé [16, 21, 22] la dépolarisation anodique par le charbon et le graphite a été examinée et ce texte a pour objet de présenter les résultats de cette étude qui, réalisée au moment de la parution de [7], était sur le point d'être exposée [16] au moment de la parution de [15].

2. Bilan global des résultats de la littérature

L'électrogazéification du charbon produit du CO_2 et un peu de CO [1] mais le taux d'oxydation diminue dans le temps, ce qui a été interprété par la formation progressive d'oxydes superficiels [3]. Okada *et al.* [6] observent que le charbon est oxydé en CO_2 avec un rendement en courant de 10 à 20%, soit de l'ordre de celui signalé par Dhooze *et al.* [8]; quant au carbone, le rendement d'oxydation atteint 80% [6]. L'augmentation de la concentration en charbon, comme celle de la température, a pour conséquence d'accroître le taux d'oxydation du charbon [4, 6]. Quant à l'influence de la taille des particules, Coughlin *et* Farooque [4] déduisent qu'elle est complexe mais qu'elle existe.

La différence entre charbon et graphite (ou carbone) est d'abord mise en évidence par Okada *et al.* [6] qui constate qu'à potentiel fixe, le courant diminue moins rapidement dans le temps avec le charbon qu'avec le carbone ou le graphite. Ces derniers matériaux ne contenant pas d'imputetés, la collision particules/anode contribue plus largement au courant de réaction que dans le cas du charbon pour lequel les contacts particules/anode sont peu efficaces. Le problème du contact particule/anode, souligné dans [2, 3], est d'ailleurs associé, dans le cas du charbon, au passage en solution d'imputetés dont la présence est responsable d'une grande partie du courant. Quant au carbone, pratiquement pur, il participerait presque essentiellement par son contact avec l'anode au courant de réaction.

Plusieurs auteurs se sont penchés sur le mécanisme de l'oxydation anodique du charbon [6, 8–14, 18] et il semble aujourd'hui admis,

malgré quelques apparentes contradictions, qu'elle se traduit par l'oxydation à l'anode de Fe^{2+} qui apparaît dans l'électrolyte comme résultat de l'oxydation chimique du charbon par Fe^{3+} contenu dans celui-ci.

Les expériences de Lalvani *et al.* [7] qui mettent en jeu la circulation d'une suspension au travers d'une structure granulaire, concernent essentiellement de la poudre de charbon naturel. La présence du fer comme impureté entraîne donc la mise en oeuvre d'un mécanisme catalytique et, la densité de courant étant faible, l'utilisation d'une amenée de courant tridimensionnelle découle de l'intérêt connu des électrodes volumiques pour traiter des solutions diluées. Cependant, comme l'ont souligné Morooka *et al.* [15], la majeure partie des études expérimentales qui ont conduit aux interprétations du mécanisme l'ont été dans de petites cellules utilisant des grillages de platine comme anode et mettant en jeu de faibles densités de courant, alors que les conditions opératoires et la configuration de la cellule ont sans doute leur influence dans les schémas réactionnels. Par ailleurs, la mauvaise distribution primaire du courant dans ces petites cellules est à souligner.

Morooka *et al.* [15], reconnaissant la faiblesse de l'utilisation de petites cellules, ont mené une étude expérimentale avec une anode volumique qui permet d'accroître les collisions grains/anode. Différents produits (charbon, lignite, charbon actif, graphite pur) ont été utilisés par ces auteurs qui postulent qu'il y a oxydation de Fe^{2+} dissous à partir du charbon et oxydation du charbon lui-même; quelques composés organiques solubles dans l'eau seraient dissous à partir du charbon et oxydés en CO_2 ou CO , lesquels ne participent pas à l'oxydation anodique. La réduction chimique de Fe^{3+} dans l'électrolyte serait importante et l'oxydation anodique des particules de charbon serait affectée par la collision entre l'électrode et les particules. D'après ce travail [15], la contribution de chaque réaction à la densité de courant dépendrait de la géométrie de l'électrode, des matériaux d'électrode et des conditions opératoires; ces facteurs seraient responsables des contradictions de la littérature. Par contre, Morooka *et al.* ne signalent pas l'existence d'une éventuelle distribution de potentiel dans leur électrode volumique.

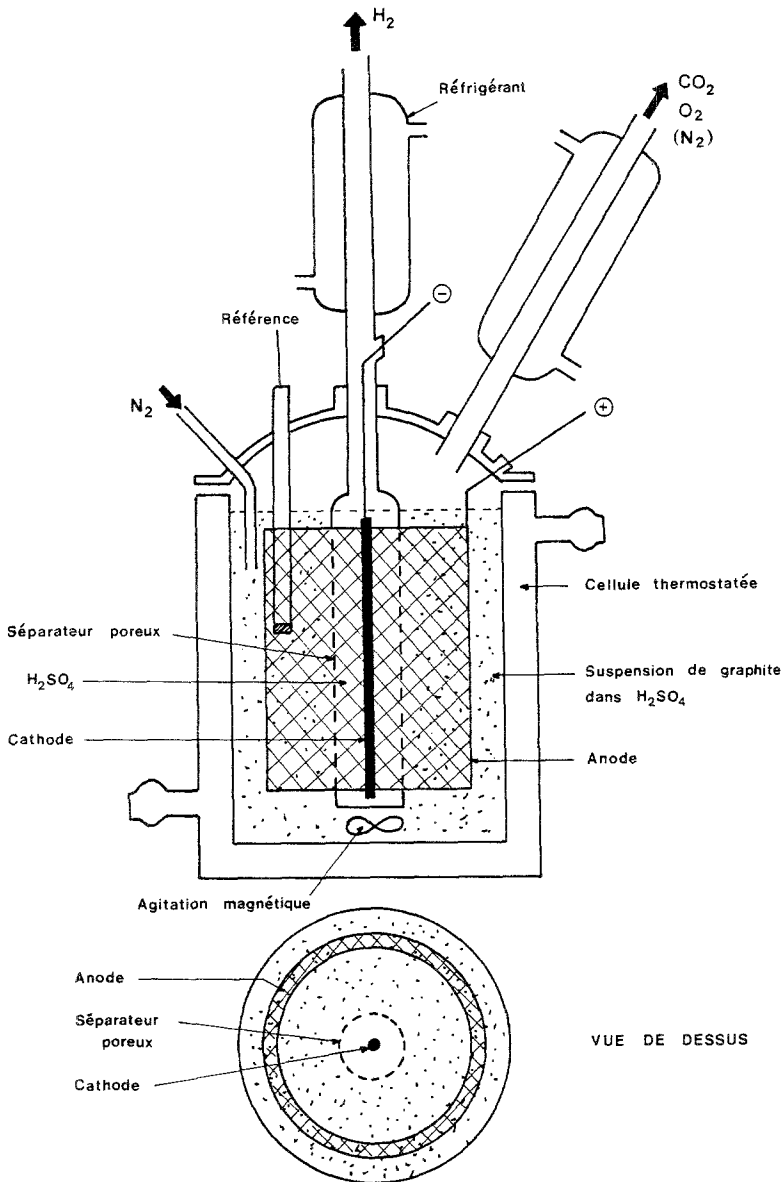


Fig. 1. Vue schématique du réacteur fermé.

Il faut indiquer le travail de Coughlin et Kreysa [18] qui traite, après un aperçu historique, de trois voies pour la conversion électrochimique du charbon.

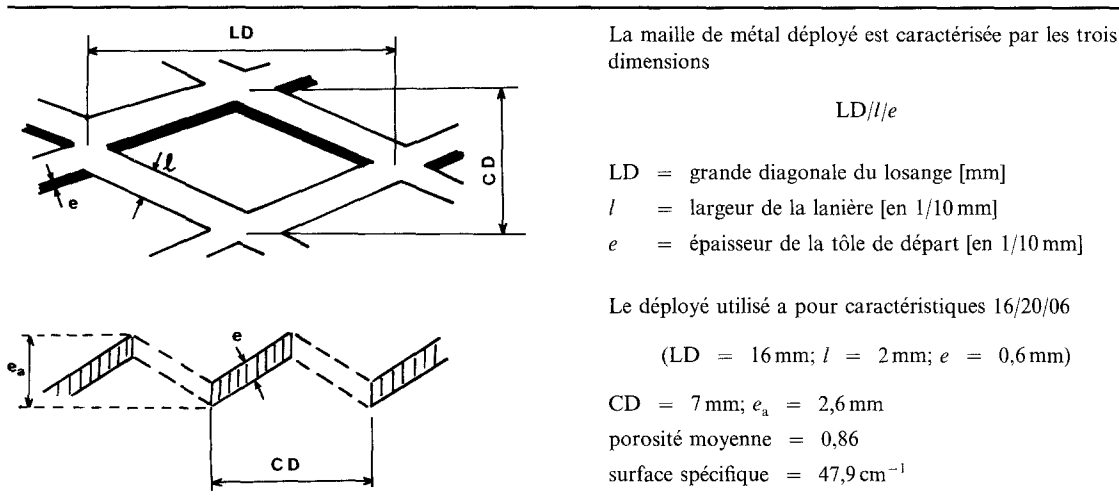
3. Etude en réacteur fermé

3.1. Méthode expérimentale

A la différence des cellules utilisées dans [1-6], celle que nous avons employée (Fig. 1) soigne l'uniformité de la distribution primaire du courant en utilisant une configuration cylindrique

coaxiale. Cette cellule est réalisée en verre, une double paroi permettant la thermostatisation. Compartiments anodique et cathodique sont séparés par un cylindre poreux en polyéthylène fritté (Vyon). La suspension est réalisée par agitation magnétique, la vitesse d'agitation étant maintenue constante. Deux réfrigérants condensent les vapeurs d'électrolyte qui s'échappent, dans les essais à température élevée. Un barbotage d'azote dans la solution permet d'en chasser les gaz produits; recueillis à la sortie des réfrigérants, ces gaz sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau 1. Caractéristiques du métal déployé



L'électrolyte des deux compartiments est 9 N H₂SO₄. L'anode est un cylindre de titane platiné (hauteur 7 cm, diamètre 7 cm, surface totale 260 cm²) réalisé à partir d'une feuille de titane déployé (le déployé utilisé a ses caractéristiques données au Tableau 1; la grande diagonale, LD, est disposée verticalement); le platinage est effectué, par peinture et cuisson au four. Le potentiel de l'anode est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. La cathode est un fil de titane platiné.

Quelques expériences ont été réalisées avec de la poudre de charbon (anthracite du Maroc)

mais la plupart d'entre-elles ont été menées avec les poudres de carbone (diamètre $d_p < 112 \mu\text{m}$) ou de graphite ($d_p \sim 250 \mu\text{m}$) provenant de la Sté Le Carbone Lorraine. Par ailleurs, une poudre de graphite ($d_p < 50 \mu\text{m}$), commercialisée par Alfa sous la référence 2N5, et du même type que celle employée par d'autres auteurs [6, 13], a été utilisée.

3.2. Résultats expérimentaux et discussion

La Fig. 2 donne des courbes intensité-potentiel E_a de l'anode, obtenues dans différentes condi-

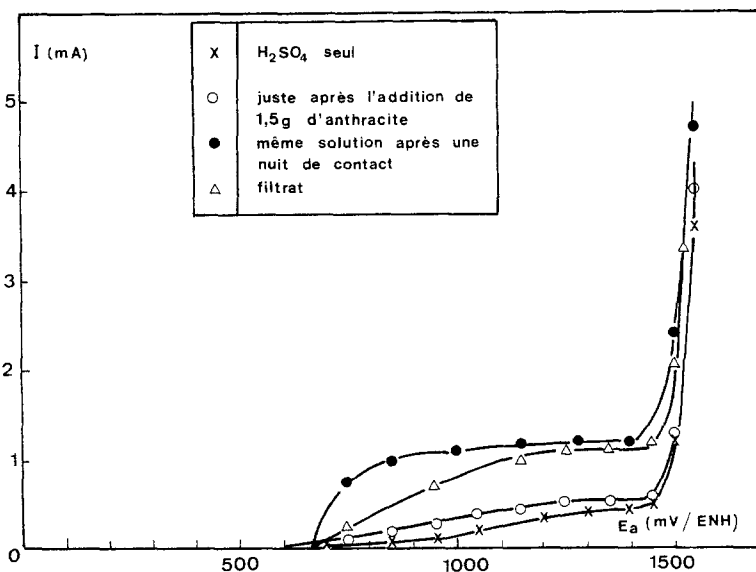
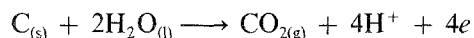


Fig. 2. Courbes expérimentales intensité-potentiel anodique. Influence de l'addition d'anthracite. $T = 30^\circ\text{C}$; 9 N H₂SO₄.

tions. Le polarogramme obtenu juste après l'addition de poudre de charbon à H_2SO_4 se superpose pratiquement à celui obtenu avec H_2SO_4 seul, ce qui démontre le manque de réactivité du charbon au contact grain/électrode (le contact électrique lui-même devant être très résistant). Après une nuit de mise en contact du charbon et de l'acide, la courbe intensité-potentiel est différente, mais celle obtenue ensuite sur l'électrolyte filtré est pratiquement la même, ce qui indique que le courant observé est dû à la dissolution chimique par l'acide d'un élément présent dans le charbon. Ces observations confirment donc les résultats obtenus par d'autres auteurs [6, 18] et qui ont attribué la réaction à la présence de fer. Cependant, la non-reproductibilité des résultats et l'impossibilité de distinguer vraiment entre la contribution de l'élément fer contenu dans le charbon et celle des contacts grains-électrode ont conduit à abandonner l'usage d'un produit naturel comme le charbon. Mises à part quelques expériences avec le charbon, nous nous sommes donc limités à des produits contenant peu ou très peu d'impuretés, de façon à considérer essentiellement les résultats dus aux contacts grains-électrode.

Suivant la réaction globale d'oxydation de C:



on doit observer un dégagement de CO_2 à l'anode. Dans des expériences avec la poudre de graphite Alfa, on a, après dégazage à l'azote, maintenu le potentiel anodique à $+0,7\text{V}/\text{ECS}$ durant 10 h. La quantité de CO_2 recueillie (2cm^3) ne rend compte que d'une très faible partie de la quantité d'électricité ayant traversé le système, mais elle est en accord avec le résultat ($0,8\text{cm}^3$ de CO_2 durant environ 6 h 30 min) d'un essai similaire réalisé par Okada *et al.* [6] sur le même produit commercial. La quantité d'électricité qui n'a pas servi à produire CO_2 est probablement utilisée à la formation d'acides organiques à la surface des particules; un traitement thermique (chauffage en étuve à 200°C durant 2 h) permet en effet, en éliminant les oxydes superficiels, de redonner une activité aux particules de graphite.

Les courbes de polarisation anodique données à la Fig. 3 s'apparentent à des courbes de polarisation anodique de métaux avec passivation suivie d'une redissolution active; ici, vers 500 à 600 mV, un pic de passivation du graphite

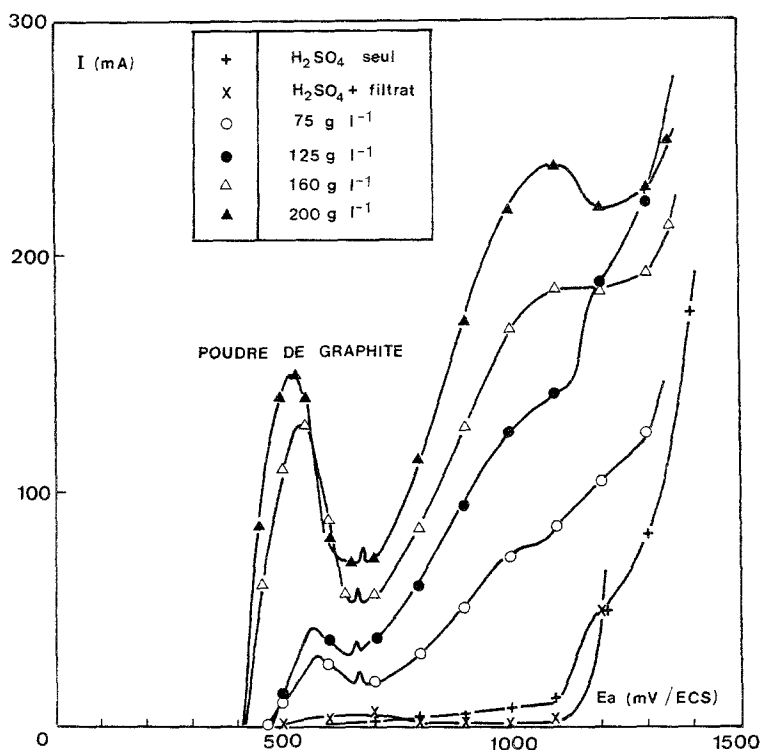


Fig. 3. Courbes expérimentales intensité-potentiel anodique. Influence de la concentration en graphite. $T = 30^\circ\text{C}$; $9\text{N H}_2\text{SO}_4$; 25 mV min^{-1} .

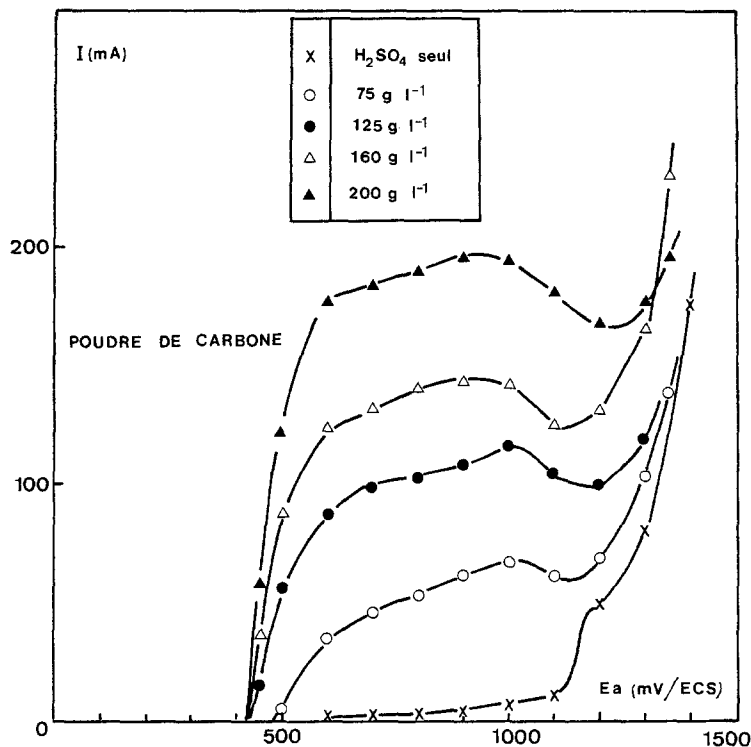


Fig. 4. Courbes expérimentales intensité-potential anodique. Influence de la concentration en carbone. $T = 30^{\circ}\text{C}$; 9 N H₂SO₄; 25 mV min⁻¹.

apparaît nettement tandis que le potentiel de réactivation se situe vers 700 mV. Par ailleurs, on peut constater sur cette Fig. 3 que lorsqu'il n'y a pas de solide en suspension dans la cellule, la courbe de polarisation se limite pratiquement à celle de l'amenée de courant anodique seule;

aucune réaction mesurable semble ici due à des composés passés en solution. Les courbes de polarisation obtenues en présence de poudre de graphite sont donc essentiellement dues aux contacts grains/électrode.

Pour la poudre de carbone (Fig. 4) il n'apparaît

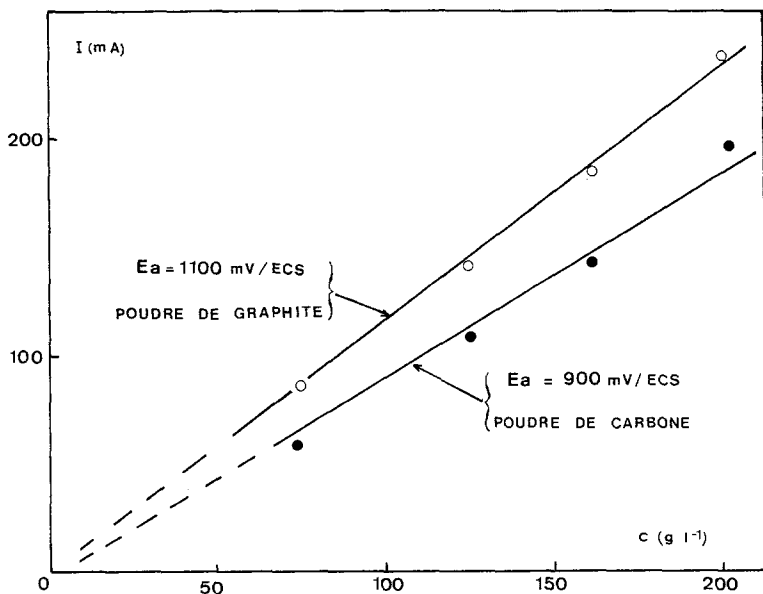


Fig. 5. Variations de l'intensité du courant, à potentiel donné en fonction de la concentration en poudre de graphite ou de carbone. $T = 30^{\circ}\text{C}$; 9 N H₂SO₄.

pas sur les courbes de pic pouvant caractériser une passivation. Au contraire, tout se passe comme si l'oxydation anodique du produit était en permanence active, avec une stabilisation du courant qui pourrait même caractériser une limitation à la diffusion du produit de réaction au contact grain/anode vers le sein de la solution.

Dans le cas des deux Figs 3 et 4 on peut définir un potentiel E_a (1100 mV pour la Fig. 3, 900 mV pour la Fig. 4) qui soit sensiblement caractéristique d'un domaine de potentiel où I est sensiblement constant. Pour ce potentiel, E_a , il y a proportionnalité entre l'intensité du courant d'électrolyse et la concentration du produit dans la cellule (Fig. 5). La vitesse d'agitation magnétique, donc la turbulence du milieu (et par suite le temps de contact moyen des grains avec l'anode) étant maintenue constante, cette proportionnalité signifie que le courant est essentiellement dû aux contacts grains-électrode, la contribution des grains des couches voisines devant être négligeable. Par ailleurs, les valeurs de I sont sensiblement les mêmes à concentration donnée, pour le graphite que pour le carbone; ceci pourrait traduire pour ces deux matériaux une similaire limitation diffusionnelle des produits de réaction vers le sein de la solution, sans que ces produits, une fois solubilisés, soient de nouveau réactifs à l'anode.

Il est intéressant de noter, sur les Figs 3 et 4, l'effet dépolarisant des matériaux utilisés: à une intensité donnée, le potentiel de l'anode peut être nettement plus faible—jusqu'à 1 V de différence—que celui qui serait observé sans suspension de graphite ou de carbone.

La réaction des grains à leur contact avec l'anode amène à rechercher le maximum de surface spécifique d'amenée de courant et donc à envisager l'utilisation d'une amenée de courant tridimensionnelle (anode volumique).

4. Etude en réacteur ouvert

4.1. Méthode expérimentale

4.1.1. Cellule et électrodes. L'anode est de type volumique et est réalisée par empilement de grilles de métal déployé. Les électrodes volumiques ainsi réalisées par empilement de métal déployé

ont été étudiées sur des systèmes monophasiques [21] ou biphasiques (gaz-liquide) [22]. Chaque grille de métal déployé est ici en titane platiné, de maille dite normale (forme losange) et non-aplatie, telle que représentée au Tableau 1. La maille est commercialement caractérisée par Le Métal Déployé par les trois dimensions $LD/l/e$ mais, comme indiqué au Tableau 1, la maille possède d'autres dimensions caractéristiques (petite diagonale CD, épaisseur apparente e_a). De manière à provoquer le maximum de turbulence de l'électrolyte, la petite diagonale CD est disposée parallèlement à l'écoulement général de l'électrolyte, en accord avec les résultats obtenus dans [21]. Par ailleurs, comme dans [21, 22], l'empilement des grilles de métal déployé (empilement ordonné seulement, définissant ainsi des pores droits dans la direction générale du courant électrique) est traversé par la suspension circulant dans la direction perpendiculaire à la direction générale du courant électrique (Fig. 6).

Seul un déployé de maille 16/20/06 a été utilisé; ses caractéristiques sont données au Tableau 1. Les électrodes sont des grilles rectangulaires (7×14 cm); la cathode est une grille de métal déployé en acier inoxydable.

La cellule elle-même, réalisée en PVC, est à deux compartiments séparés par une plaque de polyéthylène fritté servant de support mécanique à une membrane cationique. L'ensemble hydraulique comprend deux circuits indépendants, chacun d'entre-eux possédant pompe, réservoir et régulation thermique; le débit de la suspension dans le compartiment anodique est contrôlé par pesée. La poudre de graphite est mise en suspension dans H_2SO_4 dans le réservoir et est transportée hydrauliquement à travers le compartiment anodique; le circuit cathodique contient seulement de l'acide sulfurique. Le potentiel de l'anode est fixé près du séparateur et à la partie haute (voir Fig. 6) à l'aide d'un tube cathéter faisant office de capillaire de Luggin; il est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. L'anode peut comporter jusqu'à quatre grilles, chacune d'entre-elles ayant ses deux amenées de courant (une à la base, l'autre au sommet) connectées aux autres à l'extérieur de la cellule.

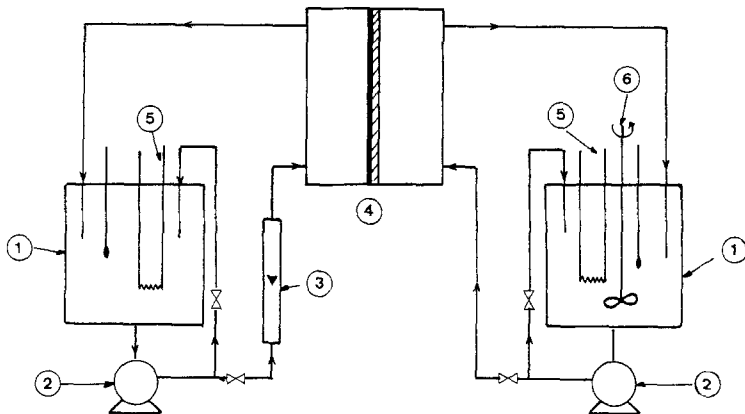
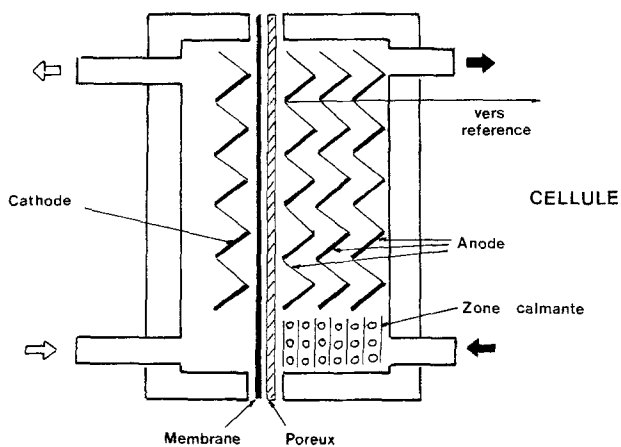


Fig. 6. Cellule et circuit hydraulique. 1, Réservoir de stockage; 2, pompe; 3, rotamètre; 4, cellule électrochimique; 5, système de chauffage; 6, agitateur à hélice.

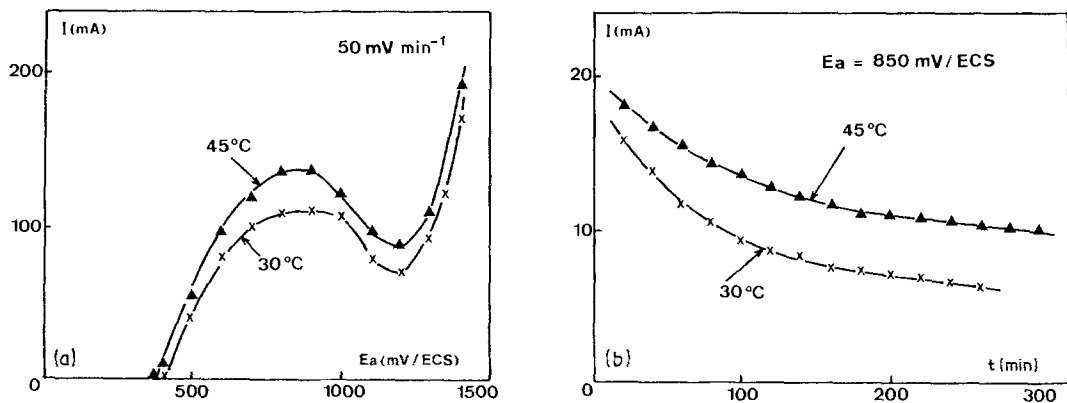


Fig. 7. Oxydation anodique de la poudre de graphite Alpha en réacteur ouvert. Cas d'une seule grille comme anode; 16/20/06; $c = 50 \text{ gl}^{-1}$; $Q_v = 30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. (a) Courbes intensité-potential pour deux températures; (b) courbes intensité-temps à potentiel imposé.

4.1.2. *Conditions expérimentales.* Toutes les expériences ont lieu avec de la poudre de graphite Alfa 2N5 et la température est de 30°C dans la plupart des cas. L'acide utilisé ici est 2 N H₂SO₄ (des expériences préliminaires avaient montré que la concentration de l'acide était sans influence). Les courbes intensité-potential sont toutes obtenues avec une vitesse de balayage de 50 mV min⁻¹. Les paramètres expérimentaux sont: la température, le débit, la concentration en graphite et le nombre de grilles de l'empilement.

4.2. Résultats et discussion

Les courbes $I = f(E_a)$ données à la Fig. 7a présentent un pic de passivation comme pour les expériences en réacteur fermé sur de la poudre de graphite (Fig. 3), mais la réactivation qui le suit se superpose sensiblement à l'apparition du dégagement d'oxygène. Les potentiels de passivation et de réactivation visibles à la Fig. 7a sont différents de ceux de la Fig. 3, bien que les résultats de la Fig. 7a correspondent aussi à une seule grille. On peut voir également à la Fig. 7b, qui reproduit des résultats obtenus à potentiel anodique constant, que l'intensité du courant — assez grande juste après l'addition de poudre de graphite — diminue rapidement dans le temps, sans doute en raison de la formation d'oxydes

superficiels entraînant une perte progressive d'activité des grains de graphite. Par ailleurs, la Fig. 7 montre de manière claire qu'une augmentation de la température entraîne un accroissement du courant, ce qui est en accord avec [4, 6].

4.2.1. *Influence de débit de suspension.* La Fig. 8 montre la courbe $I = f(t)$ pour deux débits de suspension, E_a étant choisi comme correspondant au maximum des courbes $I = f(E_a)$ de la Fig. 7a. Le doublement de Q_v conduit à un courant qui est plus grand durant un certain intervalle de temps après l'addition de la poudre au système; ceci est dû à l'accroissement concomitant du nombre de chocs particule-électrode par unité de temps, ces chocs étant par ailleurs de plus courte durée que pour un débit plus faible, tout en étant probablement plus énergiques (du fait que la conduction électronique aux points de contact du graphite avec une autre surface dépend de la force de pression exercée en ce contact, l'accroissement de Q_v doit améliorer cette conduction). Le croisement des courbes au bout d'un certain temps est sans doute imputable aux oxydes superficiels.

4.2.2. *Influence de la concentration en graphite.* La Fig. 9a montre l'influence de la concentration en graphite sur les courbes $I = f(E_a)$ et la

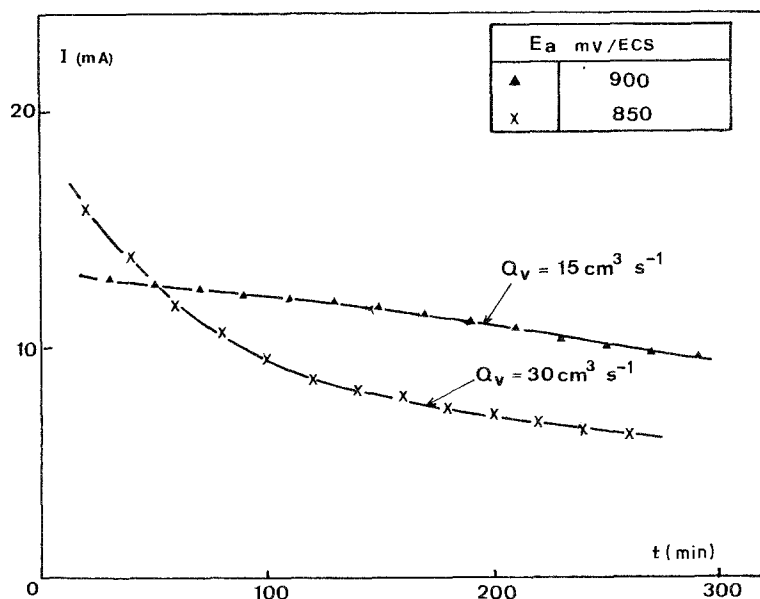


Fig. 8. Oxydation anodique de la poudre de graphite Alpha en réacteur ouvert (1 grille); 16/20/06. Influence du débit de suspension; $c = 50 \text{ g l}^{-1}$; $T = 30^\circ \text{C}$; (▲) $15 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; (x) $30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

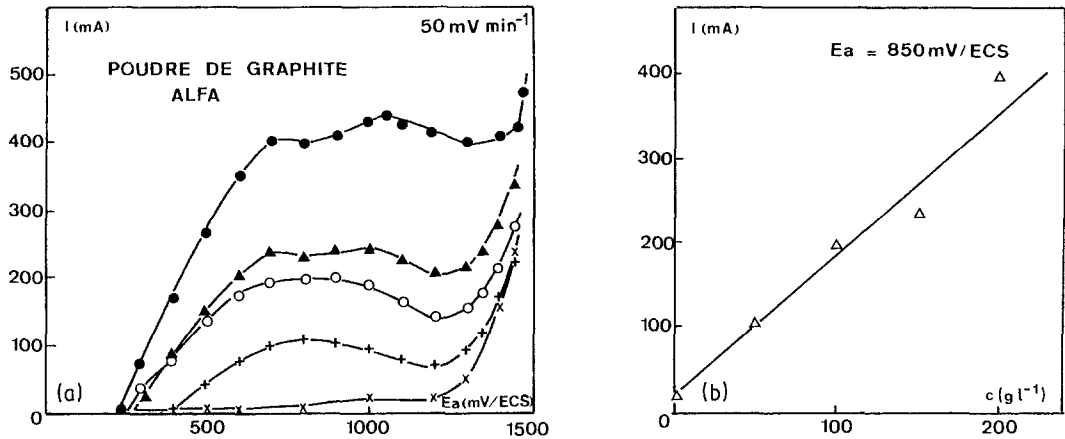


Fig. 9. Oxydation anodique de la poudre de graphite Alpha en réacteur ouvert (1 grille); 16/20/06. Influence de la concentration en poudre; $T = 30^{\circ}\text{C}$; $Q_v = 30\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. (a) courbes intensité-potential: (\times) H_2SO_4 seul; (+) 50 g l^{-1} ; (O) 100 g l^{-1} ; (\blacktriangle) 150 g l^{-1} ; (\bullet) 200 g l^{-1} . (b) variations de I avec la concentration.

Fig. 9b la montre à potentiel E_a constant. La proportionnalité observée sur cette dernière figure s'accorde avec ce qui a été obtenu dans les expériences en réacteur agité (Fig. 5). D'autre part, on remarque à la Fig. 9a que la distinction entre pic de passivation et réactivation s'estompe lorsque la concentration en graphite devient suffisamment grande, contrairement à ce qui se produisait en réacteur fermé (Fig. 3). La Fig. 9a montre aussi que l'effet dépolarisant de la poudre de graphite Alfa au niveau d'une seule grille atteint sensiblement 1 V pour la concentration maximale; cette baisse de l'ordre de 1 V est en accord avec la baisse de tension thermodynamiquement calculable.

4.2.3. *Influence de l'empilement de grilles.* Dans le cas d'une grille unique dans l'épaisseur du compartiment anodique, la position de cette grille par rapport au séparateur a peu d'influence sur les résultats, confirmant ainsi que ce sont les chocs contre l'électrode qui sont déterminants. Quant à l'ouverture de la maille de la grille, son influence n'a pas été recherchée, bien que l'hydrodynamique au sein d'une électrode volumique de métal déployé soit associée à la dimension de la maille.

La Fig. 10 montre l'influence du nombre de grilles sur la courbe $I = f(E_a)$. A E_a fixé, l'augmentation du nombre de grilles, et donc de la surface d'électrode, entraîne un accroissement

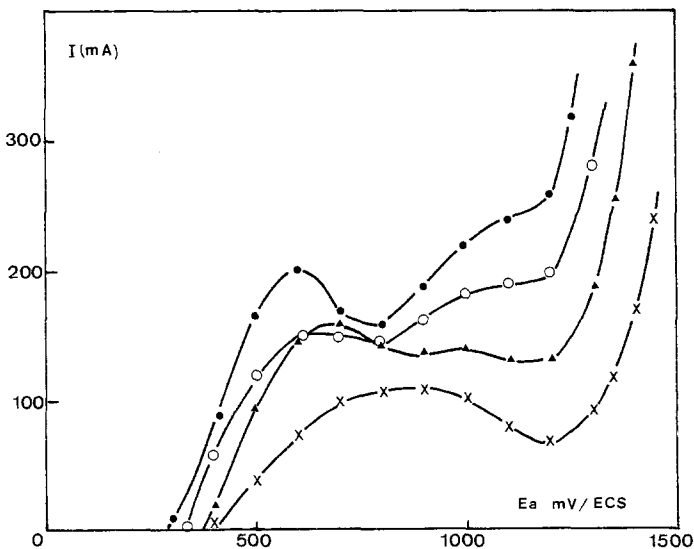


Fig. 10. Oxydation anodique de la poudre de graphite Alpha en réacteur ouvert, 16/20/06. $T = 30^{\circ}\text{C}$; $c = 50\text{ g l}^{-1}$; $Q_v = 29\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$; 50 mV min^{-1} . Influence du nombre de grilles. (\times) 1 grille; (\blacktriangle) 2 grilles; (O) 3 grilles; (\bullet) 4 grilles.

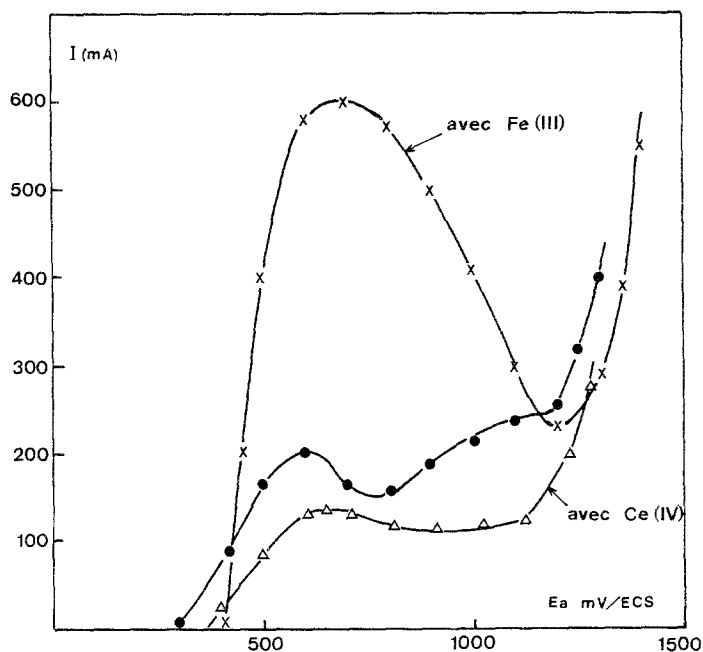
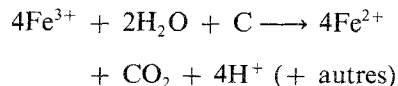


Fig. 11. Oxydation anodique de la poudre de graphite Alpha en réacteur ouvert (anode de quatre grilles), 16/20/06. $T = 20^\circ \text{C}$; $c = 50 \text{ gl}^{-1}$; $Q_v = 30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; 50 mV min^{-1} . Influence de l'addition de Fe(III) ou de Ce(IV). (●) Sans Fe(III) ou Ce(IV); (x) 3 mmol l^{-1} Fe(III); (Δ) 3 mmol l^{-1} Ce(IV).

de I , comme conséquence évidente de l'accroissement de la probabilité de chocs particules-électrode. Cependant, il n'y a pas proportionnalité entre I et le nombre de grilles et, comme on peut le voir (Fig. 10) les courbes se décalent progressivement au fur et à mesure que le nombre de grilles augmente. Ceci est certainement dû à la nature volumique de l'amenée de courant; comme il a en effet été montré en [21] sur un système monophasique à concentration constante, lorsque la réaction qui a lieu n'est pas limitée en tout point de l'électrode par la diffusion, la distribution du courant moyen sur les grilles successives est à l'image de la distribution du potentiel dans l'épaisseur de l'électrode.

Morooka *et al.* [15] ont utilisé une anode volumique constituée d'un lit fixe de faible épaisseur (au maximum deux couches de pastilles cylindriques de titane platiné) mais dont le potentiel n'est pas contrôlé, la cellule d'électrolyse fonctionnant à tension aux bornes imposée. Les matériaux testés dans les expériences sont presque exclusivement des produits naturels (lognite, charbon), de telle sorte que la comparaison avec le présent travail est difficile. Le travail [15] cherche surtout à montrer l'effet dépolarisant global de l'oxydation anodique des composés carbonés, mais n'examine pas l'influence de l'épaisseur de l'électrode.

4.2.4. *Influence de l'addition de fer (III) ou de cérium (IV)*. Comme le montre la Fig. 11 sur le cas d'une électrode constituée de quatre grilles, l'addition de Ce^{4+} à la solution ne modifie pas l'intensité du courant, tandis que l'addition de Fe^{3+} à l'électrolyte entraîne une augmentation importante de I . Dans ce cas, le courant présente une valeur maximale vers $E_a = 700 \text{ mV}$ puis décroît pour rejoindre la courbe tracée avec le graphite seul. D'après Dhooge et Su-Moon Park [13], Fe^{3+} oxyderait thermochimiquement C suivant la réaction:



qui conduirait à CO_2 et à d'autres produits, mais aussi à Fe^{2+} qui serait réoxydé en Fe^{3+} à l'anode. Quant à Ce^{4+} il ne participe pas à l'oxydation de C.

Il faut signaler que l'expérience montre [16] que l'évolution de la courbe $I = f(t)$ à potentiel E_a donné est la même avec ou sans fer en solution, ce qui signifie que la présence de fer n'empêche pas I de diminuer rapidement dans le temps. Ceci semblerait a priori en désaccord avec le mécanisme indirect proposé pour l'oxydation anodique du charbon; mais, comme le

suggèrent Dhooge et Su Moon Park [13], il est probable que le mécanisme soit différent pour le charbon et pour le graphite.

5. Conclusion

Les résultats en cellule fermée agitée, avec distribution primaire uniforme du courant, ont confirmé la différence de comportement entre le charbon (mécanisme catalytique utilisant le fer présent comme impureté dans le charbon) et le graphite ou le carbone (mécanisme dû au contact particule-électrode). L'étude en réacteur ouvert, avec amenée de courant volumique, de la dépolarisation anodique par le graphite, a permis de s'affranchir du problème de la reproductibilité des résultats des expériences menées dans le cas de l'utilisation d'un produit naturel comme le charbon (présence plus ou moins importante de fer). Indépendamment de la faible réactivité du graphite, on montre le caractère positif de l'utilisation d'une amenée de courant tridimensionnelle.

References

- [1] R. W. Coughlin et M. Farooque, *Nature* **279** (1979) 301.
- [2] *Idem*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **19** (1980) 211.
- [3] M. Farooque et R. W. Coughlin, *Fuel* **58** (1979) 705
- [4] R. W. Coughlin et M. Farooque, *J. Appl. Electrochem* **10** (1980) 729.
- [5] R. W. Coughlin et M. Farooque *Idem*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **21** (1982) 559.
- [6] G. Okada, V. Guruswamy et J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 2097.
- [7] S. Lalvani, M. Pata et R. W. Coughlin, *Fuel* **62**(1983) 427.
- [8] P. M. Dhooge, D. E. Stilwell et Su-Moon Park, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1719.
- [9] F. Rallo, ISE Meeting, Venice, Abstract A 15, 183 (1980).
- [10] K. E. Anthony et H. G. Linge, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2217.
- [11] N. Taylor, C. Gibbson, K. D. Bartle et D. G. Mills, Proceedings of the International Conference on Coal Science, Düsseldorf, Paper B-15, 278 (1981).
- [12] R. P. Baldwin, K. F. Jones, J. T. Joseph et J. L. Wong, *Fuel* **60** (1981) 739.
- [13] P. M. Dhooge et Su-Moon Park, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1029.
- [14] *Idem*, *ibid.* **130** (1983) 1539.
- [15] S. Morooka, A. Murakami, K. Kusakabe, Y. Kato et K. Kusunoki, *Fuel* **63** (1984) 947.
- [16] M. M. Quemere, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Rennes, France, 31 Octobre 1984.
- [17] M. Farooque et R. W. Coughlin, *Nature* **280** (1979) 666.
- [18] R. W. Coughlin et G. Kreysa, *Chem. Ing. Technol.* **55** (1983) 8.
- [19] F. Coeuret et A. Storck, 'Eléments de Génie Electrochimique', Tec. Doc. Lavoisier, Paris (1984).
- [20] G. Colin, Diplôme d'Etudes Approfondies de Mécanique des Fluides, Poitiers, France (1978)
- [21] F. Leroux et F. Coeuret, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 159, 167.
- [22] C. Elsner et F. Coeuret, *J. Appl. Electrochem.* **15** (1985) 567.