

# Influence de la pulsation liquide sur le comportement d'un réacteur électrochimique constitué par un lit de particules conductrices. I. Transfert de matière

A. RATEL

*Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabes, 6029 Gabes, Tunisia*

P. DUVERNEUIL, G. LACOSTE

*Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Génie Chimique, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex, France*

Received 27 January 1987; revised 12 October 1987

Le dépôt métallique sur un support granulaire à partir de solutions faiblement concentrées est particulièrement intéressant avec des conditions hydrodynamiques pulsées, conditions obtenues en superposant une pulsation liquide sinusoïdale ( $a\omega \sin \omega t$ ) à l'écoulement permanent ( $v_0$ ). La vitesse instantanée est alors définie par:

$$v = v_0 + a\omega \sin \omega t$$

Dans ce cas, le transfert de matière croît lorsque l'amplitude  $a$  et le fréquence  $f$  de la pulsation augmentent. Une corrélation sur le coefficient de transfert permettant de quantifier cette augmentation a été établie suivant le régime d'écoulement:

– sans inversion de vitesse ( $\alpha \ll 1$ ) avec:

$$k_p = Av^{0.33}$$

où le fonctionnement du réacteur est correctement décrit par un modèle mettant en oeuvre un écoulement piston;

– avec inversion de vitesse ( $\alpha \gg 1$ ) avec:

$$k_p = B[1 + 0,009(\alpha Re_p)^{0.70}]$$

où  $\alpha$  et  $Re_p$  sont deux nombres adimensionnels permettant de caractériser l'écoulement en régime pulsé:

$$\alpha = a\omega/v_0$$

$$Re_p = d_p(\omega\rho/\mu)^{0.5}$$

From dilute solutions, metallic deposit on a granular support is particularly interesting under pulsed flow. These hydrodynamic conditions are obtained when a sinusoidal flow ( $a\omega \sin \omega t$ ) is added to the permanent flow ( $v_0$ ). Then the instantaneous velocity is given by:

$$v = v_0 + a\omega \sin \omega t$$

In this case, mass transfer increases with amplitude  $a$  and frequency  $f$  of the pulsation. To quantify this increase, a correlation of mass transfer coefficient is established for two conditions:

– without a period of negative velocity ( $\alpha \ll 1$ ):

$$k_p = Av^{0.33}$$

where the behavior of the reactor is suitable characterized by a plug flow reactor;

– with a period of negative velocity ( $\alpha \gg 1$ ):

$$k_p = B[1 + 0.009(\alpha Re_p)^{0.70}]$$

where  $\alpha$  and  $Re_p$  are two adimensional numbers allowing the characterization of pulsed flow, defined as:

$$\alpha = a\omega/v_0$$

$$Re_p = d_p(\omega\rho/\mu)^{0.5}$$

**Nomenclature**

$A, B$	constantes adimensionnelles
$a$	amplitude de pulsation (m)
$C$	concentration du réactif ( $\text{mol m}^{-3}$ )
$C_e$	concentration du réactif à l'entrée du lit ( $\text{mol m}^{-3}$ )
$C_0$	concentration du réactif à l'entrée de la colonne ( $\text{mol m}^{-3}$ )
$D$	coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$D_{ax}$	coefficient de dispersion axiale ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$d_p$	diamètre de particule (m)
$E$	tension d'électrode (V)
$E^\circ$	tension minimale d'électrode (V)
$E^*$	tension maximale d'électrode (V)
$F$	nombre de Faraday = 96 500 ( $\text{C mol}^{-1}$ )
$f$	fréquence de pulsation ( $\text{s}^{-1}$ )
$H$	hauteur du lit (m)
$I_0$	intensité totale sans pulsation (A)
$I_p$	intensité totale moyenne avec pulsation (A)
$I_p(t)$	intensité totale instantanée avec pulsation (A)
$k_0$	coefficient de transfert sans pulsation ( $\text{m s}^{-1}$ )
$k_p$	coefficient moyen de transfert ( $\text{m s}^{-1}$ )
$n$	nombre d'électrons mis en jeu
$q$	charge électrique (C)
$S_e$	surface d'électrode ( $\text{m}^2$ )
$S_p$	surface spécifique de la matrice solide ( $\text{m}^{-1}$ )

$T$	période (s)
$t$	temps (s)
$U$	mobilité ( $\text{mol m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{C}^{-1}$ )
$V$	volume du réacteur ( $\text{m}^3$ )
$v$	vitesse débitante instantanée ( $\text{m s}^{-1}$ )
$v_0$	vitesse débitante permanente ( $\text{m s}^{-1}$ )
$x$	cote (m)

*Lettres grecques*

$\alpha$	intensité relative de pulsation
$\beta$	constante adimensionnelle
$\beta'$	constante adimensionnelle
$\varepsilon$	degré de vide
$\phi$	potentiel électrique (V)
$\mu$	viscosité (PI)
$\rho$	masse volumique du liquide ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\sigma_0$	conductivité ( $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )
$\omega$	pulsation ( $\text{rd s}^{-1}$ )

*Nombres sans dimension*

$Pe_{ax}$	nombre de Peclet axial ( $(v_0 d_p)/(\varepsilon D_{ax})$ )
$Re$	nombre de Reynolds $\rho v_0 d_p / \mu$
$Re_p$	nombre de Reynolds pulsatoire $d_p (\omega \rho / \mu)^{0,5}$
$Sc$	nombre de Schmidt $\mu / (\rho D)$
$Sh_0$	nombre de Sherwood ( $k_0 d_p / D$ )
$Sh_p$	nombre de Sherwood pulsatoire moyen ( $k_p d_p / D$ )

**1. Introduction**

Quels que soient la nature et le domaine d'application d'un procédé, l'une des tâches essentielles d'un Ingénieur du Génie Chimique est d'aboutir à la solution la plus économique possible. Le choix qu'il se doit d'effectuer doit prendre en compte différents paramètres: coût de construction des divers modules, consommation énergétique, productivité spécifique, qualité des produits, etc.

Parmi ces paramètres et pour la récupération des métaux par électrolyse à partir de solutions diluées, la productivité spécifique est un critère de performance déterminant. Son amélioration peut être obtenue par:

(i) augmentation de la surface spécifique (emploi de l'électrode volumique),

(ii) élévation du transfert de matière (modification de l'hydrodynamique).

Pour la surface spécifique, une possibilité d'augmentation est l'utilisation de très fines particules pour composer l'électrode volumique, la surface spécifique étant inversement proportionnelle au diamètre pour des particules sphériques. Mais à l'opposé, la pénétration du potentiel dans la matrice solide diminue avec la taille des particules transformant à la limite l'électrode volumique en électrode surfacique.

Pour le transfert de matière, l'influence de l'hydrodynamique a été déjà étudiée en régime permanent [1, 2] et des lois empiriques ont été établies

$$Sh_0 = A Re^{0,33} Sc^{0,33} \quad (1)$$

Ainsi donc le débit (ou la vitesse incidente) se trouve

directement lié au coefficient de transfert de matière. Dans ce cas également, il est bien clair qu'il est impossible d'augmenter indéfiniment le débit de solution. A débit incident donné, le coefficient de transfert de matière se doit d'être le plus élevé possible et pour cela on a intérêt à dissocier au maximum le débit de l'augmentation du coefficient de transfert (c'est-à-dire le temps de séjour et le taux de conversion).

Parmi les moyens mis en oeuvre en génie électrochimique citons:

(i) l'utilisation de promoteurs de turbulence (toiles, grilles, etc.),

(ii) mise en mouvement de l'électrode (rotation, écoulement granulaire, etc.),

(iii) recyclage important de l'électrolyte.

Si nous faisons une analyse de ces techniques, nous retrouvons comme dénominateur commun la recherche par différents moyens de l'augmentation de la turbulence à l'interface solide-solution. Ce présent travail relatif au transfert de matière dans un réacteur à électrode volumique en régime hydrodynamique pulsé est à situer dans cet esprit: créer autour de chaque particule une agitation liée au régime hydrodynamique pulsé.

Il est le premier d'une série d'articles traitant du réacteur électrochimique à cathode granulaire. Cette série est divisée en trois parties: le transfert de matière (part. I); le transfert de charge et la distribution de potentiels (part. II); le dimensionnement du réacteur (part. III).

Dans le cadre de la mise en vibration de la phase

solide (ou de la phase liquide), différentes études ont déjà été consacrées aussi bien aux transferts de matière qu'aux transferts de chaleur; les particules employées étant des cylindres ou des sphères. Les techniques habituellement mises en oeuvre sont la dissolution (système solide-liquide), la sublimation (système solide-gaz) ou l'évaporation (système liquide-gaz). L'écoulement peut se faire parallèlement ou perpendiculairement à l'axe [3]. Le débit moyen du fluide peut être nul ou non [4, 5]. Les vibrations peuvent être acoustiques [6], mécaniques [7], être imposées soit au fluide soit directement à la particule [8].

L'examen des travaux publiés dans le domaine de la pulsation ou de la vibration s'avère particulièrement délicat. D'ailleurs, ainsi que l'a souligné Lemlich [9], le désaccord entre les résultats quantitatifs ou même qualitatifs est plutôt la règle générale que l'exception.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la pulsation liquide, de fréquence  $f$  et d'amplitude  $a$ , en présence d'un écoulement permanent  $v_0$  sur le transfert de matière entre un liquide et un solide granulaire réparti de façon à former un lit poreux électroactif. Notre expérimentation a porté sur la récupération de cuivre (200 p.p.m.) à partir de solutions d'acide sulfurique 1 N, le solide granulaire étant constitué de billes de cuivre (diamètre de l'ordre du millimètre).

## 2. Description de l'appareillage

L'appareillage que nous avons utilisé est schématiquement représenté par la Fig. 1. Il se compose de:

(i) Un élément cylindrique en altuglass de 10,2 cm de diamètre interne qui comprend successivement: un élément d'homogénéisation ou section calmante dont le rôle est d'assurer une distribution uniforme de l'électrolyte sur toute la section du réacteur, le lit poreux constitue la cathode alors que l'anode en titane platiné est située 25 cm au dessus du lit. La section calmante est constituée par une couche de 30 cm de hauteur de billes de verre de 3 mm de diamètre. Le lit poreux est composé de particules sphériques en cuivre. L'amenée de courant est un fil de cuivre de 3 cm de long et de 2 mm de section, posé sur le poreux à la base de l'électrode granulaire. Deux sondes de diamètre externe négligeable devant le diamètre du tube, sont reliées chacune à une électrode de référence au calomel et chlorure de potassium saturé (ECS) par un tube capillaire. L'une permet de fixer la tension d'électrode de pilotage  $E^*$  en haut de lit et l'autre de mesurer la tension d'électrode  $E(x)$  en tout point du lit. Nous rappellerons à ce sujet que l'on définit par tension d'électrode  $E(x)$  à la côte  $x$ , la différence de potentiel métal-solution  $(\phi_m - \phi_s)(x)$  et qu'elle peut être mesurée par une sonde dite composite.

(ii) Le système permettant d'engendrer des pulsations, est constitué d'un soufflet en Téflon déformable à l'intérieur d'un tube de même diamètre que la colonne. L'amplitude de déformation du soufflet est l'amplitude de la pulsation  $a$ . La transformation du mouvement de rotation du moteur en mouvement de translation du soufflet est assuré par un système de

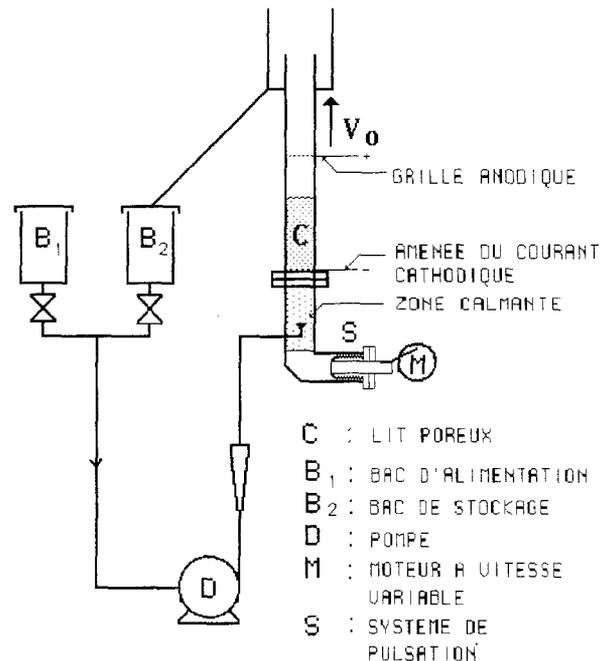


Fig. 1. Schéma de l'appareillage.

bielle-manivelle. La vitesse de rotation du moteur impose la fréquence de pulsation  $f$ .

## 3. Conditions et paramètres d'étude

A température ambiante, les caractéristiques physico-chimiques de cette solution sont [1, 2]:

masse volumique	$\rho = 1025 \text{ kg m}^{-3}$
viscosité dynamique	$\mu = 1,08 \times 10^{-3} \text{ Pl}$
coefficient de diffusion	$D = 6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
conductivité	$\sigma_0 = 20 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

Pour ce qui est de l'aspect cinétique de la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , l'étude est faite dans le cas où le transfert de matière entre le liquide et le solide est limité par la diffusion des ions dans la solution (courant limite de diffusion). Cette façon d'opérer permet de ramener la cinétique de transfert à une cinétique du premier ordre ne dépendant que de la valeur locale de la concentration en espèce électroactive et indépendante de la valeur du potentiel à condition toutefois que les valeurs locales de ce potentiel soit comprises entre deux valeurs limites  $E^\circ$  et  $E^*$  définissant sa spécificité, la dernière valeur du potentiel  $E^*$  sera donc elle appliquée en haut du lit. Pour le système  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , la condition de sélectivité du réacteur est telle que:

$$E^* = -400 \text{ mV} \leq E(x) \leq E^\circ = -100 \text{ mV}$$

(valeurs prises par rapport à l'électrode de référence ECS)

Des études précédentes [1, 2, 10], sur ces milieux poreux constituant une électrode volumique percolée par une solution à débit constant, ont montré le rôle fondamental que jouent les valeurs locales du potentiel d'électrode, qui se trouve être distribué dans le milieu poreux. Ces valeurs sont fonction de nombreux

paramètres dont les plus importants sont:

- (i) le diamètre des particules  $d_p$ ,
- (ii) la vitesse de percolation  $v$ .

La mise en place d'un régime hydrodynamique pulsé va introduire, par l'intermédiaire de la valeur locale et instantanée de la vitesse, une modification des caractéristiques locales et finalement globales du transfert au sein du réacteur. Dans ce travail, les paramètres d'étude sont la vitesse permanente et/ou moyenne  $v_0$ , l'amplitude de pulsations  $a$ , et la fréquence de pulsation  $f$ , dans les limites suivantes:

$$24 \times 10^{-5} \leq v_0 \leq 102 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \quad (2)$$

$$2,2 \times 10^{-3} \leq a \leq 1 \times 10^{-2} \text{ m} \quad (3)$$

$$0 < f < 2 \text{ Hz} \quad (4)$$

La vitesse instantanée en présence d'écoulement permanent est donnée par:

$$v = v_0 + a\omega \sin \omega t \quad (5)$$

avec  $\omega$  la pulsation égale à  $2\pi f$ .

De ce fait, la valeur instantanée de la vitesse en un point du lit poreux varie au cours du temps et suivant la valeur de  $a\omega$ , par rapport à  $v_0$ . Il est en effet possible de montrer qu'un des paramètres essentiels de l'étude (qui permet de dégager clairement l'effet de la pulsation en présence de l'écoulement permanent sur le transfert) est le nombre sans dimension  $\alpha$  tel que  $\alpha = a\omega/v_0$ . Ce nombre mesure l'importance relative de la vitesse maximale de pulsation par rapport à la vitesse moyenne ( $\alpha > 1$  inversion de vitesse,  $\alpha < 1$  pas d'inversion de vitesse).

A côté de ces paramètres opératoires, nous avons les grandeurs mesurables que sont:

- (i) la concentration d'entrée et de sortie  $C_0$  et  $C_s$ ,
- (ii) l'intensité totale instantanée  $I_p(t)$  également calculable à partir de la relation (voir annexe) avec:

$$I_p(t) = \int_v k_p n F S_p C \, dV \quad (6)$$

- (iii) l'intensité totale moyenne  $I_p$  donnée par:

$$I_p = \left( \frac{1}{T} \right) \int_0^T dq(t) \quad (7)$$

- (iv) l'intensité totale sans pulsation  $I_0$  mesurée ou calculée avec:

$$I_0 = \int_v k_0 n F S_p C \, dV \quad (8)$$

D'une façon générale, quel que soit le type de manipulation entreprise les variations de l'intensité au cours du temps font état de variations périodiques et de même période que la pulsation (Fig. 2).

#### 4. Observations expérimentales: importance de l'inversion de vitesse

Afin d'illustrer l'effet de la fréquence et de l'amplitude sur le transfert, nous avons représenté sur la Fig. 3 les valeurs du courant moyen  $I_p$  par rapport à  $I_0$  en fonction de la fréquence et ceci à différentes amplitudes. Il est à remarquer que pour les faibles fréquences

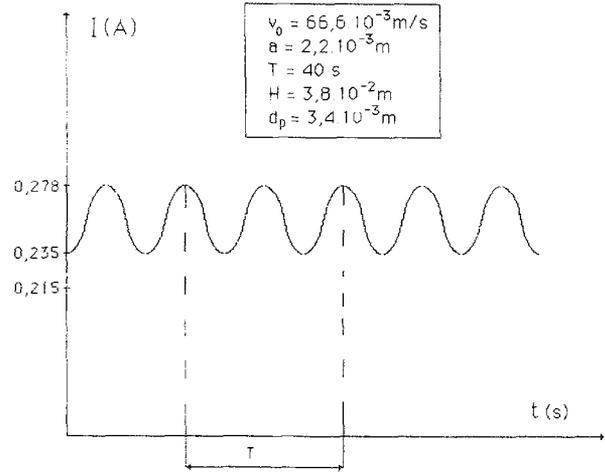


Fig. 2. Variation de l'intensité en fonction du temps.

il y a diminution de transfert, par contre pour les fréquences élevées il y a amélioration du transfert.

Sur la Fig. 4 sont portées, pour une amplitude et une géométrie fixe, les valeurs de  $I_p$  en fonction de la fréquence, avec la vitesse moyenne en paramètre. Il ressort de cette figure que l'effet de la pulsation diminue quand la vitesse débitante augmente.

Afin de concrétiser et de généraliser ces résultats, nous avons porté sur la Fig. 5 la variation de la quantité relative transférée ( $I_p/I_0$ ) en fonction de  $\alpha$ . Nous remarquons qu'en dessous d'une valeur critique du rapport  $\alpha$  (inférieur à 1), la quantité transférée diminue et passe par une valeur minimale qui correspond approximativement à la phase d'inversion de vitesse.

Au delà de cette valeur critique de  $a\omega/v_0$  il y a un accroissement progressif du courant total moyen pouvant atteindre 100%. Nous remarquons, par

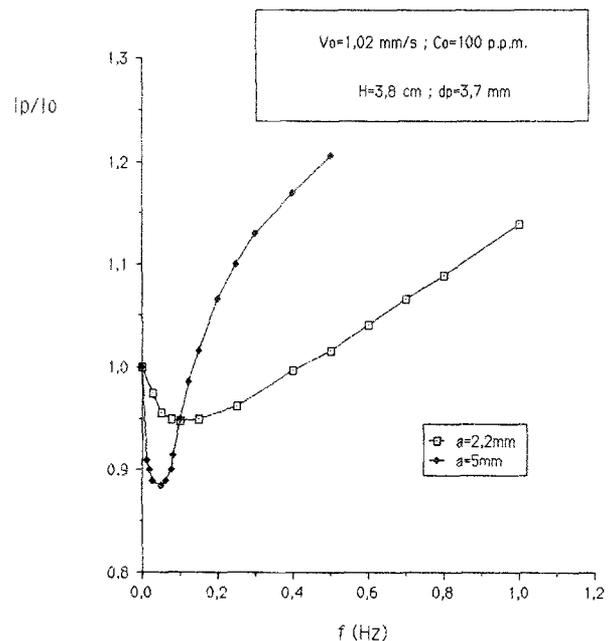


Fig. 3. Evolution du rapport  $I_p/I_0$  en fonction de la fréquence, paramétrée par l'amplitude.

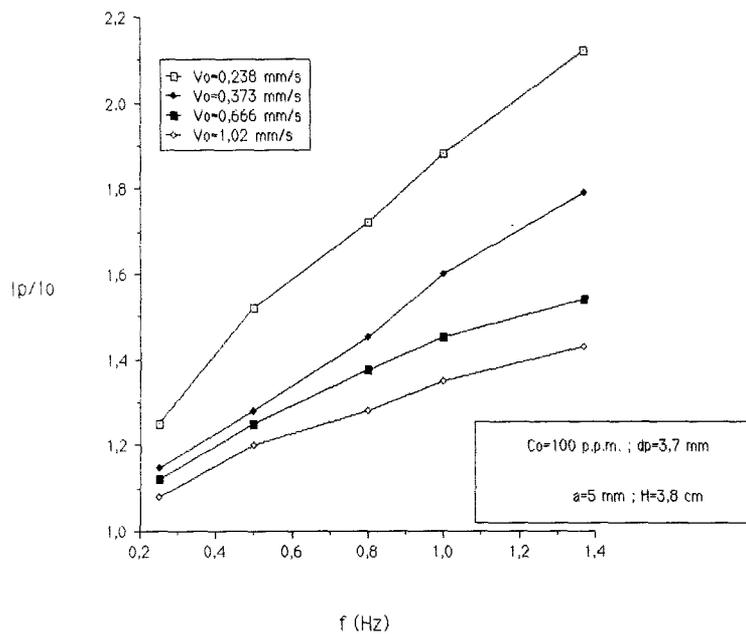


Fig. 4. Evolution du rapport,  $I_p/I_0$  en fonction de la fréquence, paramétrée par la vitesse d'écoulement.

conséquent l'intérêt incontestable d'ajouter à l'écoulement permanent un mouvement de pulsation afin d'améliorer le taux de conversion.

Ces mêmes phénomènes ont été observés par Saint James et Graham [11] lors de l'étude de transfert de masse entre une particule de naphthalène et l'air. Il a remarqué qu'en dessous de la fréquence d'inversion le transfert de masse est sensiblement égal à celui obtenu sans pulsation; par contre au dessus de la fréquence d'inversion le transfert de masse croît d'une manière considérable.

## 5. Modélisation

Afin de traduire le comportement du réacteur à débit pulsé et de bien dégager l'effet de la pulsation sur le coefficient de transfert, nous allons partager l'étude théorique en deux parties: une première partie où nous

traiterons le régime sans inversion de vitesse suivi d'une deuxième partie où sera développé le régime avec inversion de vitesse.

### 5.1. Régime sans inversion de vitesse ( $a\omega/v_0 < 1$ )

En supposant que le modèle piston, qui traduit parfaitement le comportement d'un réacteur électrochimique en régime permanent [1, 9], est toujours applicable en régime pulsé, l'équation de continuité développée en annexe en régime transitoire devient:

$$-v(\partial C/\partial x) - k_p S_p C = \varepsilon(\partial C/\partial t) \quad (9)$$

Nous supposons a priori que le coefficient de transfert continue à obéir pour ce régime d'écoulement, à chaque instant, aux lois du régime stationnaire. Nous avons retenu à cet égard la relation 1:

$$Sh_p(t) = (k_p(t)d_p)/D = A Re(t)^{1/3} Sc^{1/3} \quad (10)$$

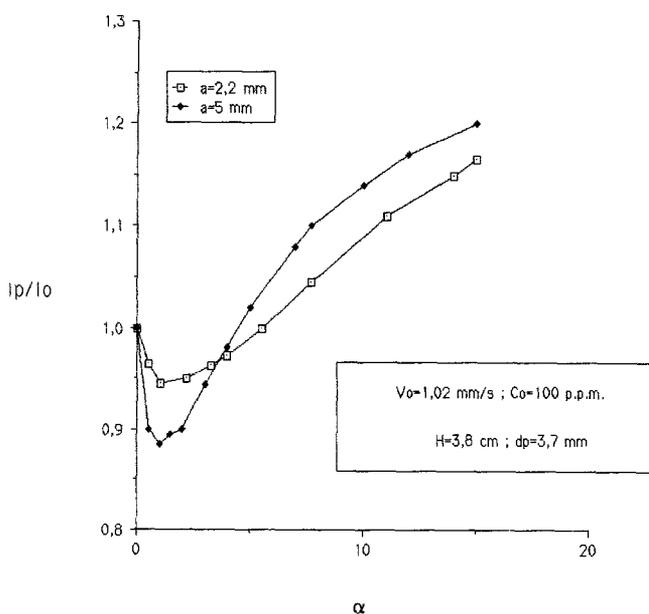


Fig. 5. Evolution du rapport  $I_p/I_0$  en fonction de l'intensité de pulsation.

dans laquelle le nombre de Reynolds  $Re$  défini par rapport à la particule est compris entre 0,1 et 3. Dans cette hypothèse, il devient une fonction périodique définie par:

$$Re = [v d_p \rho] / \mu \quad (11)$$

Pour ce qui est de la concentration, nous avons utilisé les conditions aux limites suivantes:

$$x = 0 \quad 0 \leq t < \infty \quad C = C_0 \quad (12)$$

$$t = 0 \quad 0 \leq x \leq H \quad C = C_0 \quad (13)$$

L'équation différentielle 9 à deux variables indépendantes a été résolue par la méthode de différences finies. Cette technique a permis de calculer le profil de concentration dans le lit en fonction du temps et de la cote  $x$ . Le courant total à chaque instant est alors calculable à partir de la distribution de concentration, en utilisant la relation 6.

On constate alors un très bon accord entre les valeurs calculées par ce modèle et les valeurs expérimentales; ce qui accrédite dans ce cas l'hypothèse du régime quasi-stationnaire.

### 5.2. Régime avec inversion de vitesse

Dans ce cas le modèle d'écoulement piston ne peut être utilisé. Son application en effet entraînerait un désaccord supérieur à 400%, entre les valeurs numériques et les valeurs calculées par le modèle. De plus, cet écart augmenterait avec la fréquence.

Afin de traduire le comportement du réacteur dans ces nouvelles conditions de fonctionnement, nous avons utilisé le modèle piston dispersion:

$$\begin{aligned} (1/Pe_{ax})(\partial^2 C/\partial x^2) - (v/v_0 d_p)(\partial C/\partial x) \\ - (S_p k_p C)/(v_0 d_p) = \varepsilon/(v_0 d_p)(\partial C/\partial t) \end{aligned} \quad (14)$$

Pour la résolution de cette équation différentielle, nous avons retenu les conditions aux limites de Danckwerts [12]:

$$\text{pour } x = 0, \quad (d_p/Pe_{ax})(\partial C/\partial x) = -(C_e - C) \quad (15)$$

$$x = H, \quad \partial C/\partial x = 0 \quad (16)$$

$$t = 0, \quad \forall x, \quad C = C_0 \quad (17)$$

et la méthode numérique de résolution est une méthode aux différences finies.

La détermination des valeurs de  $Pe_{ax}$  et  $k_p$  est effectuée par minimisation d'un critère quadratique entre les intensités calculées à partir du modèle et les valeurs expérimentales. La minimisation est obtenue par la méthode de Gauss-Newton [13].

Pour relier les valeurs de  $k_p$  ainsi obtenues aux divers facteurs expérimentaux nous avons adopté un type de corrélation proposé par Krasuk et Smith

[14, 15]:

$$(k_p - k_0)/k_0 = B\alpha^\beta Re_p^{\beta'} \quad (18)$$

dans laquelle  $k_0$  est le coefficient de transfert de matière sans pulsation et  $Re_p$  est le nombre pulsatoire de Reynolds tel que:

$$Re_p = d_p(\omega \rho/\mu)^{0,5} \quad (19)$$

Afin d'évaluer le terme constant  $B$  et les exposants  $\beta$  et  $\beta'$ , nous avons utilisé un programme d'identification numérique basé sur la minimisation d'un critère quadratique. Ce calcul a donné les résultats suivants:

$$(k_p - k_0)/k_0 = 0,009(\alpha Re_p)^{0,70} \quad (20)$$

Ce résultat suggère que ces deux nombres  $\alpha$  et  $Re_p$  sont suffisants pour traduire l'influence de la pulsation sur le transfert de matière; il permet de noter que l'effet de la pulsation est importante et enfin que  $a$  et  $f$  ne jouent pas de rôles symétriques puisque la relation précédente peut se mettre sous la forme:

$$(k_p - k_0)/k_0 = 4,7 \times 10^{-3} (d_p/v_0)^{0,7} (\rho/\mu)^{0,35} f^{1,05} a^{0,7} \quad (21)$$

En ce qui concerne cette corrélation, nous avons fait une identification directe suivant une loi puissance, relation 18, pour pouvoir comparer avec les seuls travaux entrepris dans le même optique [14, 15].

## 6. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons montré que l'influence de la pulsation sur les transferts en convection forcée, entre le liquide et les particules du lit fixe, ne se traduit en général par une augmentation des échanges que pour le régime avec inversion de vitesse.

Nous avons montré également que, pour le régime d'écoulement sans inversion de vitesse, le modèle piston avec le coefficient de transfert obéissant aux lois du régime stationnaire traduit parfaitement le comportement du réacteur.

Pour le régime avec inversion de vitesse et pour traduire le comportement du réacteur, nous avons adopté le modèle piston-dispersion. Par identification, nous avons déterminé les valeurs de  $Pe_{ax}$  et  $k_p$ . Pour traduire l'évolution du phénomène, nous avons proposé une équation empirique:

$$(k_p - k_0)/k_0 = 0,009(\alpha Re_p)^{0,7} \quad (20)$$

où  $\alpha$  et  $Re_p$  sont deux paramètres directeurs du transfert qui représentent parfaitement l'effet de la pulsation sur le coefficient de transfert de masse entre le liquide animé de mouvements pulsatoires et les particules de lit fixe.

## Annexe

### Bilan matière

L'équation de conservation de matière, en régime transitoire et en présence d'une réaction s'écrit par

unité de volume de liquide:

$$\partial C_i / \partial t = -\text{div} N_i + r_i \quad (\text{A1})$$

où  $r_i$  est égal à la variation du nombre de moles de l'espèce  $i$  réagissante par unité de temps et par unité de volume de liquide.

Au courant limite de diffusion  $r_i$  est égal à:

$$r_i = -S_p k_p C_i / \varepsilon \quad (\text{A2})$$

$N_i$  flux de l'espèce est donné par l'équation générale de transport [16] qui illustre la caractère migratoire, diffusionnel et convectif du transfert de masse:

$$N_i = -n_i F U_i C_i \text{grad} \phi - D_i / \varepsilon \text{grad} C_i + v C_i / \varepsilon \quad (\text{A3})$$

où  $U_i$  est la mobilité de l'espèce  $i$ .

En présence d'un électrolyte support et en supposant la diffusion faible devant la convection, l'équation se réduit à:

$$N_i = v C_i / \varepsilon \quad (\text{A4})$$

Pour un système à un seul réactif et au courant limite de diffusion, l'équation A1 devient:

$$\partial C / \partial t = -(v/\varepsilon)(\partial C / \partial x) - k_p S_p C / \varepsilon \quad (\text{A5})$$

soit:

$$\varepsilon \partial C / \partial t = -v(\partial C / \partial x) - k_p S_p C \quad (\text{A6})$$

#### Bilan de charge

Lorsqu'un réacteur électrochimique fonctionne dans son ensemble au courant limite de diffusion, la densité de courant  $dI$  relative à la surface active  $dS_e$  d'électrode est donnée par une relation dans laquelle n'intervient

que la concentration en solution [2, 10]:

$$dI = k_p n F C dS_e \quad (\text{A7})$$

Le courant produit dans un élément de volume  $dV$  d'électrode s'écrit alors:

$$dI = k_p n F C S_p dV \quad (\text{A8})$$

où  $S_p$  est la surface d'électrode par unité de volume du réacteur.

Pour obtenir l'expression du courant total  $I$  qui passe dans le circuit, il faut intégrer cette dernière équation dans tout le volume du réacteur ce qui donne:

$$I_p = \int_v k_p n F S_p C dV \quad (\text{A9})$$

#### References

- [1] H. Olive et G. Lacoste, *Electrochim. Acta* **24** (1979) 1109.
- [2] A. Ratel, R. Routie et G. Lacoste, *Chem. Engng J.* **23** (1982) 45.
- [3] G. J. Jameson, *Chem. Engng Sci.* **19** (1964) 793.
- [4] P. Noordsij et J. W. Rotte, *Chem. Engng Sci.* **22** (1967) 1475.
- [5] H. Gibert, Transfert de matière entre une sphère solide et un liquide influence des vibrations mécaniques. Thèse de doctorat d'Etat Université Paul Sabatier, Toulouse, France (1972).
- [6] R. H. Buchanan, *Ind. Engng Chem. Proc. Des. Dev.* **2** (1963) 173.
- [7] Y. Mori, *Int. J. Heat Mass Transfer* **12** (1969) 571.
- [8] H. Gibert, *Can. J. Chem. Engng* **51** (1973) 319.
- [9] R. Lemlich, *Chem. Engng* **68** (1961) 171.
- [10] P. Appel et J. Newman, *AIChE J.* **22** (1976) 979.
- [11] R. Saint James et G. P. Graham, *Génie Chimique* **86** (1961) 16.
- [12] P. V. Danckwerts, *Chem. Engng Sci.* **2** (1953) 1.
- [13] B. Carnahan *et al.* 'Applied Numerical Systems', John Wiley, New York (1969).
- [14] J. H. Krasuk and J. M. Smith, *Chem. Engng Sci.* **18** (1963) 591.
- [15] J. H. Krasuk and J. M. Smith, *AIChE J.* **10** (1964) 759.
- [16] J. Newman, 'Electrochemical Systems', Prentice-Hall Int. Series (1973).