



**HAL**  
open science

# Gestion optimale du gaz électrogénéré dans un réacteur d'électroréduction de minerai de fer

Lokmane Abdelouahed

► **To cite this version:**

Lokmane Abdelouahed. Gestion optimale du gaz électrogénéré dans un réacteur d'électroréduction de minerai de fer. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0203 . tel-01750504

**HAL Id: tel-01750504**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750504>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École doctorale RP2E

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

## Thèse

Présentée et soutenue le 23/10/2013

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des procédés et des produits

Par

**Lokmane ABDELOUAHED**

## Gestion optimale du gaz électrogénéré dans un réacteur d'électroréduction de minerai de fer

Membres du jury

### **Président**

M. François LAPICQUE, Directeur de recherche CNRS (LRGP, Nancy)

### **Rapporteurs**

M. Yann Bultel, Professeur (INP-UJF, Grenoble)

M. Christophe VIAL, Professeur (IP, Clermont-Ferrand)

### **Examineurs**

M. Gérard VALENTIN, Directeur de recherche émérite CNRS (directeur de thèse, LRGP, Nancy)

Mme. Souhila PONCIN, Maître de Conférences ENSIC (co-directeur de thèse, LRGP, Nancy)

M. Herve LAVELAINE DE MAUBEUGE, Ingénieur de recherche (ArcelorMittal Maizières Research)

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Monsieur Gérard VALENTIN directeur de recherche au LRGP, et Madame Souhila PONCIN maître de conférences à l'ENSIC, pour avoir accepté de diriger cette thèse, pour avoir guidé ce travail, pour tous les échanges scientifiques et pour m'avoir soutenue dans mes différentes initiatives. Je tiens les remercier également pour toutes les réunions, les orientations et les discussions pendant toute la période de ma thèse.

J'adresse tous mes remerciements et ma reconnaissance à M. François LAPICQUE directeur de recherche au CNRS qui a accepté d'être président de mon jury de thèse. Également pour sa confiance, pour les nombreux conseils, orientations et idées qu'il m'a apporté pour avancer dans ma thèse. Les mots ne seront jamais assez forts pour exprimer toute la reconnaissance que je vous porte.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Christophe VIAL Professeur (IP, Clermont-Ferrand) et Yann BULTEL Professeur (INP-UJF, Grenoble) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des partenaires du projet ASCoPe ; ENSPC à travers l'équipe de K. OGLE, CMCP, avec J.P. JOLIVET, ArcelorMittal et Promet (partenaires industriels). Je remercie plus particulièrement M. Herve LAVELAINE DE MAUBEUGE, ingénieur de recherche chez le centre de recherche de ArcelorMittal Maizières, pour toutes les discussions, les visites et les échanges pendant toute la durée de ma thèse.

Je tiens également à remercier le professeur Huai-Zhi Li qui m'a accueilli durant ces trois années de thèse dans son groupe de recherche SysPol «réacteurs polyphasiques et génie électrochimique».

J'adresse un grand merci à Rainier Hraiz, notre "expert" en modélisation diphasique pour ses discussions et ses idées qu'il m'a apporté pendant ma thèse.

Un grand merci à Denis Funfschilling pour sa gentillesse et ses conseils pratiques, la formation sur la caméra rapide, le traitement d'images sous Matlab et sans oublier ses invitations annuelles en Alsaces.

Merci aussi à tous les thésards et ex-thésards du groupe syspol dont Nicolas, Jiankai, Jinbai, Botao, Odile, Yohann, pour toutes les discussions, les repas partagés et les nombreuses soirées. Je remercie en particulier mon ex-voisine de bureau Sadjia Khelifi, dont j'ai beaucoup apprécié sa compagnie.

Je remercie également le service administratif, le service informatique (RAID), le service électronique (SIEL) et sans oublier l'équipe de l'atelier pour la fabrication des cellules électrochimiques.

# Table des matières

Nomenclature	viii
Introduction générale	1
<b>1 Généralités</b>	<b>6</b>
1.1 Quelques rappels de génie électrochimique . . . . .	7
1.1.1 Potentiel, tension de cellule, courant et chute ohmique . . . . .	8
1.1.2 Conductivité électrique dans les solutions électrolytiques . . . . .	11
1.1.2.1 Effet de la concentration et de la température sur la conductivité	12
1.1.2.2 Effet du taux de vide sur la conductivité globale du milieu . . .	13
1.2 Exemples de procédés électrochimiques avec production de gaz . . . . .	14
1.2.1 Électrolyseurs de l'eau . . . . .	14
1.2.2 Électrolyseur du chlorure de sodium . . . . .	17
1.2.2.1 Procédé à mercure . . . . .	19
1.2.2.2 Procédé à diaphragme . . . . .	20
1.2.2.3 Procédé à membrane . . . . .	21
1.3 Différentes configurations d'électrodes avec production de gaz . . . . .	22
<b>2 Études expérimentale et numérique de la distribution de la densité de courant dans une cellule d'électrolyse sans écoulement forcé de liquide</b>	<b>24</b>
2.1 Rappels bibliographiques : distributions de courant et taux de vide . . . . .	26
2.1.1 Détermination de la distribution de la densité de courant . . . . .	26
2.1.1.1 Utilisation de microélectrodes . . . . .	26
2.1.1.2 Utilisation des électrodes segmentées . . . . .	27
2.1.1.3 Utilisation des capillaires de Luggin . . . . .	28
2.1.2 Taux de vide . . . . .	29

2.1.2.1	Définition . . . . .	29
2.1.2.2	Techniques expérimentales de mesure du taux de vide . . . . .	29
2.1.3	Modélisation de la distribution de la densité de courant . . . . .	33
2.1.3.1	Dans la solution électrolyte . . . . .	34
2.1.3.2	Aux parois isolantes . . . . .	36
2.1.3.3	Aux électrodes . . . . .	37
2.2	Partie expérimentale . . . . .	43
2.2.1	Méthodologie . . . . .	43
2.2.2	Dispositif expérimental . . . . .	45
2.2.2.1	Description de la cellule expérimentale . . . . .	45
2.2.2.2	Modélisation de la distribution de la densité de courant . . . . .	50
2.2.3	Résultats . . . . .	54
2.2.3.1	Taux de vide dans l'espace inter-ailettes . . . . .	54
2.2.3.2	Distribution de courant à l'anode . . . . .	57
2.2.3.3	Effet d'angle sur la distribution de courant le long de l'anode . . . . .	62
2.3	Application : Calcul sur la cellule pilote ULCOWIN2 . . . . .	62
2.3.1	Simplification de la géométrie de la cellule . . . . .	62
2.3.2	Détermination de la loi cinétique d'oxydation des ions $OH^-$ en $O_2$ . . . . .	63
2.3.3	Comparaison entre les distributions de densité de courants primaire et secondaire . . . . .	65
2.3.4	Influence de la géométrie sur l'uniformité de la distribution de densité de courant . . . . .	67
2.3.5	Estimation des surtensions d'activation aux électrodes . . . . .	69
2.3.5.1	Estimation de la surtension d'activation à la cathode (graphite) . . . . .	69
2.3.5.2	Estimation de la surtension d'activation à l'anode (Nickel) . . . . .	70
2.4	Conclusion . . . . .	70
<b>3</b>	<b>Étude hydrodynamique de dégagement des bulles d'oxygène dans une cellule sans écoulement forcé de liquide</b> . . . . .	<b>72</b>
3.1	Revue bibliographique . . . . .	74
3.1.1	Formation des bulles électrogénérées . . . . .	74
3.1.1.1	Nucléation de la bulle . . . . .	74
3.1.1.2	Nucléation de la bulle . . . . .	74

---

3.1.1.3	Détachement de la bulle . . . . .	75
3.1.2	Forme des bulles . . . . .	77
3.1.3	Diamètre des bulles électrogénérées . . . . .	79
3.1.4	Vitesse des bulles . . . . .	80
3.1.5	Détermination expérimentale de la vitesse des bulles . . . . .	83
3.1.5.1	Sondes optiques . . . . .	83
3.1.5.2	Sondes conductimétriques . . . . .	85
3.1.5.3	Anémométrie Laser Doppler (LDA) . . . . .	86
3.1.5.4	Vélocimétrie par image de particules . . . . .	86
3.1.5.5	Par visualisation directe au moyen d'une caméra rapide . . . . .	87
3.2	Dispositif expérimental et modélisation diphasique . . . . .	89
3.2.1	Dispositif expérimental . . . . .	89
3.2.1.1	Méthodologie . . . . .	89
3.2.1.2	Description de la cellule . . . . .	90
3.2.1.3	Techniques de mesure . . . . .	91
3.2.2	Modélisation diphasique de désengagement des bulles électrogénérées . . . . .	92
3.2.2.1	Hypothèses . . . . .	93
3.2.2.2	Équations . . . . .	93
3.2.2.3	Conditions aux limites . . . . .	95
3.2.2.4	Maillage . . . . .	96
3.3	Résultats et discussions . . . . .	96
3.3.1	Résultats expérimentaux . . . . .	96
3.3.1.1	Forme des bulles . . . . .	96
3.3.1.2	Trajectoire des bulles . . . . .	97
3.3.1.3	Distribution de taille des bulles . . . . .	97
3.3.1.4	Effet de la densité de courant sur le diamètre moyen des bulles . . . . .	99
3.3.1.5	Effet de l'état de surface et de la densité de courant sur le diamètre moyen des bulles . . . . .	99
3.3.1.6	Vitesse ascensionnelle des bulles d'oxygène . . . . .	102
3.3.1.7	Recirculation de liquide dans l'espace inter-ailettes . . . . .	104
3.3.2	Résultats de la modélisation diphasique . . . . .	106
3.3.2.1	Effet de la taille de maille sur la précision de la solution . . . . .	106

---

3.3.2.2	Profil de vitesse des bulles et distribution de taux de vide le long de l'espace inter-ailettes . . . . .	107
3.3.2.3	Effet du diamètre moyen sur le désengagement des bulles . . . . .	117
3.3.2.4	Effet de la viscosité de la phase continue sur le désengagement des bulles . . . . .	119
3.3.2.5	Effet de l'inclinaison de la cellule sur la vitesse et la distribution des bulles . . . . .	120
3.3.2.6	Entrainement et recirculation de liquide . . . . .	121
3.3.3	Conclusion et perspective . . . . .	122
<b>4 Étude hydrodynamique de dégagement des bulles d'oxygène dans une cellule fonctionnant sous écoulement forcé de liquide</b> <span style="float: right;"><b>124</b></span>		
4.1	Dispositif expérimental de la cellule de laboratoire . . . . .	125
4.1.1	Compartiment anodique . . . . .	126
4.1.2	Compartiment cathodique . . . . .	127
4.1.3	Traitement des images . . . . .	128
4.1.4	Choix de la vitesse du liquide . . . . .	128
4.2	Résultats . . . . .	129
4.2.1	Écoulement monophasique de la solution électrolyte (sans réaction électrochimique) . . . . .	129
4.2.1.1	Champ de vitesse de la phase liquide dans l'espace inter-ailettes	129
4.2.1.2	Champ de vitesse dans le gap anode-cathode . . . . .	131
4.2.1.3	Champ de vitesse dans la partie supérieure de la cellule . . . . .	132
4.2.2	Écoulement diphasique en présence de réaction électrochimique . . . . .	134
4.2.2.1	Cellule fonctionnant sans écoulement forcé de la phase liquide .	135
4.2.2.2	Cellule fonctionnant en écoulement forcé de la phase liquide . .	137
4.2.3	Modélisation monophasique de l'écoulement dans la cellule de laboratoire	150
4.2.3.1	Conditions aux limites : . . . . .	150
4.2.3.2	Résultats . . . . .	151
4.3	Modélisation monophasique de l'écoulement dans la cellule ULCOWIN2 . . . . .	152
4.3.1	Hypothèses et conditions aux limites . . . . .	153
4.3.2	Champ de vitesse et de pression dans la cellule actuelle . . . . .	154
4.3.3	Estimation de la perte de charge dans la cellule pilote en monophasique .	159

4.3.4	Modifications apportées sur la cellule pilote . . . . .	160
4.3.4.1	Effet de l'inclinaison de la cellule . . . . .	161
4.4	Conclusion . . . . .	163
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>166</b>
<b>Références bibliographiques</b>		<b>169</b>
<b>Annexes</b>		<b>181</b>
1	Annexe au chapitre 2 . . . . .	182
1 .1	Détermination de la surface active de chaque segment d'anode . . . . .	182
1 .2	Calcul de taux de vide . . . . .	185
1 .2.1	Description de la technique . . . . .	185
1 .2.2	Programme matlab . . . . .	187
1 .3	Discrétisation de l'équation de Laplace . . . . .	189
1 .4	Distribution de courant à l'anode dans le cas d'un espace inter-ailettes égal à 4 mm et pour différentes densité de courant à la cathode . . . . .	191
2	Annexe au chapitre 3 . . . . .	192
2 .1	Effet de quelques conditions opératoires sur le diamètre moyen des bulles électrogénérées selon : Bongenaar-Schlenter (1984) . . . . .	192
2 .2	Forces intervenant dans l'équation de conservation des moments (éq. (3.24))	193
2 .3	Condition d'entrée de bulles d'oxygène dans l'espace inter-ailettes . . . . .	197
2 .4	Effet de l'état de surface et de la densité de courant sur le diamètre moyen des bulles . . . . .	198
3	Annexe au chapitre 4 . . . . .	200
3 .1	Dimensions de la cellule fonctionnant sous un écoulement forcé de liquide	200
3 .2	Séparateur . . . . .	200
3 .3	Similitude hydrodynamique . . . . .	201
3 .4	Entraînement des bulles électrogénérées dans le gap anode-cathode par le liquide . . . . .	201

# Nomenclature

**Nomenclature****Lettres**

$b$	épaisseur d'une ailette anode ( $m$ ).
$C_d$	coefficient de traînée (-).
$c_j$	concentration de solution en ion ( $mol.m^{-3}$ ).
$C_l$	coefficient de rotation (-).
$D$	coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ ).
$D_b$	diamètre de la bulle ( $m$ ).
$D_e$	diamètre équivalent à une bulle sphérique ( $m$ ).
$e$	distance inter-ailettes (gap anode) ( $m$ ).
$E_{a,0}$	potentiel de l'électrode anode à l'équilibre ( $V$ ).
$E_{c,0}$	potentiel de l'électrode cathode à l'équilibre ( $V$ ).
$EO$	Nombre d'Eötvös (-).
$F$	constante de Faraday ( $96485 C.mol^{-1}$ ).
$F_f$	force de flottabilité ( $N$ ).
$F_i$	force d'inertie ( $N$ ).
$F_p$	force de pression ( $N$ ).
$F_s$	force de surface ( $N$ ).
$F_t$	force de traînée ( $N$ ).
$g$	gravité ( $N$ ).
$h$	abscisse le long de l'ailette anode ( $m$ ).
$h_0$	hauteur totale de l'anode ( $m$ ).
$I$	courant ( $A$ ).
$i_a$	densité de courant à l'anode ( $A.m^{-2}$ ).
$i_{a0}$	densité de courant d'échange à l'anode ( $A.m^{-2}$ ).
$i_c$	densité de courant à la cathode ( $A.m^{-2}$ ).
$i_{c,é}$	densité de courant à la cathode équivalente ( $A.m^{-2}$ ).
$i_{c,m}$	densité de courant moyenne à la cathode ( $A.m^{-2}$ ).
$i_{c0}$	densité de courant d'échange à la cathode ( $A.m^{-2}$ ).
$I_{ion}$	force ionique du milieu ( $N$ ).
$L$	distance entre cathode et anode ( $m$ ).

$M$	nombre de Molton (-).
$n$	nombre d'électrodes.
$N_{O_2}$	flux molaire des bulles d'oxygène ( $mol.s^{-1}$ ).
$P$	pression de la cellule ( $bar$ ).
$R$	résistance ( $ohm$ ).
$R_0$	résistance ( $ohm$ ).
$R_b$	rayon de détachement de la bulle ( $m$ ).
$Re_b$	nombre de Reynolds de la phase bulle (-).
$R_s$	rayon de base de la bulle accrochée à la surface ( $m$ ).
$t$	le temps de croissance de la bulle ( $s$ ).
$U_c$	tension de cellule ( $V$ ).
$U_{c,0}$	tension de cellule à l'équilibre ( $V$ ).
$V_\infty$	vitesse terminale de la bulle ( $m.s^{-1}$ ).
$V_b$	vitesse de la bulle ( $m.s^{-1}$ ).
$V_{bulles}$	vitesse d'essaim de la bulle ( $m.s^{-1}$ ).
$V_{liquide}$	vitesse de l'électrolyte ( $m.s^{-1}$ ).
$Wa$	nombre de Wagner (-).
$z_j$	charge de l'ion (-).

### Symboles

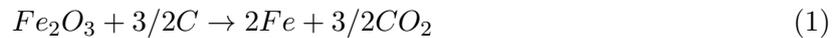
$\alpha$	Angle d'inclinaison ( $^\circ$ ).
$\alpha_g$	taux de vide (-).
$\beta_a$	coefficient anodique dans la loi de Tafel ( $V^{-1}$ ).
$\beta_c$	coefficient cathodique dans la loi de Tafel ( $V^{-1}$ ).
$\Delta\phi_{ohm}$	chute ohmique ( $ohm$ ).
$\Delta C_0$	sursaturation de l'espèce considérée ( $kg.m^{-2}$ ).
$\Delta G_i^f$	énergie libre (de Gibbs) de formation du composé $i$ ( $J$ ).
$\Delta P_G$	pression du gaz exercé sur le liquide ( $bar$ ).
$\epsilon$	précision de calcul (-).
$\eta_a$	surtension anodique ( $V$ ).
$\eta_{a,d}$	surtension de concentration à l'anode ( $V$ ).

$\eta_c$	surtension cathodique (V).
$\eta_{c,d}$	surtension de concentration à la cathode (V).
$\theta$	angle de contact de la bulle sur la surface de l'électrode (°).
$\kappa_0$	conductivité de liquide ( $S.m^{-1}$ ).
$\kappa$	conductivité de mélange gaz-liquide ( $S.m^{-1}$ ).
$\lambda$	conductivité équivalente ( $S.m^2.ég^{-1}$ ).
$\lambda_j$	mobilité ionique de l'espèce j ( $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ).
$\lambda_{j,0}$	mobilité ionique limite de l'espèce j ( $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ).
$\mu_{liquide}$	viscosité dynamique de liquide (Pa.s).
$\rho_{bulle}$	masse volumique de la bulle de gaz ( $kg/m^3$ ).
$\rho_{liquide}$	masse volumique de liquide ( $kg/m^3$ ).
$\sigma$	tension superficielle gaz/liquide ( $N.m^{-1}$ ).

# Introduction générale

## Contexte

En raison de l'importance croissante de la problématique environnementale du réchauffement climatique, causé par les émissions des gaz à effet de serre et qui représente le défi majeur du 21<sup>ème</sup> siècle, il est vital de trouver des alternatives aux procédés industriels conventionnels actuellement utilisés. Le Protocole de Kyoto, signé en 1997 par 151 pays, a cherché à réduire les émissions de gaz à effet de serre de 5 % à l'horizon 2008-2012 par rapport à l'année 1990. Les états industrialisés ont accepté de réduire leurs émissions de 80 % d'ici à 2050, lors du sommet de Copenhague (le 7 décembre 2009). Outre le dioxyde de carbone bien connu des médias, la famille des gaz à effet de serre comprend notamment des hydrocarbures tels que le méthane, des gaz soufrés comme le sulfure d'hydrogène, ou des composés fluorés tels que les fréons. Néanmoins, en raison des flux considérables émis, le dioxyde de carbone, au moins aux yeux du grand public, représente le gaz à effet de serre emblématique. L'estimation des gaz à effet de serre produits par les systèmes de combustion et les procédés industriels pour la sidérurgie est de l'ordre de 5 – 6 % (Birat, 2007) des émissions mondiales de carbone d'origine humaine. Le secteur sidérurgique est l'un des émetteurs les plus importants de gaz à effet de serre et compte pour 30 % des émissions de  $CO_2$  issues de l'ensemble des industries (ULCOS, 2013). En effet l'industrie sidérurgique, basée sur la réduction du fer trivalent contenue dans le minerai par le charbon, dégage un équivalent de 1,9 tonne de  $CO_2$  par 1 tonne de fer (Mudry, 2006) selon la stoechiométrie théorique globale :



Dans ce contexte, le programme européen ULCOS (Ultra-low  $CO_2$  Steelmaking) (2005-2009) projet phare de la plate-forme technologique européenne ESTEP (European Steel Technology Platform) et coordonnée par ArcelorMittal, avait pour objectif d'étudier plusieurs alternatives possibles au procédé conventionnel pour la production de fer et d'acier avec des émissions en carbone réduites d'au moins 50 % (ULCOS, 2013). Parmi ces diverses voies, on peut citer (i) l'utilisation de carbone comme agent réducteur combinée à la capture et à la séquestration de  $CO_2$  ; (ii) le remplacement du carbone par du gaz naturel, (iii) l'utilisation d'hydrogène comme agent réducteur, (iv) le remplacement du charbon par du charbon de bois, issu de la biomasse ; (v) la réduction des oxydes de fer par électrolyse de minerai de fer (hématite) (ULCOS, 2013).

## Production de fer par électrochimie et origine du projet de thèse

Dans cette dernière alternative étudiée dans le cadre du projet ULCOS et reposant sur un procédé

électrochimique, quatre voies avaient été explorées par le consortium du projet : (i) l'électrolyse en milieu acide concentré dans lequel le minerai peut être dissous ; (ii) l'électrolyse en milieu alcalin concentré, en présence de particules de minerai ; l'électrolyse en milieu sels fondus, de manière un peu comparable à celle de la bauxite selon le classique procédé de Hall-Héroult ; (iv) l'électrolyse en milieu laitier fondu, également proche du procédé sels fondus de la production d'aluminium. Une des voies prometteuses étudiées à l'époque, avec la contribution du laboratoire à travers la thèse d'Antoine Allanore (2007) était l'électrolyse de particules d'hématite en milieu alcalin à des températures de l'ordre de 110°C.

Historiquement, l'électrodéposition de fer a été envisagée pour la première fois en 1846 à partir d'une solution d'ions  $Fe^{2+}$  en milieu sulfurique. Plusieurs travaux ont été entrepris dans les décennies suivantes pour améliorer ce procédé d'électrodéposition en milieu acide, notamment pour la fabrication de piles Ni-Fe. Néanmoins, les rendements et performances médiocres du procédé ont encouragé Estelle (1918) à proposer de travailler en milieu alcalin (NaOH concentré) et à chaud pour la production de fer métallique à la surface de la cathode. Des rendements encourageants avaient été obtenus, et notamment trois conclusions avaient été dégagées : la concentration en soude doit être supérieure à 30 % en masse, la température du milieu doit excéder 90°C et il est souhaitable que le minerai introduit soit finement divisé, avec des particules de diamètre inférieur à 75  $\mu m$  (Allanore, 2007). En milieu alcalin, la formation de fer par voie électrochimique comporte les réactions globales suivantes :

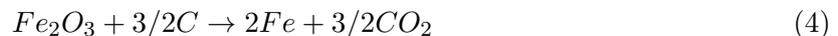
À la cathode



À l'anode



Soit, globalement



Des travaux plus récents réalisés en France dans les années 60 et 70, dont ceux réalisés à l'IRSID ont montré que la réduction pouvait être conduite avec des densités de courant atteignant 1000  $A.m^{-2}$  et avec de bons rendements faradiques, à la condition que les particules de minerai soient directement en contact mécanique avec la surface de la cathode. Au cours de sa thèse, Allanore avait pu préciser l'importance de ce point et avait proposé un premier mécanisme de réduction électrochimique d'hématite, à partir d'une suspension concentrée composée d'eau, de soude et de particules d'hématite, à des fractions massiques identiques et égales à 1/3.

Afin de développer un procédé alternatif basé sur le principe de réduction électrochimique de particules d'hématite en fer métallique permettant de réduire considérablement les émissions en dioxyde de carbone, mais aussi dans le but de réduire d'environ 10 % la consommation énergétique en comparaison à celle du procédé conventionnel, autour de 4500 MWh/tonne d'acier, un projet de recherche a été démarré avec le soutien financier de l'ANR : le projet ASCoPE (Acier sans  $CO_2$  par électrolyse) (ANR-EESI-2009), pendant la période Février 2010 - Janvier 2014. Le programme scientifique de ce projet, coordonné par G. Valentin du Laboratoire, est réalisé par cinq partenaires : outre le laboratoire, ArcelorMittal qui a conçu, construit et testé une cellule pilote de production électrolytique de fer, ENSPC à travers l'équipe de K. Ogle qui s'intéresse aux phénomènes d'adsorption de particules d'hématite et à la réactivité électrochimique, CMCP, avec J.P. Jolivet et C. Chaneac qui s'intéressent aux réactivités chimiques et électrochimiques des différents oxydes de fer et Promet, partenaire industriel qui travaille sur la réalisation de l'anode et le traitement de surface. Les travaux confiés au laboratoire concernent d'une part l'étude de l'hydrodynamique des particules d'hématite dans le milieu concentré (Thèse de S. Khelifi) et l'étude de l'hydrodynamique des bulles de gaz électrogénérées : ce dernier point constitue le sujet de cette thèse.

De manière plus précise, l'objectif de ce travail est de proposer la conception optimale de l'anode de la cellule pilote, construite par Arcelor Mittal, partenaire industriel, permettant à la fois un désengagement favorable des bulles de l'oxygène, et de limiter la chute ohmique dans la cellule. Le travail comporte plusieurs étapes :

- Étude de diverses configurations de l'anode au moyen de simulations des distributions de densité de courant,
- Étude hydrodynamique dans la cellule : mesures des caractéristiques de bulles (taille, morphologie, vitesse des bulles et taux de gaz) au moyen d'une caméra rapide,
- Relation entre la géométrie de l'anode et l'efficacité de désengagement du gaz par la mesure de la chute ohmique dans la cellule en fonctionnement,
- Modélisation de la cellule avec la géométrie optimale de l'anode selon des critères hydrodynamiques (désengagement du gaz) et de distributions de densité de courant.

## **Plan de la thèse**

Le premier chapitre de ce manuscrit présente des généralités sur l'électrochimie ainsi que les paramètres importants à prendre en compte lors de la conception des réacteurs électrochimiques.

Une partie de premier chapitre présente également certaines configurations des électrodes souvent décrites dans la littérature relative aux procédés électrolytiques industriels.

Dans le deuxième chapitre, une revue bibliographique sur les techniques de mesure de la densité de courant ainsi que le taux de vide a été présenté. Dans ce chapitre, on présente également notre étude expérimentale et modélisation de la distribution de courant dans notre cellule de laboratoire sans écoulement forcé de liquide et dans le cas de la cellule pilote ULCOWIN2 d'Arcelormittal.

Le chapitre trois commence par une revue bibliographique sur la caractérisation des bulles et les techniques expérimentales pour la détermination de la vitesse des bulles. Dans ce chapitre on présente les résultats obtenus dans ce travail sur le comportement des bulles dans la cellule expérimentale fonctionnant sans écoulement forcé de liquide.

Le chapitre quatre présente les résultats concernant le comportement des bulles dans une cellule fonctionnant sous un écoulement forcé de liquide, avec une attention toute particulière sur le comportement des bulles a été étudié dans les différents endroits de la cellule.

Enfin, une conclusion générale rappelant les principaux résultats obtenus dans ce travail est donnée, puis est suivie de pistes prometteuses pour l'amélioration des performances du procédé en matière de consommations et d'écoulement.

# Chapitre 1

## Généralités

## Introduction

Le dégagement du gaz électrogénéré dans les réacteurs électrochimiques relève d'un phénomène à la fois électrochimique et hydrodynamique. La présence de ce gaz est due au passage du courant électrique dans la cellule qui favorise la migration des ions chargés vers les électrodes et assure la conversion d'ions tels que  $H^+$ ,  $OH^-$  ou  $Cl^-$  ou d'eau, en espèces moléculaires telles que  $H_2$ ,  $O_2$  ou  $Cl_2$  qui sont gazeux dans des conditions habituelles de température et de pression. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau par exemple, l'oxygène porteur de doublets libres cède des électrons à l'anode, et l'ion hydrogène (proton) porteur de charges positives récupère des électrons à la cathode. Les espèces dissoutes et non chargées restent au voisinage des électrodes jusqu'au point de sursaturation où elles subissent une transformation d'état qui leur permet de former des bulles à la surface des électrodes. Puis, sous l'action de la poussée d'Archimède, les bulles de gaz montent dans la cellule selon son design et le mouvement propre du liquide : dans la plupart des cas, le mouvement des bulles de gaz électrogénérées exercent une influence notable sur le mouvement propre de la phase liquide, et l'ensemble de ces deux mouvements doit être pris en compte dans la modélisation de l'hydrodynamique de ce milieu complexe. Dans l'industrie électrochimique, on rencontre plusieurs applications des réacteurs électrochimiques avec génération des bulles à l'une ou des deux électrodes ou aux deux, comme par exemple dans le cas de l'électrodéposition du zinc (dégagement secondaire de  $H_2$ ) ou de chrome, la production d'hydrogène, ou les procédés « chlore-soude » qui assurent la production d'hydroxydes à la cathode et de chlore gazeux à l'anode (Aldas, 2004). Ce chapitre a pour objectif de donner quelques brefs rappels d'électrochimie et de génie électrochimique, puis, dans un deuxième temps de décrire succinctement des exemples de procédés électrochimiques de production de gaz.

### 1.1 Quelques rappels de génie électrochimique

La relation entre l'électrochimie et les réacteurs électrochimiques est évidente. Le dimensionnement des réacteurs électrochimiques nécessite la prise en compte des aspects fondamentaux de l'électrochimie, en plus des aspects procédés pris en compte dans la conception ou l'étude d'autres procédés. Comme le rappelle Pintauro (2009), lors du dimensionnement d'un réacteur électrochimique, il faut prendre en compte les points suivants : le transfert de chaleur et de matière, l'écoulement du fluide, la configuration du réacteur, l'équipement auxiliaire pour la purification des produits et le coût des réacteurs envisagés.

Ces facteurs ne sont pas forcément indépendants les uns des autres, car l'écoulement du fluide peut influencer la cinétique globale de la réaction électrochimique, notamment dans le cas d'une limitation par un transfert de matière, ainsi que le transfert de chaleur. De même, la configuration du réacteur détermine le comportement hydrodynamique de la solution électrolytique.

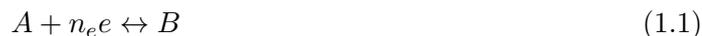
Ce paragraphe est consacré à la présentation des généralités concernant les points essentiels intervenant dans la conception des réacteurs électrochimiques. Les travaux consacrés au développement des réacteurs électrochimiques ont contribué notamment à la diminution de la consommation énergétique, l'amélioration des rendements en matière des réactions et de la sélectivité, dans le cas de réactions électrochimiques multiples. Ci-dessous, nous ne présentons ici que des rappels sur le potentiel, la tension de cellule et la chute ohmique de potentiel, puis décrivons rapidement le phénomène de conductivité électrique dans le milieu électrolytique, et enfin une brève introduction sur la répartition du courant et du potentiel dans une cellule électrochimique. Il ne s'agit ici que d'une brève introduction : certains éléments seront traités plus en détails dans les chapitres suivants alors que pour d'autres, tels que la cinétique de la réaction électrochimique ou le dimensionnement de cellules électrochimiques, le lecteur est invité à se reporter à des ouvrages spécialisés (Newman, 1992 ; Storck et Coeuret, 1993).

### 1.1.1 Potentiel, tension de cellule, courant et chute ohmique

Le potentiel électrique d'une phase métal  $\phi_m$  est proportionnel à l'énergie requise pour déplacer une mole d'électrons depuis le vide à l'infini jusqu'à la surface de l'électrode. A ce niveau, selon que l'on considère que le point « final » soit la surface du métal ou bien un point à l'extérieur de la double couche électrochimique, à quelques nanomètres de cette surface, on parlera de potentiel Galvani ou de potentiel Volta respectivement. Ces définitions très « physiques » ne sont toutefois que peu utilisables car on définit généralement le potentiel par rapport à une référence (comme on définirait une hauteur par rapport au niveau de la mer ou toute autre référence. La différence de potentiel entre deux points d'une même phase est simplement la différence entre les deux potentiels de Volta, indépendamment de la différence de potentiel au niveau de la double couche, zone dans laquelle le gradient de potentiel peut atteindre  $10^9 \text{ Vm}^{-1}$ .

On définit le potentiel d'une électrode comme la différence entre le potentiel de la phase métal et de celui du liquide  $\phi_s$  à très faible distance de la surface. Cette définition n'est pas en fait pas très rigoureuse comme nous le verrons plus loin (lors de la définition des surtensions).

Considérons une cellule électrochimique siège de deux réactions électrochimiques :



La première réaction est une réduction du composé et l'électrode sur laquelle se produit cette réaction est la cathode de la cellule. Elle possède un potentiel  $E_c$ . La deuxième réaction est l'oxydation du composé en C en produit D et se produit à la surface de la deuxième électrode qui sera appelée anode. Son potentiel est noté  $E_a$ .

La tension de cellule,  $U_c$ , est définie comme la différence de potentiel entre l'anode et la cathode :

$$U_c = E_a - E_c \quad (1.3)$$

Si les potentiels  $E_a$  et  $E_c$  sont définis par rapport à une référence placée tout près de l'électrode concernée. La plupart des procédés électrochimiques consomment de l'énergie électrique pour la conversion de la matière (cellules de dépôt de métaux, ou de raffinage électrochimique, cellules d'électrolyse de l'eau ou de production de chlore et de soude, réacteurs pour l'électrosynthèse organique etc). Dans ce cas, la tension de cellule  $U_c$  est positive.

Certains systèmes électrochimiques ont pour vocation de produire de l'électricité à partir de composés chimiques : c'est le cas des piles non rechargeables ou des piles à combustible. La tension de cellule, définie par la relation (1.3) est dans ce cas négative. Pour les batteries rechargeables (secondaires), la tension de cellule est négative pendant la décharge et positive pendant la charge.

La tension de cellule  $U_c$  dépend généralement du courant  $I$  qui circule entre les deux électrodes. Rappelons que le courant électrique est un flux de charges électriques sous forme d'ions dans le milieu électrolytique entre anode et cathode, et électrons dans les câbles, amenées de courant et électrodes à proprement parler. Quand le courant global de la cellule est nul, comme par exemple quand on débranche une des électrodes de l'alimentation électrique ou de la charge, la tension de cellule est égale à  $U_0$ , tension de cellule à vide :

$$I = 0, U_c = U_{c,0} = E_{a,0} - E_{c,0} \quad (1.4)$$

Si  $E_{a,0}$  et  $E_{c,0}$  sont les potentiels des électrodes à courant nul. On montre que la différence de potentiel est liée à la différence des différences d'enthalpie liquide de chaque réaction, en

faisant intervenir le nombre  $n$  d'électrons échangés et la constante de Faraday  $F$  :

$$U_{c,0} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (1.5)$$

$$\Delta G = \Delta G_B^f + \Delta G_D^f - (\Delta G_A^f + \Delta G_C^f) \quad (1.6)$$

$\Delta G_i^f$  est l'énergie libre (de Gibbs) de formation du composé  $i$  dans les conditions de température et de pression de la cellule électrochimique. Le potentiel d'électrode est défini plus rigoureuse comme la tension de la cellule constituée de l'électrode en question (siège de la réaction  $A \rightarrow B$  par exemple, mais fonctionnant comme une anode) et d'une électrode de référence, comme l'électrode normale à hydrogène (ENH en français).

A courant non nul, la tension de cellule d'un réacteur électrochimique (électrolyseur) est supérieur à  $U_{c,0}$ , en raison des diverses irréversibilités existant dans la cellule. Les potentiels des électrodes s'écartent des valeurs à l'équilibre  $E_{a,0}$  et  $E_{c,0}$  et cet écart est appelée surtension :

$$\eta_a = E_a - E_{a,0} \quad (1.7)$$

$$\eta_c = E_c - E_{c,0} \quad (1.8)$$

Selon cette définition, une surtension anodique est positive alors que la surtension cathodique est négative dans tous les cas. Les surtensions dépendent de la densité de courant au niveau de l'électrode, selon la nature de la réaction, le matériau d'électrode, et plusieurs modèles peuvent permettre de représenter cette variation, appelée aussi loi de cinétique électrochimique.

La densité de courant est une grandeur extensive (c'est un flux de charges) qui peut être définie en tout point du système électrochimique, c'est-à-dire à la surface des électrodes, mais aussi dans le milieu électrolytique de conductivité  $\kappa$ . La loi d'Ohm exprime la densité de courant en fonction du gradient local de potentiel, en faisant intervenir cette conductivité :

$$i = -\kappa \cdot \text{grad}(\phi_s) \quad (1.9)$$

Dans le cas d'un système monodimensionnel où le milieu conducteur est confiné dans un espace fini entre deux électrodes de surface  $S$  et séparées l'un de l'autre de la distance  $e$ , cette différence de potentiel solution (appelée chute ohmique  $U_{ohm}$ ) s'exprime selon la relation mieux connue :

$$U_{ohm} = \frac{e}{\kappa S} I \quad (1.10)$$

$I$  est le courant global traversant le système :  $I$  est le produit de la densité de courant moyenne,  $i$ , et de la surface (section de passage des lignes de courant), ce qui fait que la chute ohmique

peut également d'écrire selon :

$$U_{ohm} = \frac{\epsilon}{\kappa} i \quad (1.11)$$

Pour d'autres géométries, il sera nécessaire de calculer  $U_{ohm}$  à partir de la relation (1.9) par intégration.

La chute ohmique dans la solution électrolytique d'une cellule d'électrochimie est l'un des paramètres à évaluer pour l'optimisation de cette cellule. Selon les relations (1.10) et (1.11), il apparait qu'il est préférable pour limiter cette chute ohmique de réduire l'espace inter-électrodes et d'augmenter la conductivité du milieu. Pour ce dernier point, cela explique le choix fréquent de solutions aqueuses acide ou basiques concentrées, de par la bonne conductivité des ions  $H^+$  et  $OH^-$ . En tenant compte de la chute ohmique entre les deux électrodes de la cellule, la tension de cellule est donc écrite sous la forme :

$$U_c = U_{c,0} + U_{ohm} + |\eta_c| + \eta_a \quad (1.12)$$

dans lequel les deux surtensions et la chute ohmique dépendent de la densité de courant  $i$ . La figure 1.1 montre de manière schématique l'importance du potentiel d'équilibre, de la chute ohmique, et des surtensions d'activation qui influent la tension d'une cellule d'électrolyse de l'eau en fonction de la densité de courant. Pour de faibles densités de courant, l'augmentation de la tension de cellule est principalement due aux surtensions cathodique et anodique. Pour des densités de courant élevées, l'augmentation de la tension de cellule est principalement due à la chute ohmique, surtout dans la cas de réactions rapides et de milieux de conductivité limitée.

### 1.1.2 Conductivité électrique dans les solutions électrolytiques

La conductivité d'une solution électrolyte diluée est la somme des produits de la mobilité équivalente  $\lambda_j$ , de la charge  $z_j$  et de la concentration de solution en ion  $C_j$ . Elle s'écrit donc comme suit :

$$\kappa = \sum_{j=1}^n z_j \lambda_j C_j \quad (1.13)$$

La relation (1.13) est une relation linéaire valable uniquement pour des concentrations inférieures à  $1 \text{ mole.m}^{-3}$  (Wendt et al, 1983), car au-delà de cette concentration, la croissance de la conductivité n'est plus linéaire. Il est à noter que le phénomène de conduction ionique, quantifié par  $C_j$  pour la contribution de l'ion  $j$ , est lié à la diffusion de cette espèce ionique : coefficient de diffusion et conductivité ionique sont des grandeurs physiques qui varient de manière comparable

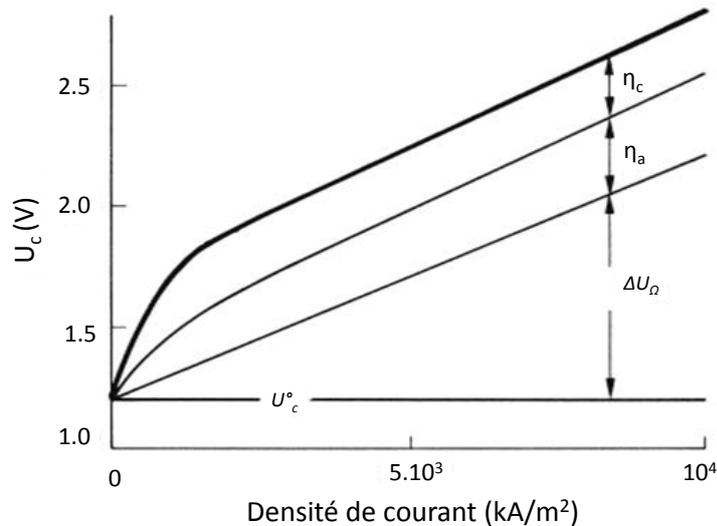


FIGURE 1.1 – Tension de cellule d'électrolyse de l'eau en fonction de la densité de courant (Ibl, 1965).

avec les paramètres comme la concentration ou la température, mais aussi avec la taille et la charge de l'ion.

Dans ce travail de thèse centré sur la conception de l'anode de la cellule de production de fer par électrolyse de particules d'hématite en milieu alcalin concentré, les phénomènes de chute ohmique ont une grande importance ; ceci justifie ce rappel sur la conductivité dans ce chapitre. Cette grandeur physique dépend de plusieurs facteurs comme la concentration et température, mais aussi de la présence de bulles de gaz électrogénéré : ces deux aspects sont décrits rapidement ci-dessous.

### 1.1.2.1 Effet de la concentration et de la température sur la conductivité

La conductivité équivalente des ions à des concentrations moyennes (1 - 100 mole.m<sup>-3</sup>) étant une fonction décroissance, selon la loi de Kohlrausch du type

$$\lambda_j = \lambda_{j,0} - B\sqrt{I_{ion}} \quad (1.14)$$

Si  $I_{ion}$  est la force ionique du milieu et B est une constante dimensionnelle. Pour des concentrations élevées, la conductivité peut passer par un maximum avant de décroître. La figure 1.2 illustre ce phénomène pour le cas de solution d'hydroxyde de sodium à différentes températures.

Pour les différentes températures et pour cet électrolyte, on trouve toujours un optimum de conductivité à un certain niveau de concentration.

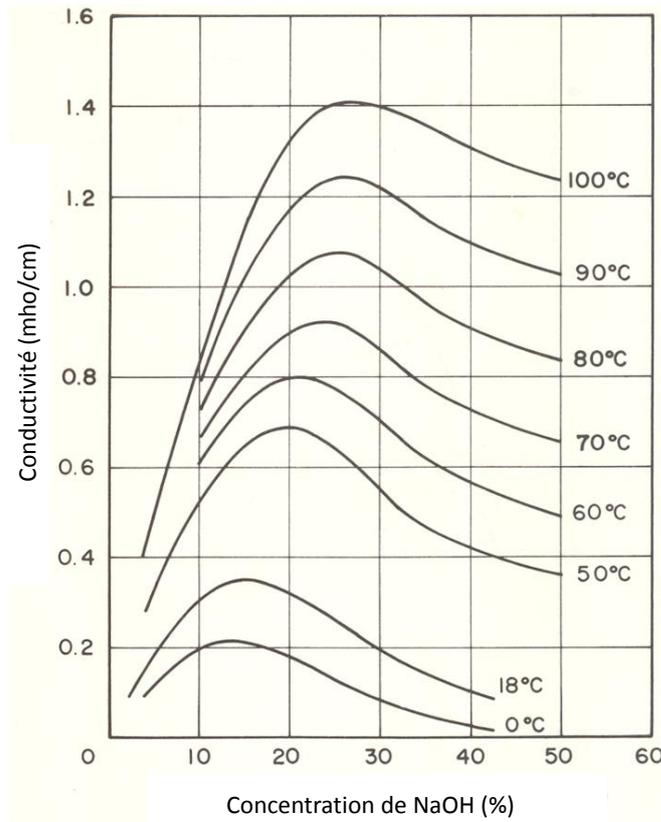


FIGURE 1.2 – Variation de la conductivité d'un mélange eau-soude en fonction de la température et de la concentration (Hine, 1985).

L'augmentation de la température dans la solution de l'électrolyte favorise la diminution de sa viscosité, et par conséquent, la mobilité des ions (liée à leur coefficient de diffusion) augmente, ce qui permet d'augmenter la conductivité de la solution. Cette tendance est observée sur la figure 1.2 et reste valable pour des températures inférieures à 150 °C. Pour des températures supérieures à 150 °C (variations non données ici), la conductivité diminue du fait d'un changement de structure de l'eau à des températures très élevées (Wendt et al, 1983).

### 1.1.2.2 Effet du taux de vide sur la conductivité globale du milieu

La conductivité électrique d'un mélange gaz-liquide dépend de la fraction du gaz, appelé aussi taux de vide, dans le mélange puisque les bulles de gaz ne sont pas conductrices de courant

même si leurs surfaces sont souvent chargées. Elle diminue lorsque le taux de vide augmente. Les bulles de gaz électrogénéré montent le long de l'électrode sous l'effet de la poussée d'Archimède et d'autres forces qui s'exercent sur ces bulles. Plusieurs modèles de mécanique des fluides existent pour la description de ce phénomène complexe en présence d'un flux important de gaz, comme nous le verrons dans un autre chapitre. Dans le cas où l'électrode siège du dégagement de gaz est suffisamment longue, la cellule peut être représentée globalement comme un réacteur piston, et ainsi le taux de vide augmente régulièrement le long de l'électrode. Toutefois, comme nous le verrons dans un autre chapitre, cette augmentation est limitée dans l'espace en raison d'un certain nombre de forces mécaniques ou électrostatiques s'exerçant sur les bulles de gaz, et le taux de vide « plafonne » à un certain niveau en haut de la cellule de production de gaz. Quoiqu'il en soit, parce que le gaz est isolant électriquement, la conductivité de mélange diminue quand le taux de vide augmente.

L'ascension des bulles électrogénérées entraîne, sur la partie haute de l'électrode active, la formation d'une boucle de recirculation interne du liquide induisant la diminution du taux de vide dans la veine centrale du canal en bas de la cellule : on observe souvent la formation d'un train de bulles le long de la surface de l'électrode (dans une zone de faible conductivité électrique) et l'existence d'une zone moins riche en gaz et plus conductrice, ce qui engendre des variations importantes de la chute ohmique locale (O'Brien, 2005 ; Hine 1980). D'un autre côté, avec un mauvais désengagement des bulles entre les deux électrodes, comme dans une cellule de conception insuffisante, cette recirculation d'électrolyte entre les deux électrodes freine l'ascension des bulles, ce qui implique une diminution de la conductivité globale du mélange.

## **1.2 Exemples de procédés électrochimiques avec production de gaz**

### **1.2.1 Électrolyseurs de l'eau**

L'électrolyse de l'eau est probablement le procédé électrochimique le plus emblématique, car le plus connu du grand public, même s'il n'est probablement pas le plus important en tonnage. L'électrolyse de l'eau permet d'obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène de grande pureté, traditionnellement utilisés dans différents secteurs industriels tels que l'industrie agroalimentaire et l'industrie des semi-conducteurs. Toutefois, son coût de revient environ deux fois plus élevé que celui par réformage de gaz naturel (Ullmann, 1998) limite son domaine d'application.

Généralement, les électrolyseurs de technologie classique, c'est-à-dire avec des solutions électrolytiques placées entre les deux électrodes, opèrent sous des pressions comprises entre la pression atmosphérique et 30 bars (3 MPa), à une température comprise entre 75 et 90 °C, avec une concentration massique en soude (NaOH) ou en potasse (KOH) de 25 à 35%, sauf dans quelques procédés comme le montre le tableau 1.1. Il convient de mentionner le développement de deux autres voies prometteuses d'électrolyse de l'eau basées sur des technologies de piles à combustible, dans lesquels l'électrolyte est soit un polymère conducteur de protons (technologie PEM, Polymer Exchange Membrane) opérant entre 60 et 90°C, soit une céramique conductrice d'anions O<sup>2-</sup> (technologie à oxydes solides, Solid Oxides en anglais) à des niveaux de température généralement supérieurs à 600°C. Toutefois, puisque ces deux nouvelles technologies, dont les performances de conversion énergétique (électricité → produits) sont du même ordre de grandeur, n'impliquent pas l'existence d'un milieu biphasique gaz-liquide en mouvement, cette brève présentation se limitera à la description des cellules conventionnelles.

Pour rappel, la tension thermodynamique de l'électrolyse de l'eau est de 1.229 V dans des conditions standards de température et de pression. La surtension de dégagement d'hydrogène



est généralement faible (inférieure à 100 mV) alors que la formation d'oxygène



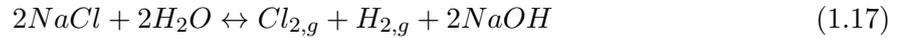
possède une cinétique nettement plus lente. Ainsi, selon la nature des catalyseurs et la technologie employée, la tension de cellule à densité de courant nominale est comprise entre 1.75 et 2.0 V environ (Tableau 1.1). Le rendement en courant indiqué dans ce tableau (encore appelé rendement faradique) correspond à la probabilité que les électrons échangés aux électrodes soient effectivement consommés dans les réactions électrochimiques considérées.

TABLE 1.1 – Différentes technologies d'électrolyseurs de l'eau (Ullmann, 1998).

Technologie Paramètre	Fabricant								
	Electrolyseur Corp. (Noranda)	ABB et Cie	Norsk Hydro	De Nora	(Lurgi) Giovanola	MTU	Hydrogensystems	Hydrotechnik (system Demag)	Krebskosmo
Température (°C)	70	80	80	80	90	130	120	80	80
Pression (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	3	3	0,7	0,1	0,1
Electrolyte	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	NaOH	KOH	KOH
Concentration massique en électrolyte (%)	28	25	25	29	25	30	14	25	25
Uc (V)	1,90	2,04	1,75	1,85- 1,95	1,86	1,65 - 1,8	1,5 - 1,7	1,9	1,65 - 1,9
Densité de courant (A.m <sup>-2</sup> )	1340	2000	1750	1500	2000	7000 - 10000	0 - 5000	1500 - 2500	1000 - 3000
Rendement en courant (%)	99,9	99,9	98	98,5	98,75	>99,5	98	99	98,5

### 1.2.2 Électrolyseur du chlorure de sodium

L'électrolyse chlore-soude est une réaction chimique visant à produire à partir d'une saumure (eau chargée en chlorure de sodium), du chlore gazeux à l'anode, de la soude et du dihydrogène à la cathode par l'apport d'énergie électrique. La réaction globale est donnée comme suit :



En général, le nom du procédé de production de soude désigne la technologie utilisée. On rencontre trois technologies différentes de cellules : à diaphragme, à membrane et à mercure. Plus de 95% du chlore et 99,5% de la soude dans le monde sont produits en utilisant ces trois technologies. Comme le montre le Tableau 1.2, les deux points communs entre ces trois technologies sont :

- les trois procédés sont composés de deux compartiments (anodique et cathodique).
- le dégagement des bulles de chlore à l'anode (en revanche, à la cathode, le dégagement ou non des bulles d'hydrogène dépend de la technologie). Dans cette partie, on citera d'une manière non exhaustive quelques technologies souvent utilisées dans l'industrie (tableau 1.2). La majorité de ces procédés opèrent sous pression atmosphérique et à une température égale à 85 °C (Millet, 2007 ; O'Brien, 2005) avec une concentration d'électrolyte de saumure saturée en NaOH égale à 300 g/L (Millet, 2007).

TABLE 1.2 – Quelques technologies de production chlore-soude (O'Brien, 2005 ; Kirk, 1998 ; Commission européenne, 2001).

Technologie		Fabricant	$U_c$ (V)	$i$ ( $\text{kA}\cdot\text{m}^{-2}$ )	NaOH (%)
Diaphragme		H4	340	233	12 - 50
		MDC66	310	274	
Membrane		HoechstUhde	295 - 34	2 - 6	33 - 50
		Lurgi	1 - 4	1 - 4	
		Membranes Nafion perfluorées	2.88	-	
Mercure		Uhde	425	10	50
		DeNora	395	10	
		Krebskosmo	425	10	
		Solvay	410	10	

1.2.2.1 Procédé à mercure

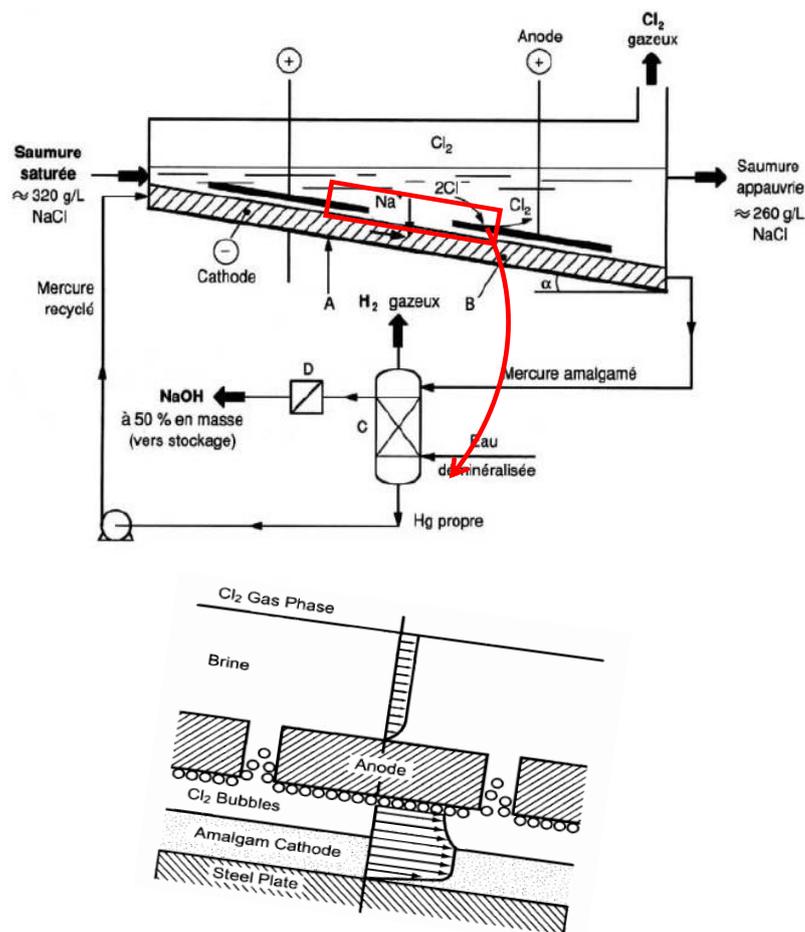


FIGURE 1.3 – Schéma de principe du procédé à mercure (Millet, 2007 ; O'Brien, 2005), A : Plaque de fond cathodique amenant le courant, B : film de mercure formant l'amalgame  $(Na)_{Hg}$ , C : Décomposeur vertical à garnissage en graphite, D : Filtre.

Le procédé à mercure (électrolyseur à mercure) est utilisé depuis 1892 en Europe. Il représentait encore en 1999 environ 58 % de la production totale en Europe de l'ouest (Industrie du chlore et de la soude, 2001), en dépit de l'impact environnemental soulevé par l'utilisation massive de mercure. Comme on le voit sur la figure 1.3, ce procédé fait appel à deux cellules. Dans le premier électrolyseur, de la saumure purifiée et saturée contenant à peu près 25 % de chlorure de sodium s'écoule par une auge allongée, légèrement inclinée par rapport à l'horizontale. Au fond de cette auge, une fine couche de mercure (Hg) circule par gravité le long de la cellule à saumure en même temps que la saumure. Juste au-dessus de la cathode, un ensemble

d'anodes est suspendu. La tension de cellule augmente à mesure que la distance entre l'anode et la cathode s'accroît. En revanche, une trop faible distance peut créer un court-circuit dans la cellule et la distance entre les deux électrodes est généralement de l'ordre de 0.5 mm (Ullmann, 1998).

### 1.2.2.2 Procédé à diaphragme

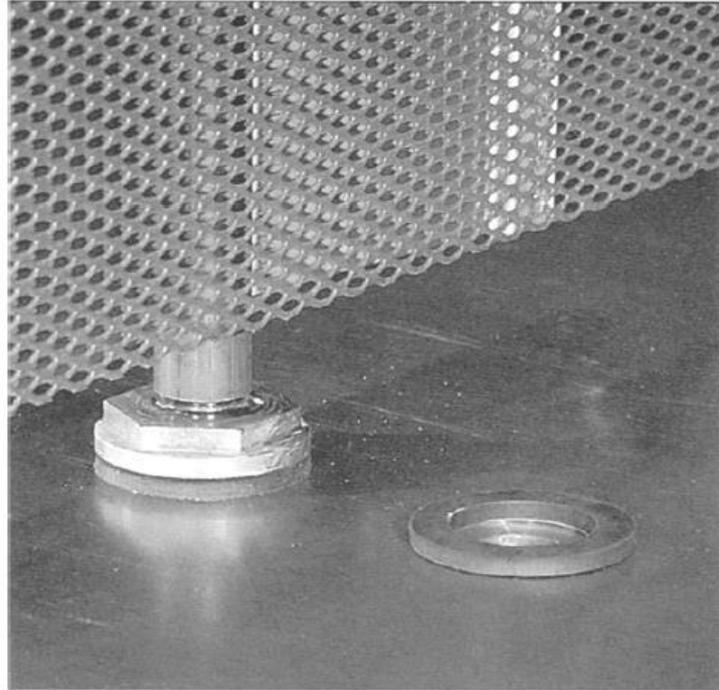


FIGURE 1.4 – Anode sous forme de grille utilisée dans le procédé à diaphragme (O'Brien, 2005).

Le procédé à diaphragme est le premier procédé développé pour la production de chlore et de soude aux Etats Unis en 1880. Le diaphragme poreux est utilisé afin de séparer le chlore (produit dans le compartiment cathodique), de l'hydrogène et de la soude (produits dans le compartiment anodique). Sans ce diaphragme, la rencontre des deux gaz peut conduire à une inflammation spontanée (Kirk-Othmer, 1998). Comme montre le tableau ci-dessus, la soude et le chlorure de sodium quittent l'électrolyseur dans le même effluent, ce qui nécessite un procédé de séparation/récupération de la soude. La figure 1.4 montre une forme d'anode utilisée dans le procédé à diaphragme développé par ELTECH.

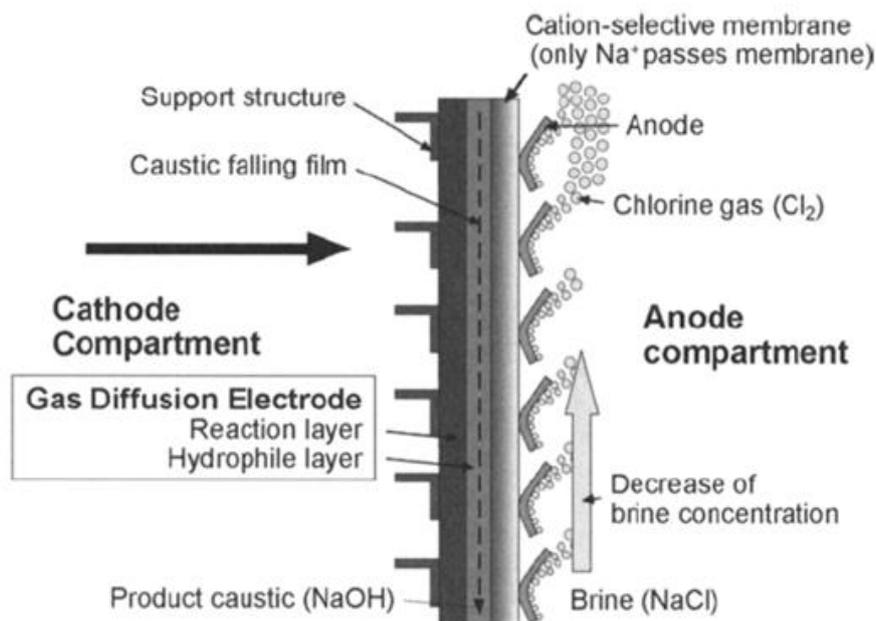


FIGURE 1.5 – Schéma de principe du procédé à membrane (O'Brien, 2005).

### 1.2.2.3 Procédé à membrane

La conception des électrolyseurs à membrane est basée sur l'utilisation d'une membrane échangeuse d'ions qui apparaît comme l'élément le plus crucial de cette technologie. Le premier électrolyseur à membrane est apparu au début des années 70, peu après l'apparition des membranes Nafion en 1970 (O'Brien, 2005). Comme le montre la figure 1.5, la cellule est divisée en deux compartiments (anodique et cathodique). La cellule est alimentée en saumure saturée par son compartiment anodique (tableau 1.2). Les ions sodium migrent à travers la membrane sélective vers la cathode. La forme inclinée de l'anode permet d'évacuer les bulles de chlore vers l'autre partie du compartiment, et par conséquent, de réduire fortement la chute ohmique. Les avantages énergétiques de la technologie avec un espace très mince voire nul (zero-gap cell) en termes de consommation énergétique, environnementaux et le degré de pureté du produit liquide (la solution de chlorure de sodium) par rapport aux électrolyseurs à mercure en font une technologie prometteuse du futur pour la production chlore-soude (European commission, 2001). La figure 1.5 montre schématiquement le procédé à membrane avec une nouvelle conception de l'anode développée par Uhde GmbH.

### 1.3 Différentes configurations d'électrodes avec production de gaz

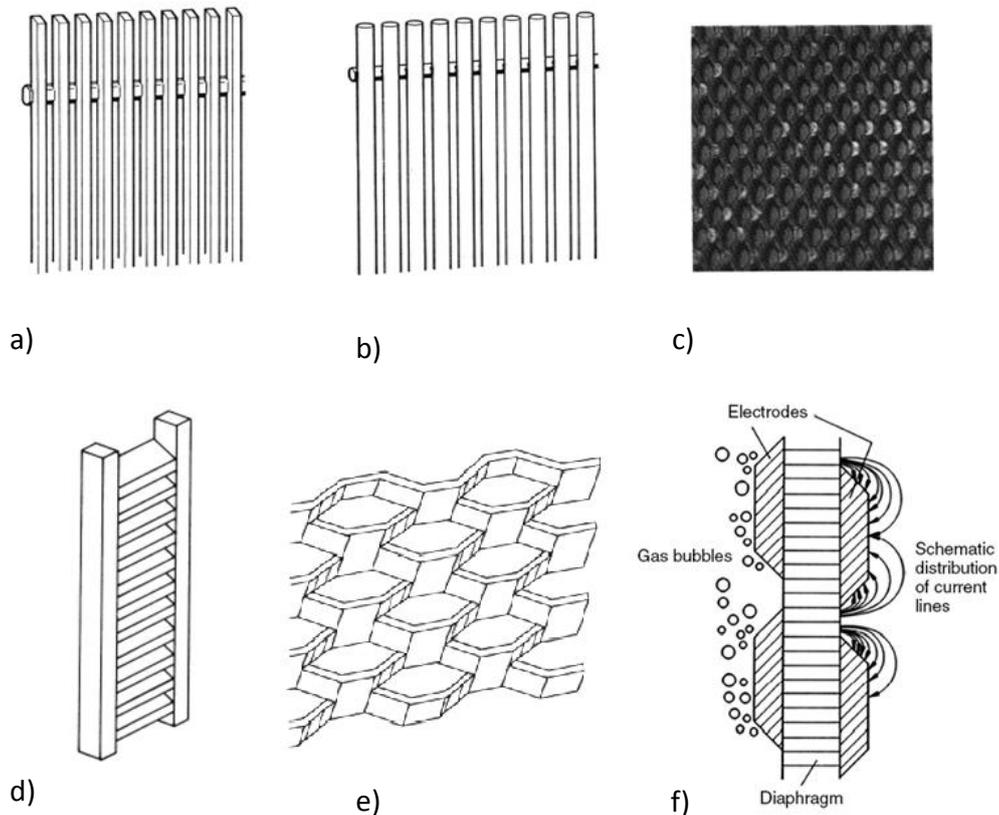


FIGURE 1.6 – Quelques configurations d’anodes pour un meilleur dégagement de gaz : a) électrode sous forme de lamelles, b) électrode sous forme de tiges cylindriques, c) électrode sous forme de grille, d) électrode sous forme de lamelles inclinées, e) électrode déployée (étalée), f) zero-gap cell (Ullmann, 1998 ; Jüttner, 2007 ; Kuhn, 1984).

Le dégagement rapide du gaz est l’une des principales exigences dans la configuration des électrodes. Des configurations d’électrodes proposées dans la littérature pour un dégagement de bulles autres que celles présentées précédemment (figures 1.3, 1.4 et 1.5), sont illustrées sur la figure 1.6. Une autre solution permettant de réduire l’effet des bulles en diminuant leur volume dans l’électrolyte consiste à travailler sous une haute pression selon le principe de la loi des gaz parfaits ou d’une équation d’état plus rigoureuse. À faible densité de courant, les trois structures

(a, b et c) semblent se comporter de la même façon ; cependant, à haute densité de courant, certaines configurations peuvent s'avérer mieux adaptées que d'autres configurations (Ullmann, 1998). On utilise souvent le métal déployé afin de favoriser le désengagement des bulles (Kuhn et al., 1984). Cependant, malgré l'efficacité de cette électrode en termes de désengagement des bulles, la densité de courant risque de ne pas être uniformément répartie le long de l'électrode de structure non homogène (Bisang, 1992), plus particulièrement pour des espaces inter-électrodes faibles. Il est clair que cette synthèse n'est pas exhaustive, car il est également important de comparer les rendements en courant présentés par les différentes technologies, ainsi que les tensions de cellule.

L'évacuation de l'effet Joule dans le réacteur électrochimique peut également être un point crucial afin d'éviter la création des points chauds et l'accumulation locale de la chaleur dans le réacteur, dans des zones soumises à des densités de courant plus élevées. Par ailleurs, l'effet du catalyseur, du pH, de l'état de surface de l'électrode devraient être pris en considération dans une étude plus poussée. Certains facteurs importants interviennent en effet après l'étape de dimensionnement du réacteur. Le choix de matériaux qui constituent l'électrode est essentiel lors de la construction. Le matériau d'électrode doit être non consommable électrochimiquement, stable c'est-à-dire résistant à la corrosion dans la solution électrolytique mais aussi sélectif par rapport à la réaction électrochimique désirée (cinétique et produit) et enfin d'être à des coûts peu élevés, ou du moins acceptables (Pintauro, 2009).

## Chapitre 2

# Études expérimentale et numérique de la distribution de la densité de courant dans une cellule d'électrolyse sans écoulement forcé de liquide

## Introduction

Ce chapitre comporte une étude expérimentale et des travaux de modélisation numérique pour déterminer la distribution de courant à l'anode de la cellule pilote ULCOWIN2 développée par Arcelor-Mittal.

Il est essentiel lors de la conception des systèmes électrochimiques d'évaluer la distribution de la densité de courant à la surface des électrodes, à plusieurs titres. Tout d'abord, selon la loi de Faraday, le flux local de production est directement lié à la densité locale de courant et, dans la mesure du possible, il est préférable que l'intégralité de la surface de l'électrode considérée contribue efficacement à la réaction désirée. De plus, en raison des irréversibilités cinétiques et dues à la chute ohmique, des points chauds peuvent apparaître dans le réacteur dans les zones soumises à des fortes densités de courant. Enfin, puisque cette distribution est liée à la distribution de potentiel, des hétérogénéités importantes de ces deux distributions peuvent compromettre les rendements et la sélectivité : par exemple, des réactions indésirables telles que la dégradation du produit formé ou la croissance de dépôt dendritique peuvent se produire dans les régions de fortes densités de courant, correspondant à des potentiels plus extrêmes. Dans le cas présent, ces problèmes de sélectivité ou de morphologie ne se posent guère, mais il est important de savoir si les ailettes de l'anode de la cellule, conçues pour favoriser le dégagement de gaz, sont actives sur toute leur surface pour le dégagement d'oxygène. Ainsi, cette étude de modélisation numérique de la distribution de la densité de courant sur la cellule pilote ULCO-WIN2 d'ArcelorMittal dans les conditions réelles de fonctionnement devrait permettre d'évaluer la hauteur efficace des ailettes qui constituent l'anode.

Dans ce chapitre, des généralités sur la distribution de la densité de courant dans les réacteurs électrochimiques sont tout d'abord présentées. Puisque ce travail concerne un procédé électrochimique avec production de gaz, les techniques expérimentales de détermination de la fraction volumique occupée par cette phase  $\gamma$  sont également décrites. Puis, nous développons une méthodologie pour cette étude : puisque la mesure directe de distributions de courant semble pratiquement irréalisable dans le pilote fonctionnant dans des conditions réelles, nous avons mis au point une cellule de laboratoire permettant d'évaluer la distribution de courant entre deux anodes placées en vis-à-vis. Pour des raisons d'ordre pratique au laboratoire, la réaction électrochimique considérée dans cette cellule modèle est l'électrolyse de l'eau dans un milieu alcalin dilué dans des conditions opératoires relativement douces de concentration de soude, de pression, et de température. Les résultats expérimentaux obtenus seront comparés aux prédictions d'un

modèle de calcul sur ce système électrochimique. Après validation à l'échelle du laboratoire, le modèle de calcul pourra être appliqué au cas de la cellule Ulcowin2.

## 2.1 Rappels bibliographiques : distributions de courant et taux de vide

Ce paragraphe comporte trois sous-sections : la première a trait aux différentes méthodes expérimentales pour la détermination de distributions de courant ; la deuxième partie est consacrée au taux de vide (ou taux de rétention). Les techniques de prédiction des distributions de courant et les lois physiques afférentes font l'objet de la troisième partie de ce paragraphe.

### 2.1.1 Détermination de la distribution de la densité de courant

La détermination de la distribution de la densité de courant peut être réalisée par l'une des techniques suivantes

#### 2.1.1.1 Utilisation de microélectrodes

La mesure de la densité de courant peut être réalisée par l'utilisation de microélectrodes intégrées dans l'électrode principale (Giron, 1985 ; Wu, 1993). Les microélectrodes doivent être parfaitement isolées de l'électrode principale, mais doivent être portées au même potentiel par l'alimentation électrique ou le potentiostat. Comme le montre la figure 2.1, cette technique permet de mesurer localement la densité de courant. Malgré l'efficacité de cette technique, elle présente quelques inconvénients comme :

- la réalisation technique est très difficile, notamment l'insertion des microélectrodes avec le maintien de l'isolation électrique en évitant de trop modifier la surface globale de l'électrode.
- Un autre inconvénient qui peut se rencontrer au niveau de la sensibilité de l'appareil de mesure de courant où on récupère une faible intensité de courant compte tenu la surface de la microélectrode (le diamètre d'une sonde « microélectrode » est de l'ordre de 1 mm, mais au moyen des techniques dérivées de la microélectronique, il est possible de fabriquer des microélectrodes de quelques micromètres : ces dispositifs sont très utiles dans le cas de milieux assez peu conducteurs, car l'erreur apportée par la chute ohmique est plus faible).

- La détermination exacte de la surface de chaque microélectrode doit être effectuée au préalable ainsi que sa réactivité en tant qu'électrode.

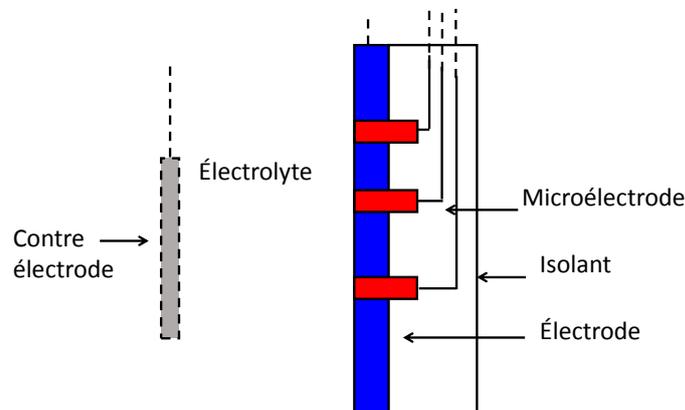


FIGURE 2.1 – Technique de mesure de densité de courant par des microélectrodes.

### 2.1.1.2 Utilisation des électrodes segmentées

Les électrodes segmentées sont souvent utilisées comme une technique de mesure de la distribution de la densité de courant le long d'une électrode. Cette technique consiste à diviser l'électrode en plusieurs parties (ou segments) équivalentes ou non (figure 2.1).

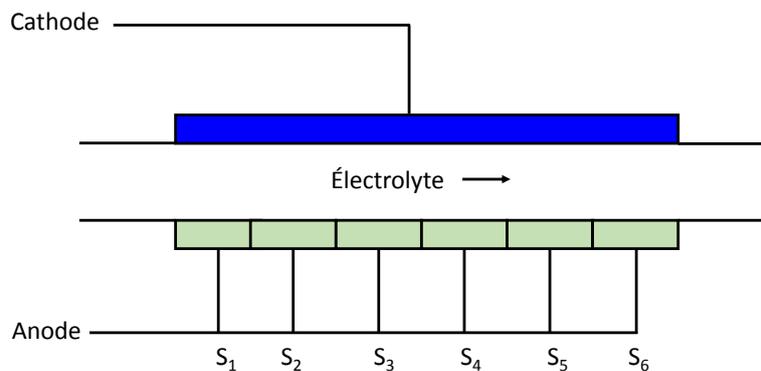


FIGURE 2.2 – Technique de mesure de densité de courant par électrodes segmentées.

La distribution de courant peut ainsi être déterminée de manière discrète et le courant mesuré sur chacun des segments intègre en fait une certaine variation de densité de courant à sa surface. Ces segments sont parfaitement séparés (plus précisément isolés) l'une de l'autre, et présentent

de plus l'avantage d'être plus résistants mécaniquement, donc moins sujets à des défaillances mécaniques telles que la rupture locale de la couche d'isolant. Ces distributions, bien que moins précises peuvent s'avérer suffisantes pour mettre en évidence l'existence de zones à trop fortes ou trop faibles densités de courant par rapport à la densité moyenne sur l'ensemble de la surface de l'électrode. Cette technique, utilisée avec succès dans plusieurs travaux (Funk, 1969 ; Czarnetzki, 1989 ; Qi, 1990 ; Coenen, 1997 ; Weijs, 1997 ; et Chikhi, 2002), a été choisie dans notre étude.

### 2.1.1.3 Utilisation des capillaires de Luggin

Les capillaires de Luggin représentent une méthode intrusive (au contraire des deux techniques précédentes) pour la mesure du potentiel local et de la chute ohmique dans une solution électrolyte, ce qui peut donner accès à la densité de courant locale (selon la loi d'Ohm). Le capillaire de Luggin est une électrode d'une cellule électrochimique autre que celles de la cellule principale (comme montré sur la figure 2.3).

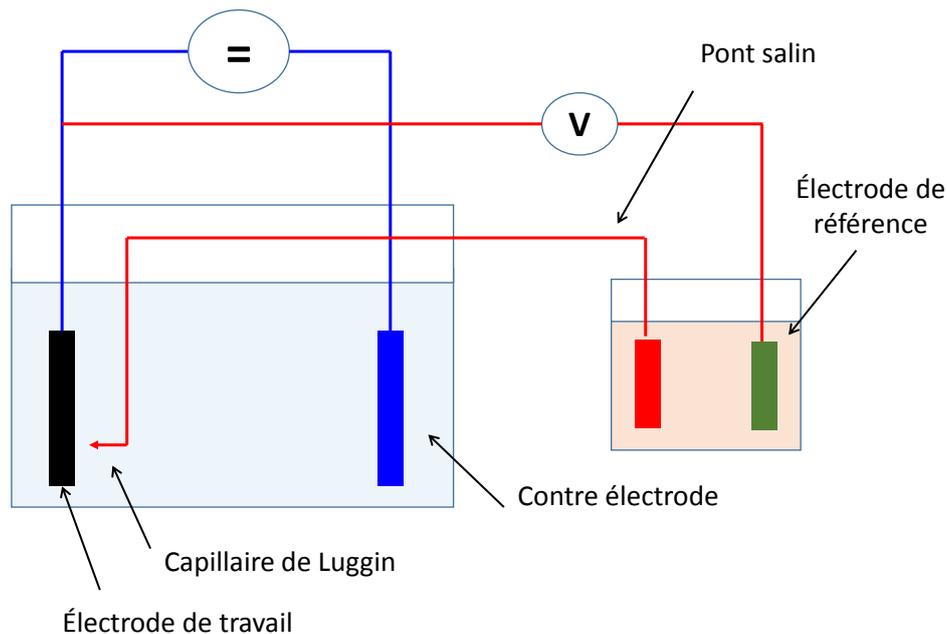


FIGURE 2.3 – Schéma simplifié de la technique capillaire de Luggin (Kogler, 2013).

Elle est constituée d'un pont salin reliant le capillaire proprement dit plongé dans le compartiment principal de la cellule et une électrode de référence placée dans un autre compartiment. Le tube capillaire de Luggin a un diamètre de l'ordre de 2 mm ou moins ; la distance qui le sépare de l'électrode influence l'erreur de mesure commise. En effet, comme le montre la figure

2.3, cette erreur est d'autant plus négligeable que ce tube capillaire est proche de l'électrode (la chute ohmique dans la solution entre la sonde et l'électrode de travail devient faible) (Van der Vliet, 2010). Par conséquent, il est recommandé de placer la sonde le plus près possible à l'électrode. L'un des principaux avantages de cette technique c'est qu'elle permet de déterminer la chute ohmique entre les électrodes (dans le gap anode-cathode) et également la distribution de la densité de courant le long de l'électrode (conformément à la loi d'Ohm). Cette technique a déjà été utilisée par plusieurs chercheurs dans la littérature (Bisang, 1988 ; Bongenaar, 1985 ; Hine, 1984).

## 2.1.2 Taux de vide

### 2.1.2.1 Définition

Le taux de vide de la phase gaz peut être défini de deux manières différentes (Katoh, 2009) ;

- en considérant le rapport entre le volume de gaz et celui de l'émulsion gaz-liquide, ou
- comme étant le rapport entre le volume de la phase gaz  $V_g$  et celui de la phase liquide.

Dans notre étude, la première définition a été retenue, ce qui permet d'écrire :

$$\epsilon_g = \frac{V_g}{V_g + V_l} \quad (2.1)$$

Selon la technique de mesure utilisée, on peut définir deux cas de taux de vide de gaz ; moyen et local.

### 2.1.2.2 Techniques expérimentales de mesure du taux de vide

Les techniques de mesure du taux de vide utilisées, dans notre équipe de recherche, dans les réacteurs diphasiques tels que les colonnes à bulles, les airlifts, les réacteurs agités etc, seront citées ci-dessous. Selon la technique utilisée, on pourra accéder au taux de vide global du réacteur ou moyen (sur une certaine hauteur du réacteur) ou local (à une position donnée du réacteur).

#### 1. Taux de vide moyen

##### Technique volumétrique :

Elle permet d'accéder au taux de vide de gaz moyen dans l'ensemble du réacteur en mesurant la hauteur de la dispersion gaz-liquide ( $H_{l+g}$ ) et la hauteur du liquide clair ( $H_l$ ) avant l'introduction du gaz. Le taux de vide est alors calculé compte tenu de la relation (2.2) comme suit :

$$\epsilon_g = \frac{H_{l+g} - H_l}{H_{l+g}} \quad (2.2)$$

L'erreur obtenue en utilisant cette technique n'est généralement pas négligeable à cause d'une part de la faible différence des niveaux en présence et en absence de gaz (surtout aux faibles vitesses de gaz) et, d'autre part, à cause du problème d'instabilité de la surface libre (surtout aux grandes vitesses de gaz) et par conséquent de lecture de la hauteur de la dispersion gaz-liquide (éclatement des bulles de gaz ou formation de mousse en tête de réacteur) (Euzen, 1993). Cependant, malgré la faible précision des mesures, cette technique continue, du fait de sa simplicité de mise en oeuvre, à être très utilisée dans les colonnes à bulles et les réacteurs diphasiques gaz-liquide (García-Salas, 2005) et permet dans certains cas de valider les résultats moyennés obtenus avec des sondes locales (conductimétriques ou optiques par exemple).

#### **Technique manométrique :**

Cette technique est basée sur la mesure de pression à deux endroits différents du réacteur ou du contacteur, avec des tubes piézométriques par exemple. La dérivée de la pression de mélange gazliquide par rapport à la hauteur est donnée par la relation :

$$\frac{\Delta P}{\Delta h} = \rho_m g (1 - \epsilon_g) \quad (2.3)$$

Il est ainsi possible de déterminer la rétention du gaz entre deux niveaux du réacteur à partir de la mesure de différence de pression statique. En négligeant la densité du gaz devant celle du liquide, on obtient finalement :

$$\epsilon_g = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_m g \Delta h} \quad (2.4)$$

Où

$\epsilon_g$  : taux de vide de la phase gaz,

$\Delta P$  : différence de pression statique entre les deux niveaux,

$\Delta h$  : distance séparant les deux capteurs de pression,

$\rho_m$  : masse volumique de mélange gaz liquide.

Cette méthode est plus fiable que la méthode d'expansion volumétrique précédente puisqu'elle permet de détecter de faibles variations de hauteur de dispersion. Elle est ainsi très utilisée dans les colonnes à bulles et leurs variantes. On notera que le taux de vide

défini ici est moyen, c'est-à-dire qu'il intègre les volumes entre les deux points de mesure de pression. A défaut de tubes piézométriques, on peut faire appel à des capteurs de pression : dans tous les cas, la méthode ne peut être d'une précision acceptable que pour des différences de pression nettement supérieures à 10 Pa, c'est-à-dire pour des distances d'au moins dix centimètres entre les deux points de mesure. Cette technique suppose que la perte de charge est négligeable entre les points de mesure.

**Méthode conductimétrique (ou résistive) :**

Elle est basée sur l'utilisation d'une sonde conductimétrique ou d'électrodes permettant de mesurer la conductivité (ou la résistivité selon la relation (2.5) de la phase liquide ( $\kappa_0$ ) et du mélange gazliquide ( $\kappa$ ), cette dernière étant plus faible que celle du liquide du fait de la présence de la phase gaz dont la conductivité est faible.

$$\delta = \kappa^{-1} \tag{2.5}$$

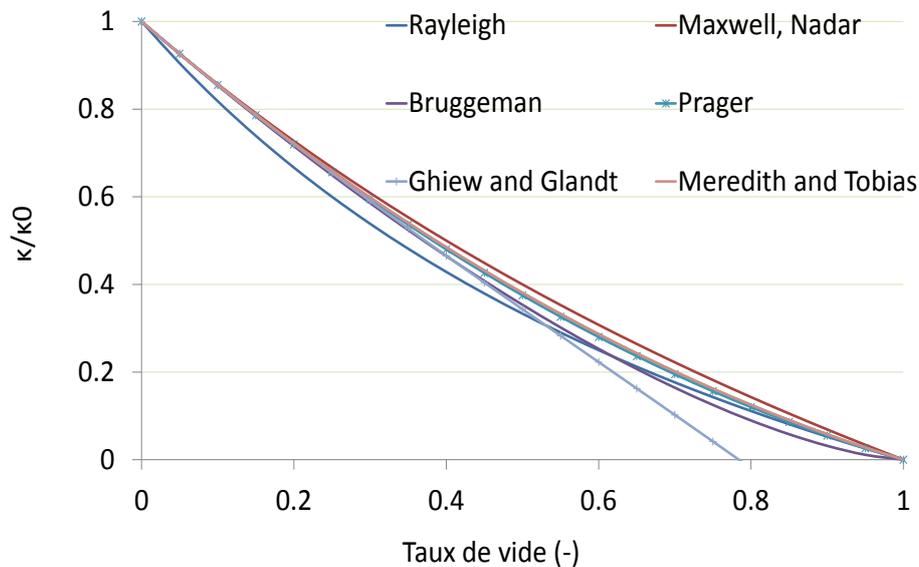


FIGURE 2.4 – Représentation graphique de l'évolution de la conductivité des mélanges gaz-liquide.

Rappelons que, puisque le gaz est isolant, la conductivité équivalente du milieu  $\kappa$  est inférieure à celle de la solution électrolytique  $\kappa_0$ . Le tableau 2.1 et la figure 2.4 montrent certains modèles de conductivité dans les mélanges gaz-liquide. Sur la figure 2.4, on voit

TABLE 2.1 – Corrélations proposées pour l'évolution de la conductivité avec la rétention du gaz dans des mélanges gaz-liquide : modèles de la littérature.

Équation de conductivité	Référence
$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{1-\epsilon_g}{1+\epsilon_g}$	Rayleigh (1892)
$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{1-\epsilon_g}{1+\epsilon_g/2}$	Maxwell (1881)
$\frac{\kappa}{\kappa_0} = (1 - \epsilon_g)^{3/2}$	Bruggeman (1935)
$\frac{\kappa}{\kappa_0} = 1 - 1.5\epsilon_g + 0.5\epsilon_g^2$	Prager (1963)
$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{1-\epsilon_g-0.162\epsilon_g^2-0.241\epsilon_g^3}{1+\epsilon_g/2}$	Ghiew et Glandt (1983)
$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{8(1-\epsilon_g)(2-\epsilon_g)}{(4+\epsilon_g)(4-\epsilon_g)}$	Meredith et Tobias (1961)

une superposition des courbes  $\kappa/\kappa_0 = f(\epsilon)$  pour des taux de vide inférieurs à 60%. Ainsi, à partir de la conductivité électrique équivalente du milieu, mesurée au moyen d'une sonde conductimétrique ou d'un dispositif électrochimique plus sophistiqué, il est possible d'estimer le taux de vide entre les deux électrodes de la sonde.

## 2. Caractéristiques locales de la phase gaz

### Sondes locales

Il est possible d'accéder aux paramètres locaux de la phase gaz (taille, morphologie et vitesse des bulles) en utilisant des sondes de mesures locales telles que les sondes conductimétriques, optiques, à réflexion d'ultrasons. Bien qu'elles soient intrusives et risquent de perturber localement l'écoulement, ces techniques ont souvent été utilisées dans des réacteurs gaz-liquide à espace non confiné tels que les colonnes à bulles, les réacteurs agités etc.

Les techniques locales optiques et conductimétriques permettent d'accéder au taux de vide local de la phase gaz et sont respectivement basées sur la différence d'indice de réfraction entre les deux phases (selon la loi de Snell) et sur la conductivité des phases en présence (liquide ou bulle). Elles sont toutefois déconseillées pour des taux de vide élevés ou dans le cas des bulles de faible diamètre (Kumar, 1996). Pour mesurer la vitesse des bulles, il est possible d'utiliser une bisonde optique ou une sonde à réflexion Doppler d'ultrasons dont la technique repose sur le fait que les interfaces gaz-liquide soient des réflecteurs presque

parfaits des ultrasons. Dans ce dernier cas, la différence entre la fréquence du faisceau transmis et celle (modulée par effet Doppler) du faisceau réfléchi permet d'accéder à la vitesse des bulles.

Bien que les sondes (ou bisondes) optiques et à réflexion Doppler d'ultrasons aient déjà été utilisées dans notre équipe de recherche, ces techniques intrusives ne sont pas adaptées à notre étude. En effet, l'espace occupé par la dispersion gaz-liquide est trop confiné et la taille des bulles est trop faible.

### **Caméra rapide**

Les caractéristiques de la phase gaz (taux de vide et vitesse des bulles) peuvent être déterminées en utilisant une caméra rapide (disponible dans notre équipe de recherche). Cette technique présente l'avantage de ne pas être intrusive. De plus, l'échelle du phénomène peut être choisie en plaçant sur la caméra l'équipement adéquat (gamme d'objectifs, zoom) et la fréquence d'acquisition des images peut être adaptée à la rapidité du phénomène.

Cette technique a été retenue dans notre étude pour la détermination du taux de vide de gaz local ou moyen et de la vitesse des bulles. En effet, l'utilisation d'une caméra rapide apparaît comme une technique indifférente, où on peut déterminer le taux de vide moyen ou local, selon la taille des bulles, la taille de système et le zoom utilisé. Dans la partie expérimentale, cette technique a été choisie pour évaluer le taux de vide local (comme expliqué ci-après dans la partie expérimentale), même si l'information directe donnée par la technique d'analyses d'images donne accès à une fraction surfacique des bulles de gaz, à partir de laquelle on pourra estimer la fraction volume occupée par le gaz.

### **2.1.3 Modélisation de la distribution de la densité de courant**

Les distributions de densité de courant et de potentiel dépendent de la géométrie, de la conductivité de la solution, de la surtension d'activation, de la surtension de concentration, et de certains effets particuliers au voisinage des électrodes (Deconinck, 1992 ; Newman, 1993). La mise en place d'un modèle mathématique permettant le calcul rigoureux de ces distributions peut s'avérer délicat dans certains cas, en dépit des progrès réalisés dans les méthodes numériques d'équations différentielles couplées, et, de manière progressive, on peut considérer plusieurs types de distribution selon la complexité.

- Les distributions de densité de courant et de potentiel de type primaire ne prennent en compte que les phénomènes purement électriques dans le milieu conducteur séparant anode et cathode. Ainsi, ne seront pris en compte ici que la conductivité du milieu et la géométrie de la cellule.
- Les distributions de type secondaires intègrent, en plus des phénomènes de conduction électrique (ionique), la cinétique des phénomènes de transfert de charge aux deux électrodes. Ainsi, les conditions limites - à la surface des électrodes - seront écrites selon les lois cinétiques, en termes de variations de la densité de courant avec le potentiel d'électrode.
- Les distributions dites « tertiaires » font intervenir les différents phénomènes physiques mentionnés plus haut, c'est-à-dire également la variation locale des concentrations, variations liées à l'importance des flux de transport et de transfert de quantité de mouvement ou de matière (voire de chaleur). Ces distributions sont physiquement les plus réalistes puisqu'elles intègrent les phénomènes de transport/transfert, les cinétiques réactionnelles aux électrodes et les dimensions du procédé en relation avec la conductivité du milieu.

Ces distributions seront décrites plus en détails dans le paragraphe 1.3.3.

### 2.1.3.1 Dans la solution électrolyte

Le flux de transport d'une espèce  $j$  dans une solution d'électrolyte diluée peut être déduit à partir de l'équation de Nernst-Planck qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{N}_j = -z_j \lambda_j F c_j \vec{\nabla} \phi - D_j \vec{\nabla} c_j + c_j \vec{V} \quad (2.6)$$

La figure 2.5 schématise les trois modes de transport de matière dans une solution d'électrolyte.

L'équation de Nernst-Planck comporte :

La migration (1<sup>er</sup> terme) : correspondant au mouvement des espèces chargées et qui est provoqué par une différence de potentiel appliquée aux électrodes,

La diffusion (2<sup>ème</sup> terme : Loi de Fick) traduit l'importance du mouvement spontané des espèces sous l'influence du gradient d'activité ou de concentration créé par exemple à la suite d'oxydoréduction à la surface de l'électrode.

La convection (3<sup>ème</sup> terme) correspond au mouvement d'ensemble des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques extérieures (par convection forcée avec agitation ou par pompage) ou on s'est-à-dire par convection naturelle, sous l'effet de gradients de densité de courant dus à des gradients locaux de température ou de concentration.

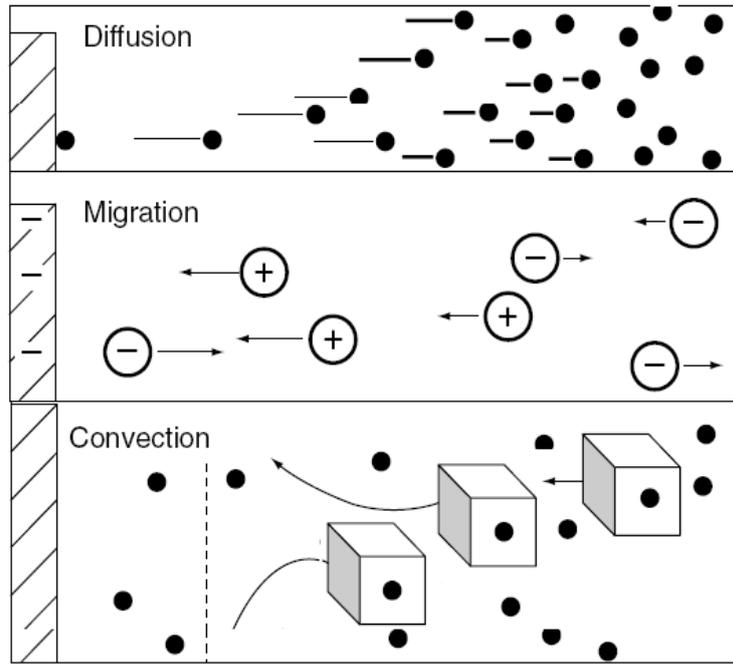


FIGURE 2.5 – Les trois modes de transport de matière dans une solution électrolytique (Wang, 2006).

Le courant électrique résultant de ces trois types de transport correspond à la somme des flux molaires des différentes espèces, pondérée par la charge de l'espèce correspondante comme suit : (Newman, 1991 ; Coueret et Storck, 1993 ; Wang 2006)

$$\vec{i} = \sum_{j=1}^n z_j F \vec{N}_j \quad (2.7)$$

L'équation de neutralité électrique est donnée par

$$\sum_{j=1}^n z_j c_j = 0 \quad (2.8)$$

En combinant les relations (2.6), (2.7) et (2.8), on aboutit à la relation :

$$\vec{i} = -\kappa \overrightarrow{grad} \phi_s - F \sum_{j=1}^n z_j D_j \overrightarrow{grad} c_j \quad (2.9)$$

avec

$$\kappa = F^2 \sum_{j=1}^n z_j^2 \frac{D_j}{RT} c_j \quad (2.10)$$

L'équation (2.9) montre que la densité de courant est due à des gradients de potentiel et de concentration. Dans ce qui suit, la conductivité est considérée uniforme dans toute la solution électrolyte.

## Bilan de matière et de charges électriques

### Bilan de matière

Le bilan de matière local dans un système quelconque s'écrit sous sa forme générale comme suit :

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_j + R_j \quad (2.11)$$

Dans lequel  $R_j$  est le taux de production de l'espèce  $j$  dans la solution.

En combinant l'équation (2.6) et (2.11) avec l'hypothèse de l'absence de réaction chimique dans la solution ( $R_j = 0$ ), on obtient

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{c}_j = z_j F \vec{\nabla} \cdot (u_j c_j \vec{\nabla} \phi) + \vec{\nabla} \cdot (D_j \vec{\nabla} c_j) \quad (2.12)$$

### Bilan de charges électriques

Dans le cas où il n'y a ni production ni disparition de charges électriques au sein de l'électrolyte, le bilan sur les charges électriques s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i} = 0 \quad (2.13)$$

En combinant les relations (2.9) et (2.13), on obtient

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i} = -\kappa_0 \nabla \cdot (\overrightarrow{grad \phi_s}) - F \sum_{j=1}^n z_j D_j \overrightarrow{grad c_j} = 0 \quad (2.14)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i} = -\kappa_0 \Delta \phi_s - F \sum_{j=1}^n z_j D_j \Delta c_j = 0 \quad (2.15)$$

#### 2.1.3.2 Aux parois isolantes

Les charges électriques ne peuvent pas pénétrer dans les parois isolantes, et le flux d'une espèce  $j$  au vecteur normal à la paroi  $\vec{n}$  est donné par

$$N_j = \vec{N}_j \cdot \vec{n} = 0 \quad (2.16)$$

La relation de Nernst-Einstein introduit le coefficient de diffusion ionique comme suit :

$$D_j = RT u_j \quad (2.17)$$

En combinant la relation (2.16) à la relation de Nernst-Einstein (2.6), sachant que la vitesse du liquide à la paroi est nulle, on obtient :

$$z_j F c_j \frac{\partial \phi}{\partial n} + RT \frac{\partial c_j}{\partial n} = 0 \quad (2.18)$$

Cette équation peut être écrite comme suit :

$$F \frac{\partial \phi}{\partial n} \sum_{j=1}^n z_j^2 c_j + RT \frac{\partial}{\partial n} \sum_{j=1}^n z_j c_j \quad (2.19)$$

L'équation de neutralité électrique (2.8), implique que  $\sum_{j=1}^n z_j c_j$  s'il n'y a au moins un couple qui vérifie  $z_j \neq 0$  etc<sub>j</sub>. La solution de l'équation (2.19) est donnée par :

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial n} = 0 \quad (2.21)$$

### 2.1.3.3 Aux électrodes

Au niveau des électrodes et selon les hypothèses considérées, nous pouvons considérer une distribution de la densité de courant soit primaire, secondaire ou tertiaire comme nous l'avons décrit plus haut. Pour prendre en compte l'importance des phénomènes au voisinage de l'électrode, certains auteurs négligent l'effet du gradient de concentration et des surtensions d'activation à l'électrode, et par conséquent, les surtensions d'activation et de concentration (Mandin et al., 2009; ; Low et al., 2007; ; Martens et al., 1995; ; Steffen et al., 1995; ; Simek et al., 1987).

D'autres auteurs ne prennent en compte que la surtension d'activation, négligeant ainsi le gradient de concentration dans l'électrolyte et, par la suite, la surtension de concentration au voisinage de l'électrode (Kristal et al., 2008; ; Low et al., 2007; ; Yang et al., 2006; ; Mandin et al., 2005; ; Steffen et al., 1995; ; Bisang et al., 1994; ; Kawamoto et al., 1992; ; Katagiri et al., 1989; ; Simek et al., 1987). Le cas le plus complexe correspond à la prise en compte de l'effet de gradient de concentration et de l'effet de la surtension d'activation à l'électrode (Kuzmin et al., 2009; ; Low et al., 2007; ; Yang et al., 2003; ; Georgiadou et al., 2003; ; Duchanoy et al., 2000).

### Distribution primaire de la densité de courant

Dans le cas d'une distribution primaire, le gradient de concentration dans l'électrolyte est négligé et les phénomènes d'activation sont supposés être infiniment rapides, ce qui revient à négliger les deux surtensions d'activation et de concentration au niveau des électrodes. La solution a le même potentiel que l'électrode à l'interface liquide-solide. Dans ce cas, la distribution de densité de courant ne dépend que de la conductivité de la solution et de la géométrie de la cellule électrochimique. Le transport de charges électriques est limité uniquement par la chute ohmique

dans la solution. La figure 2.6 schématise la variation de potentiel pour une distribution primaire de la densité de courant.

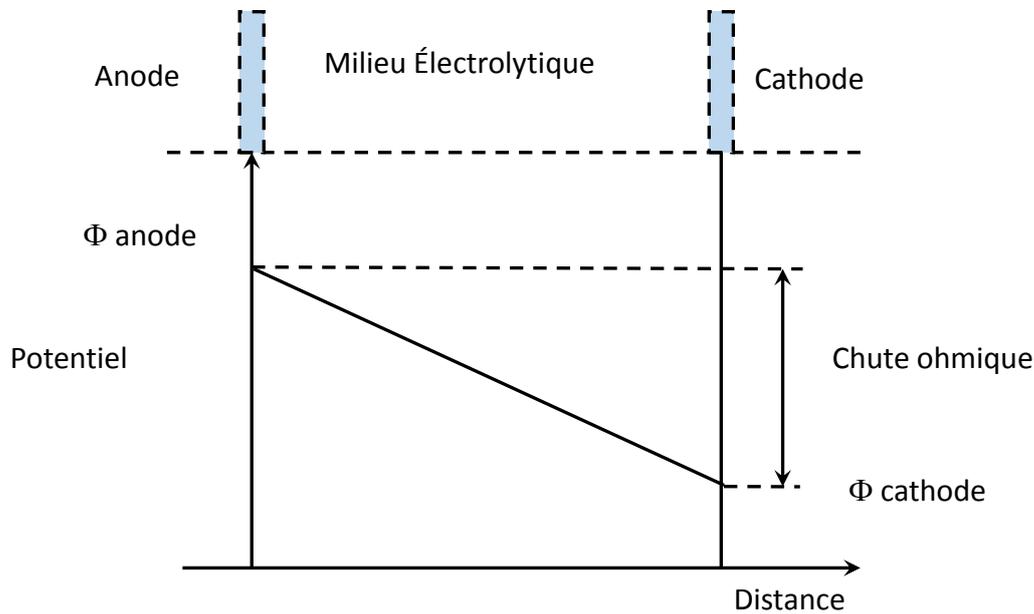


FIGURE 2.6 – Variation du potentiel pour une distribution primaire de la densité de courant.

Si nous considérons un système à deux dimensions, la relation (2.15) devient

$$-\kappa_0 \Delta \phi_s = 0 \implies \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial y^2} = 0 \quad (2.22)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} \phi_a &= E_a && \text{à l'anode} \\ \phi_c &= E_c && \text{à la cathode} \\ \frac{\partial \phi}{\partial n} &= 0 && \text{aux parois isolantes et à la surface libre} \end{aligned}$$

### Distribution secondaire de la densité de courant

Dans le cas d'une distribution secondaire, l'effet de la surtension d'activation au niveau des électrodes est pris en compte, contrairement à la surtension de concentration qui est négligée. La surtension d'activation représente la limitation cinétique du transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte (à travers la double couche électrochimique) comme montré sur la figure 2.7. Dans ce cas, la distribution de courant est fonction de la conductivité de la solution, de la

géométrie de la cellule et des paramètres cinétiques des électrodes. L'équation (2.22) garde la même forme que dans le cas d'une distribution primaire, cependant les conditions aux limites changeront comme suit en utilisant l'équation de Tafel pour quantifier la cinétique de transfert de charge à l'électrode :

$$\begin{aligned}
 i_a &= i_{a,0} \exp\left(\frac{+\alpha_a F}{TR}\right) && \text{à l'anode} \\
 i_c &= i_{c,0} \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{TR}\right) && \text{à la cathode} \\
 \frac{\partial \phi}{\partial n} &= 0 && \text{aux parois isolantes et à la surface libre}
 \end{aligned}$$

Avec  $\eta_c$  et  $\eta_a$  sont les surtensions cathodique et anodique respectivement définies comme suit

$$\eta_c = E_c - E_{c,0} - \phi_c$$

$$\eta_a = E_a - E_{a,0} - \phi_a$$

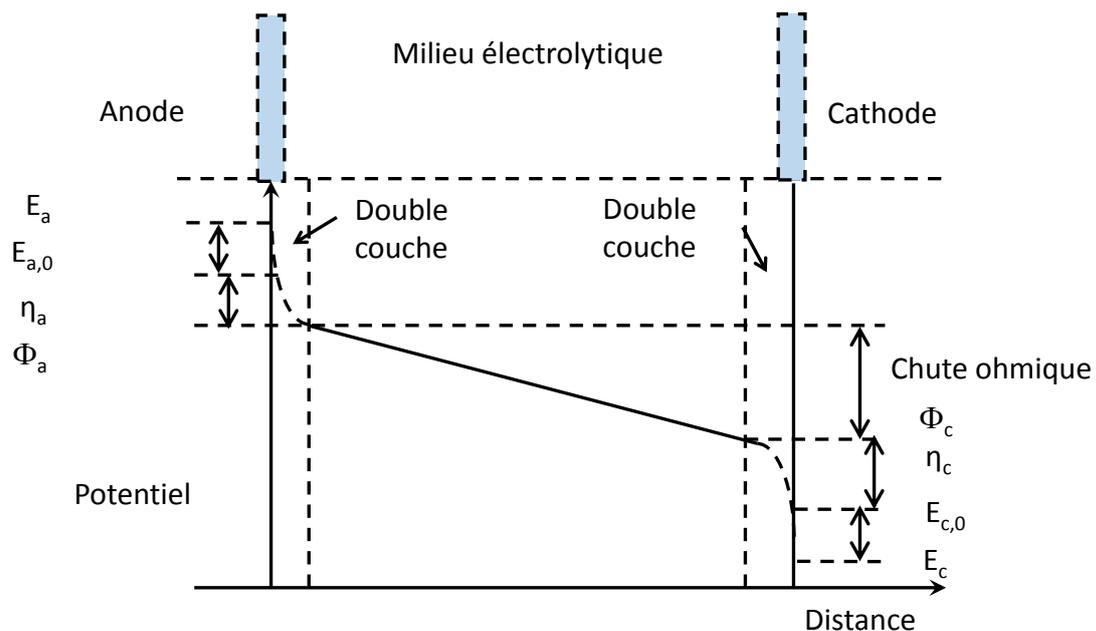


FIGURE 2.7 – Technique de mesure de densité de courant par des microélectrodes.

### Importance relative de la résistance ohmique par rapport à la surtension d'activation (Nombre de Wagner)

L'importance relative de la résistance ohmique par rapport à la surtension d'activation est estimée par le nombre adimensionnel de Wagner. Il est utilisé pour caractériser l'importance

relative des résistances à l'interface et dans l'électrolyte. Il permet également de caractériser la transition entre les caractères primaire et secondaire des distributions de densité de courant. Il est alors défini comme le rapport de la résistance de surtension d'activation au voisinage de l'électrode à la résistance ohmique dans la solution

$$W_a = \frac{d\eta/di}{L/\kappa} \quad (2.23)$$

En considérant la loi de Tafel et la surtension d'activation à l'anode, on peut écrire

$$\frac{di}{d\eta} = \frac{di}{-d\phi} = i_0 \beta \exp(-\beta\eta) = \beta i$$

Le nombre de Wagner devient :

$$W_a = \frac{\kappa}{L\beta i} \quad (2.24)$$

La figure 2.8 montre les profils de la distribution de la densité de courant pour des nombres de Wagner entre 1 et 3 dans une cellule parallélépipédique. On observe que le courant est plus uniforme pour des nombres de  $W_a$  plus élevés : les distributions secondaires sont plus uniformes que les distributions primaires.

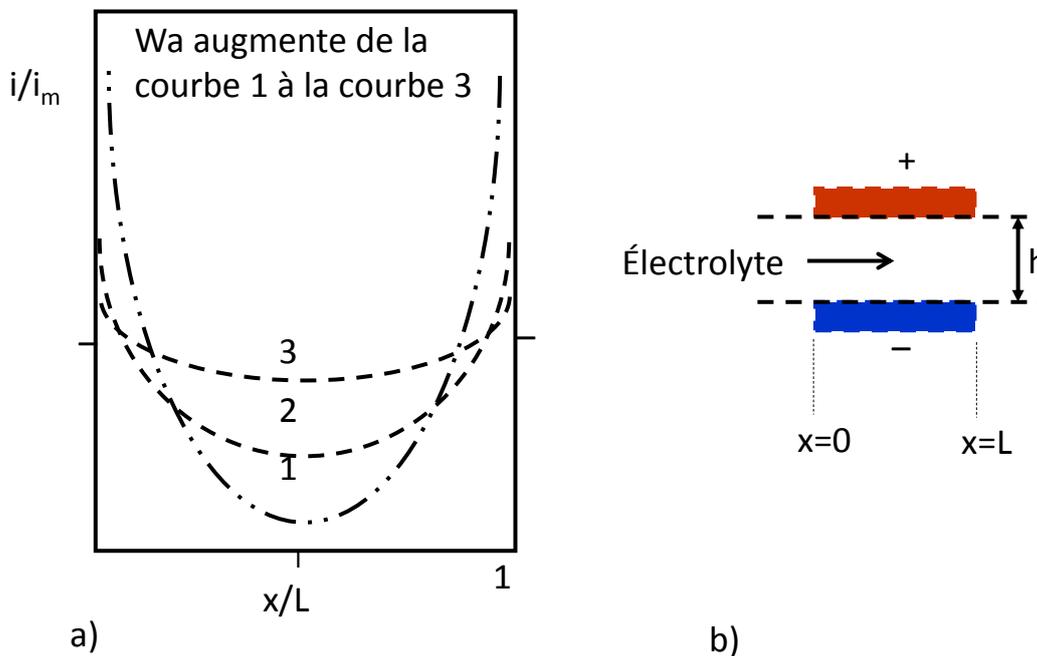


FIGURE 2.8 – Distribution de la densité de courant a) pour des nombres de  $W_a$  entre 1 et 3. b) Cellule parallélépipédique (Newman, 1993).

**Remarque :**

On peut considérer des lois cinétiques à l'électrode autres que la loi de Tafel. Une loi linéaire de forme  $i = a\eta + b$  peut par exemple être utilisée pour des surtensions d'activation faibles (Yang, 2006; Coeuret et Storck, 1993). Dans ce cas, assez rare dans la pratique, cette approximation permet un gain considérable de temps de calcul.

**Distribution tertiaire de la densité de courant**

La distribution tertiaire de la densité de courant prend en compte le gradient de concentration dans l'électrolyte ainsi que la relative lenteur des phénomènes de transfert de charges au niveau des électrodes. La surtension de concentration est due à un manque d'espèces électro-actives à la surface de l'électrode (Bongenaar-Schlenter, 1984), causé par une limitation du transfert de masse à la surface de l'électrode. Dans ce cas, il est nécessaire donc de considérer les termes de diffusion et de convection dans l'équation de Nernst-Planck pour toutes les espèces en solution ainsi que le terme de migration, dans le cas de concentrations en électrolyte support autre que l'espèce électroactive. Ce genre de distribution de courant est souvent rencontré dans les solutions diluées où on rencontre des limitations par transfert de matière. L'équation de Nernst-Planck montre que la vitesse de la solution électrolytique intervient dans le transfert de courant électrique, par conséquent, il est nécessaire de résoudre l'équation de continuité et de Navier-Stokes afin de déterminer le champ de vitesse de différentes espèces. La résolution numérique d'un tel système reste très coûteuse en temps de calcul et en place mémoire (Duchanoy, 1999), en dépit de l'énorme amélioration des puissances de calcul et des routines de calcul. La génération des bulles électrogénérées peut rendre le problème beaucoup plus complexe. Ceci incite les auteurs à considérer certaines hypothèses simplificatrices afin d'alléger le calcul. La figure 2.9 schématise la variation du potentiel pour une distribution tertiaire de la densité de courant.

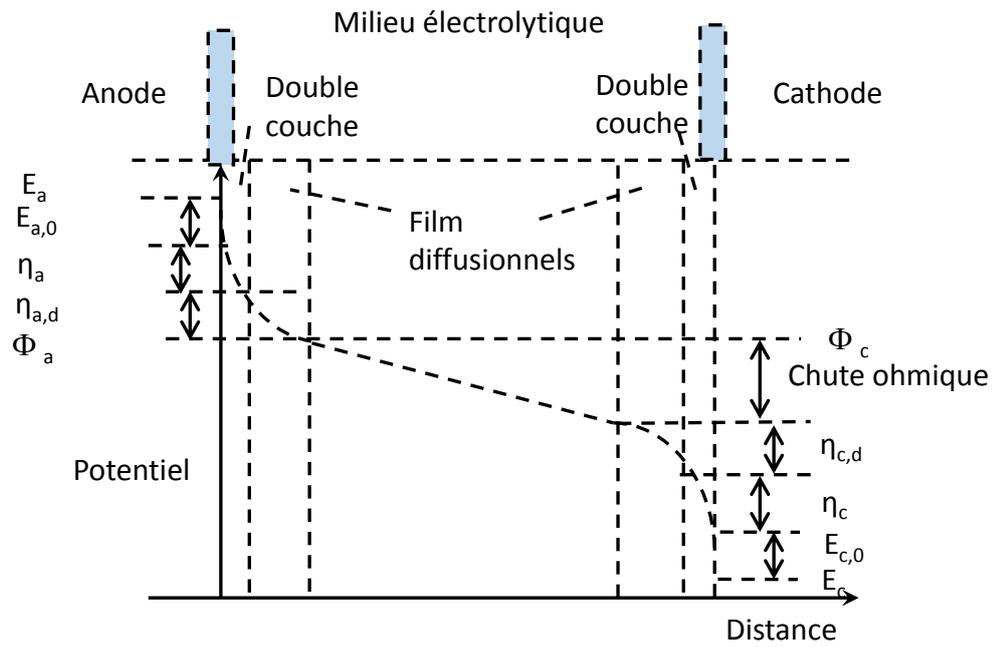


FIGURE 2.9 – Distribution de la densité de courant a) pour des nombres de  $Wa$  entre 1 et 3. b) Cellule parallélépipédique (Newman, 1993).

## 2.2 Partie expérimentale

### 2.2.1 Méthodologie

La méthodologie employée ici et exposée dans ce paragraphe concerne la transition de la cellule pilote fonctionnant sous écoulement forcé de liquide en cellule de laboratoire fonctionnant sans écoulement forcé de liquide par découplage hydrodynamique/électrochimie.

#### Description de la cellule pilote de production électrochimique de fer

La cellule pilote version Ulcowin2 conçue par ArcelorMittal est composée d'une cathode plane en graphite d'une surface égale à  $0.1 \text{ m}^2$  ( $0.67 \times 0.15 \text{ m}^2$ ) et d'une anode disposée parallèlement au dessus de la cathode (avec un espace de 15 mm). Inspirée des technologies d'anodes de cellule de production de chlore (Kuhn, 1971), cette anode n'est pas plane, mais consiste en une série de lames parallèles, perpendiculaires au plan de la cathode (figure 2.10), pour favoriser le désengagement des bulles d'oxygène lors du milieu électrolytique, éviter la possible réduction à la cathode de l'oxygène formé et réduire la chute ohmique. Dans cette configuration, environ 120 lames de nickel de 40 mm de long et épaisses de 2.5 mm sont fixées au support de l'anode, avec un espacement inter-ailettes de 3.04 mm.

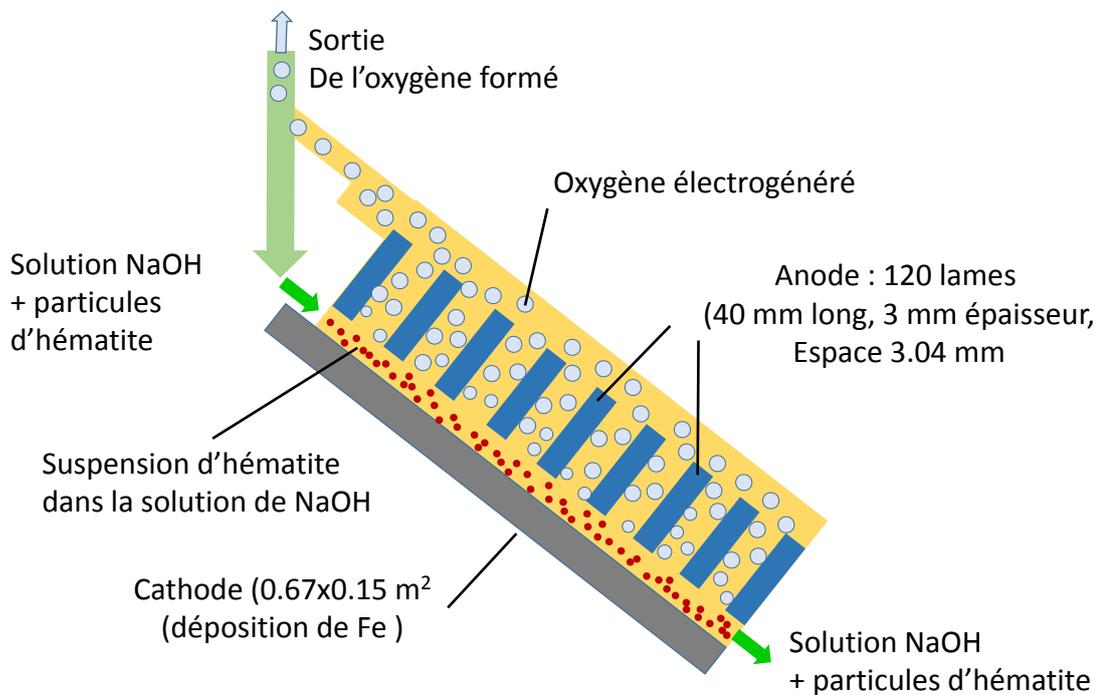


FIGURE 2.10 – Schéma général de la cellule pilote.

La suspension chargée en particules d'hématite (1/3 wt% d'eau, 1/3 wt% d'hydroxyde de sodium et 1/3 wt% de particules d'hématite de diamètre moyen proche de 10  $\mu\text{m}$ ) est injectée continûment dans l'espace inter-électrodes avec une vitesse de 15  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  environ. La conception globale de la cellule a été choisie de manière à favoriser la circulation du liquide (également) entre les lames des ailettes sous l'action des bulles électrogénérées avant de redescendre dans la cellule avec la suspension fraîche, en un mouvement d'air lift électrochimique. La cellule est inclinée à 45° ce qui favorise l'écoulement de la suspension concentrée et fonctionne en continu à une température égale à 100°C et sous pression atmosphérique (figure 2.10) (Lavelaine, 2008).

### Choix du système électrochimique

Nous avons cherché à mettre au point un système modèle comportant une anode constituée d'ailettes parallèle et mettant en oeuvre des réactions avec dégagement de gaz, au moins à une électrode et fonctionnant dans des conditions opératoires plus aisées que celles du procédé de production de fer. Les choix suivants ont été faits :

1. Afin de s'affranchir de la concentration très forte en hydroxyde de sodium, une autre réaction à la cathode a été choisie. Il s'est avéré que le dégagement d'oxygène pouvait être un bon candidat. L'électrolyse de l'eau, globalement effective dans la cellule modèle, peut être mise en oeuvre dans des milieux nettement plus dilués, et évite de surcroît la mise en circulation de suspension de solides certes finement divisés, mais dont la masse volumique est très supérieure à celle de la solution de soude.
2. Les phénomènes de réduction électrochimique d'hématite ne sont pas abordés ici. Au contraire, le dégagement d'oxygène est le point clé de ce travail. On considère souvent que les réactions mises en jeu dans l'électrolyse de l'eau ou la production de chlore soude ne sont que très peu contrôlées par le transfert de matière. Ainsi, sur cette hypothèse, on pourrait calculer les distributions de courant et de potentiel dans la cellule, de type primaire et secondaire seulement. Sur le plan expérimental, puisque les phénomènes de transfert de matière et de quantité de mouvement sont liés, il semble possible concevoir la cellule de laboratoire sans circulation forcée d'électrolyte, quitte à vérifier par la suite le bien-fondé de cette hypothèse.

La méthodologie adoptée dans ce travail repose sur le découplage des phénomènes électrochimiques et hydrodynamiques, ce qui nous a permis de travailler dans une cellule fermée, c'est à dire, sans écoulement forcé de liquide. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite.

La figure 2.10 montre l'existence d'une symétrie entre deux anodes voisines, ce qui nous a permis de simplifier la géométrie de la cellule et de travailler uniquement avec deux anodes comme le montre la figure 2.11 (montrée ci-après).

## Ce travail

Dans ce travail, la cellule modèle est le siège de l'électrolyse de l'eau à des densités de courant modérées, du même ordre que celles du procédé pilote de réduction d'hématite. Par conséquent, on s'intéresse uniquement à la réaction anodique de dégagement des bulles d'oxygène. Pour simplifier notre étude expérimentale, nous proposons une cellule équivalente pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin où nous avons l'oxydation de ions  $OH^-$  en oxygène (sous forme des bulles) et en eau à l'anode, et la réduction des ions de l'eau en hydrogène à la cathode (sous forme des bulles). Ce travail est divisé en deux parties :

- La première partie est consacrée pour la détermination du taux de vide entre les deux plaques d'anode.
- Dans la deuxième partie, nous avons étudié expérimentalement la distribution de courant à l'anode dans différentes configurations de l'espace inter-ailettes ( $e = 2, 4$  et  $6$  mm), valeurs du même ordre de grandeur que dans la cellule pilote. Une partie complémentaire de modélisation de la distribution de la densité de courant est nécessaire pour pouvoir valider le type de modélisation et d'estimer la densité de courant à la cathode «équivalente » (c'est-à-dire juste en dessous des deux anodes comme expliqué plus loin (pour  $500, 1000$  et  $2000 A.m^{-2}$ )).

## 2.2.2 Dispositif expérimental

### 2.2.2.1 Description de la cellule expérimentale

La cellule montrée dans la figure 2.11 est constituée d'une cuve en matériau polymère, PVC pour les faces latérales, PMMA sur les deux autres faces afin de pouvoir visualiser le dégagement d'oxygène, et d'un dispositif supportant deux anodes parallèles qui est plongé au milieu de la cellule. La cellule comporte quatre électrodes en nickel : deux anodes et deux cathodes. Pour avoir la même forme d'anode que la cellule pilote, les deux anodes sont fixées en vis-à-vis sur le support en PVC conçu de manière à pouvoir faire varier l'écartement entre les deux anodes. Sur les deux anodes se produit le dégagement de bulles d'oxygène, comme le cas dans la cellule pilote. Deux cathodes sont fixées sur les parois latérales de la cellule ; l'ensemble de la cellule

possède une symétrie par rapport au plan médian passant entre les deux anodes (figure 2.11). Les électrodes utilisées dans cette étude ont été polies par un papier émeri 1200 mesh avant les essais électrochimiques.

### L'anode

Dans ce travail, nous choisissons la technique d'anode segmentée afin de déterminer la distribution de courant. Les deux plaques d'anode sont divisées en 14 segments (avec sept segments dans chaque plaque). Les plaques sont parfaitement isolées les unes des autres par un mince film de polycarbonate (de 0,125 mm d'épaisseur) et fixée par une résine de type Araldite™, pouvant résister au milieu alcalin (jusqu'à 30% massique). La largeur de toutes les électrodes utilisées dans la cellule est de 30 mm. Les dimensions des segments d'anode sont détaillées dans la figure 2.11. La surface active (qui n'est pas la même que la surface géométrique) a été déterminée par la Loi de Cottrell (annexe 1.1), avec un système électrochimique modèle.

On peut prévoir, au vu de la géométrie de la cellule, que la densité de courant diminue progressivement le long de l'anode (du bas vers le haut). Elle est très élevée en bas et diminue progressivement le long de l'anode. Pour cette raison, et pour récupérer des courants mesurables, la hauteur de la cinquième et la sixième plaque a été doublée par rapport à celle de la première plaque. La hauteur de la dernière plaque est quatre fois supérieure à la hauteur de la première plaque, afin de mesurer des courants partiels d'ordres de grandeur pas trop différents. Deux segments de Plexiglas (PMMA) ont été placés en bas des deux plaques anodes afin d'assurer une densité de courant uniforme dans l'espace inter-ailettes, avec des plans équipotentiels parallèles aux anodes, ceci afin de reproduire une cathode équivalente à celle de la cellule pilote.

### Cathode

À la cathode, se produit la réaction de réduction d'eau en  $H_2$ . La cathode de la cellule est constituée de deux plaques ( $20 \times 30 \text{ mm}^2$ ) et fixées sur les parois latérales de la cellule pour avoir un courant homogène dans la section AA' (figure 2.11). La raison pour laquelle nous n'avons pas fixé les cathodes directement en dessous des anodes est seulement pour éviter que les bulles d'hydrogène s'écoulent dans le milieu avec les bulles d'oxygène. Nous appellerons la section AA' la cathode équivalente dans ce qui suit. Elle représente une cathode équivalente de la cellule pilote, selon la conception de cette cellule (figure 2.10). En général, les électrolyseurs industriels (de chlore-soude par exemple) fonctionnent sous une densité de courant qui varie entre 1000 à 8000  $A.m^{-2}$ , densité qui sera définie sur la base de la section AA'.

### **Alimentation**

L'alimentation électrique est assurée par un générateur de courant continu (Agilent). Le potentiel appliqué a varié entre 3.75V (min) et 12.20V (max), qui correspond un courant 60 mA (mix) et 380 mA (max). L'effet Joule et les irréversibilités des deux réactions augmentent la température locale de liquide dans l'espace inter-ailettes pouvant atteindre plusieurs degrés Celsius après quelques minutes.

Pour éviter l'augmentation locale de la température dans l'espace inter anode par cet effet, la cellule est immergée dans un bain thermostaté muni d'une agitation pour améliorer l'évacuation de la chaleur. La température du bain thermostat a été variée afin de maintenir une température constante de la solution dans l'espace inter-ailettes et égale à  $21 \pm 4$  °C. La température est contrôlée par un thermocouple inséré entre les deux anodes.

### **Mesure du courant**

Le courant traversant chaque électrode dans la cellule est mesuré par un jeu de résistances montées sur une plaque et un multimètre. On a choisi une faible résistance égale à 1 Ohm pour chacun des segments afin de ne pas perturber le système. Le circuit électrique est illustré dans la 2.11. Les résistances sont soudées sur un circuit électronique imprimé. La résistance des fils électriques a été négligée. Le système (Multimètre et alimentation) est piloté par un micro-ordinateur avec un programme réalisé sous Labview par notre ingénieur en électronique (service CIEL). Le multimètre utilisé peut mesurer le courant sur les 16 voies (les 12 segments de l'anode, et les deux cathodes). Pour chaque plaque anode, le multimètre fait la moyenne sur 20 mesures. Le commutateur permet de changer la voie mécaniquement pour une autre plaque.

### **Mesure de taux de vide**

Il est clair que, dans notre cas, le taux de vide moyen ne fournit pas une information précise sur la conductivité en bas des anodes. Pour cette raison que nous avons tenté de déterminer le taux de vide de manière plus locale.

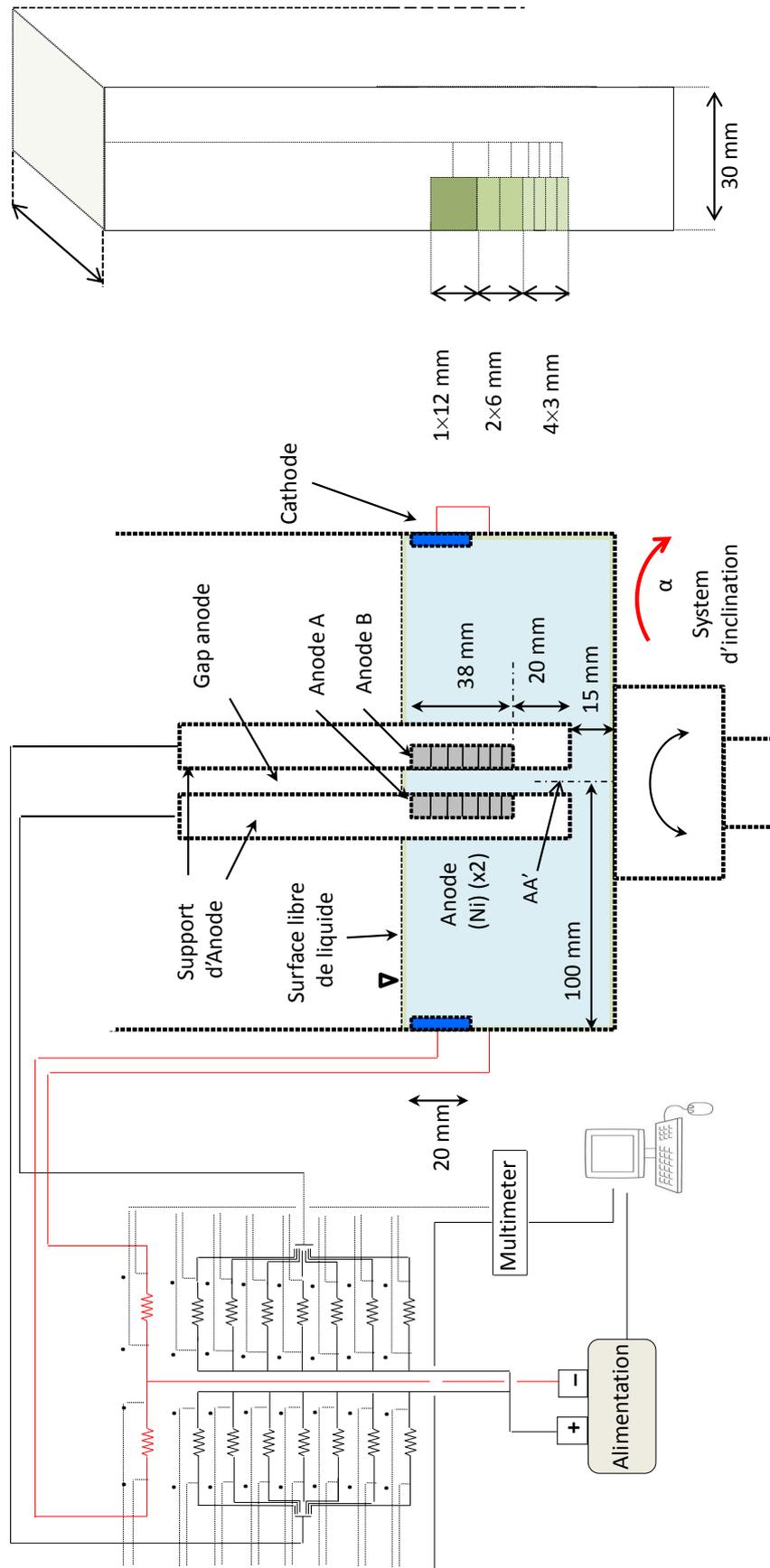


FIGURE 2.11 – Dispositif expérimental pour mesurer la distribution de courant dans l'espace inter-ailettes.

L'utilisation des techniques de mesure de taux de vide local citées dans le paragraphe 2-1 apparaissent difficiles à mettre en oeuvre pour des raisons de taille de système, ou de non disponibilité dans notre laboratoire. Des essais préliminaires ont été menés par des mesures conductimétriques et en appliquant la relation de Bruggeman  $\epsilon_g = 1 - (\kappa/\kappa_0)^{2/3}$ . Dans ce but, deux électrodes de nickel de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  ont été insérées en vis-à-vis sur les supports en PVC, 10 mm au-dessus des anodes segmentées : l'ensemble de ces deux électrodes supplémentaires jouant le rôle de sonde conductimétrique. Les deux électrodes ont été connectées à un générateur de signaux alternatifs pour des mesures d'impédance électrochimique dans le domaine 10 kHz - 10 Hz ; la tension continue était nulle et l'amplitude a été variée entre 5 et 50 mV. La résistance du volume contenu dans le volume de cette sonde a été mesurée comme la valeur de l'impédance à composante imaginaire nulle, avec et sans dégagement de gaz, afin de déduire le rapport des conductivités ( $\kappa/\kappa_0$ ) de la relation de Bruggeman est l'inverse du rapport ( $R/R_0$ ) des résistances ohmiques mesurées.

L'utilisation de cette technique dans un milieu très conducteur, avec un faible taux de gaz pose un problème de sensibilité de conductimètre et de reproductibilité des résultats - en dépit des procédures d'activation préalable de la surface des deux électrodes, ce qui nous a conduit à abandonner l'utilisation de cette technique.

Le taux de vide a donc été déterminé par l'utilisation d'une caméra rapide. Cette méthode est basée sur la mesure de volume global occupé par les bulles existantes dans une image et le rapporter au volume global de la fenêtre de mesure comme le montre la figure 2.12. L'annexe 1.2.a décrit la démarche de calcul pour convertir l'information « surfacique » au taux de vide volumique. Cette technique est très utilisée pour la détermination de taux de vide dans les écoulements diphasiques (Kumar, 1998). Pour calculer le taux de vide surfacique d'une configuration donnée, on procède à une moyenne sur 500 images à l'aide d'un programme Matlab reporté en annexe 1.2.b.

NB. Puisque les images prises par la caméra couvrent l'intégralité de l'espace entre les deux anodes, sur une certaine hauteur  $\Delta h$  de long des anodes, le taux de vide obtenu par cette technique représente une grandeur moyennée dans cette partie du volume de l'espace. Cette détermination effectuée à intervalle réguliers entre le bas et le haut de l'anode donne toutefois accès à une distribution selon la coordonnée  $h$  du taux de vide moyenné sur l'épaisseur de cet espace.

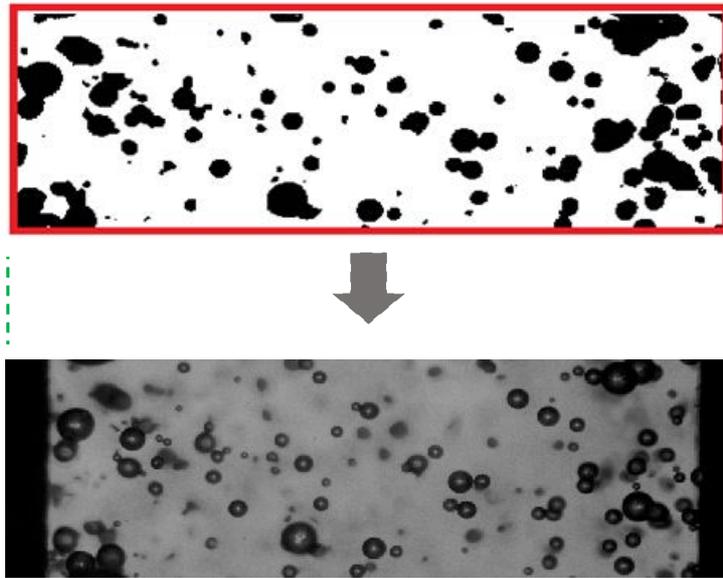


FIGURE 2.12 – Transformation d'une image réelle en image binaire sous Matlab pour calculer le taux de vide.

### 2.2.2.2 Modélisation de la distribution de la densité de courant

Dans la littérature, il existe de nombreux travaux sur le calcul de la distribution de la densité de courant dans différentes conditions, faisant appel à différents langages de programmation tels que Fortran90 et Matlab, ou bien des logiciels commerciaux tels que Comsol Multiphysics™. De premiers essais d'utilisation du logiciel Comsol pour résoudre l'équation de Laplace ont montré l'existence d'un pic injustifié de densité de courant, quelques millimètres au-delà de l'angle droit formé par l'ailette de l'anode. Toutefois, le potentiel appliqué à la cellule obtenue par le logiciel était en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons estimé préférable de programmer sous Fortran90 notre propre programme de résolution de l'équation de Laplace au moyen d'un algorithme reposant sur les différences finies (l'algorithme de calcul est donné en annexe 3). Le but de ce paragraphe est d'établir un modèle pour le calcul et la prévision des distributions primaires et secondaires de la densité de courant dans la cellule expérimentale.

#### Détermination de la loi cinétique d'oxydation des ions $OH^-$ en $O_2$

Cette loi est nécessaire dans les conditions limites pour l'intégration de l'équation de Laplace dans le cas de distributions secondaires, afin de pouvoir relier potentiel de l'anode à la densité locale de courant. La cinétique de dégagement d'oxygène a été le sujet de nombreuses recherches,

notamment en raison de l'importance de l'électrolyse de l'eau. Toutefois, dans les conditions expérimentales choisies de concentration d'hydroxyde de sodium dilué, de température, de pression et de la nature de matériau de l'électrode, il est préférable de déterminer expérimentalement la cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène. Dans ce but, nous avons utilisé une petite cellule rectangulaire en PMMA, avec deux électrodes couvrant l'intégralité de deux parois internes opposées de la cellule et totalement immergées dans la solution électrolyte : cette configuration de cellule a permis de rendre le système monodimensionnel et la distribution de courant parfaitement uniforme sur la surface des électrodes. L'anode était en nickel et la cathode est une plaque de titane platiné. La solution d'hydroxyde de sodium à 0.5 M a été introduite dans la cellule de  $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ . La mesure du courant a été conduite à tension de cellule imposée et à une température ambiante ( $21^\circ\text{C}$ ). Trois séries de mesures ont été réalisées avec une tension de cellule allant jusqu'à 10 V, ce qui correspond à une densité de courant jusqu'à  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ . Conformément à la relation (2.25), la tension de cellule  $U_c$  est égale à la différence ( $E_{a,0} - E_{c,0}$ ) et est la somme de différentes contributions de la manière suivante :

$$U_c = (E_{a,0} - E_{c,0}) + \eta_a + |\eta_c| + U_{ohm} \quad (2.25)$$

La cinétique d'évolution de l'hydrogène à la surface platinée dans une solution de 0.5 M NaOH a été prise à partir de la littérature (Conway et Bai, 1986) :

$$|\eta_c| = 0.075 \log(i) - 0.04 \quad (2.26)$$

Si  $i$  est en  $\text{A.m}^{-2}$ . Par ailleurs, puisque la cellule particulière présente une géométrie 1D, la chute ohmique entre les deux électrodes est simplement calculée comme suit :

$$\Delta\phi_{ohm} = I \frac{L}{A\kappa} = i \frac{L}{\kappa} \quad (2.27)$$

En négligeant l'effet des bulles sur la conductivité électrique compte tenu des densités de courant encore modérées, la conductivité de la solution a été prise égale à  $9.3 \text{ S.m}^{-1}$  (Handbook of Chemistry and Physics, 1986). La surtension anodique a été calculée comme suit

$$\eta_a = U_c - U_c^0 - U_{ohm} - |\eta_c| \quad (2.28)$$

Les trois séries d'expériences effectuées indiquent une bonne reproductibilité des mesures (figure 2.13) et ont permis de proposer la loi de Tafel empirique pour le dégagement d'oxygène à la surface de nickel dans les conditions opératoires :

$$i = 1.0 \exp(7.50 \eta_a) \quad (2.29)$$

L'argument dans l'exponentielle correspond à une pente de Tafel de 308 mV/décade, exprimant l'activation lente de l'électrode de nickel en solution alcaline diluée. Il peut également être observé que la surtension d'anode est près de 0.92 V à  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ , valeur nettement plus importante que la surtension de dégagement d'hydrogène sur la surface de platine qui est estimée à 0,185 V à cette densité de courant selon la relation (2.26).

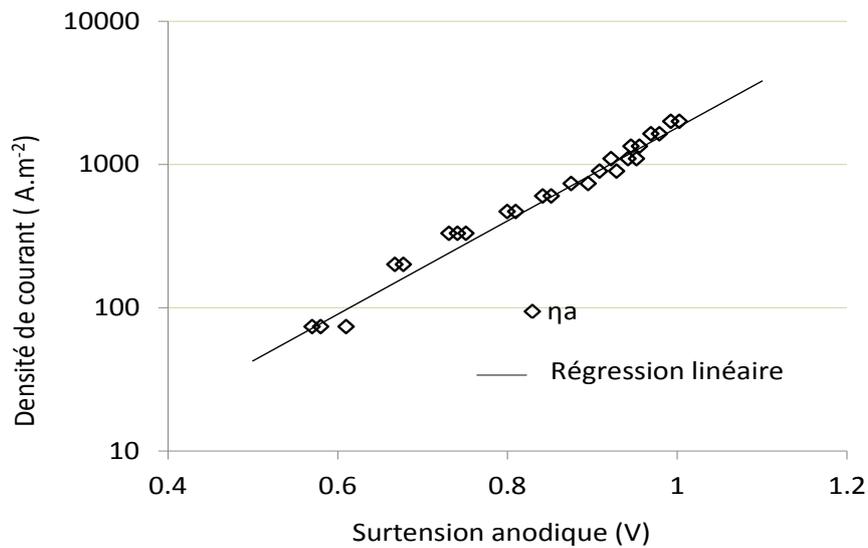


FIGURE 2.13 – Cinétique de l'évolution de désengagement des bulles d'oxygène sur une électrode de Nickel dans une solution de 0.5 M NaOH à 21 ° C : Densité de courant par rapport à la surtension anodique. La ligne en trait plein correspond à la loi de Tafel empirique.

Les conditions aux limites correspondant à une distribution secondaire sont exprimées comme suit en utilisant l'équation de Tafel :

$$\begin{aligned}
 i_c &= 0.53 \exp(-13.3 \eta_c) && \text{à la cathode} \\
 i_a &= 1.0 \exp(7.50 \eta_a) && \text{à l'anode} \\
 \frac{\partial \phi}{\partial n} &= 0 && \text{aux parois isolantes et à la surface libre}
 \end{aligned}$$

### La cathode comme référence

On estime que la surtension d'activation de dégagement d'oxygène est plus importante que celle sur la cathode, par conséquent, nous ne considérons dans le modèle que la surtension d'activation à l'anode. Par la suite, nous prenons la cathode comme référence. Dans ce cas, la surtension au niveau des électrodes peut être écrite comme suit :

$$\begin{aligned}\eta_c &= -\phi_c \\ \eta_a &= (E_a - E_c) - (E_{a,0} - E_{c,0}) - (\phi_a - \phi_c)\end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}U_c &= E_a - E_c \\ U_{c,0} &= E_{a,0} - E_{c,0} = 1.246V \\ \Delta\phi &= \phi_a - \phi_c\end{aligned}$$

Finalement, puisque la cathode est considérée ici comme électrode de référence, la surtension anodique est calculée selon :

$$\begin{aligned}\eta_c &= 0 \\ \eta_a &= U_c - 1.246 - \Delta\phi\end{aligned}\tag{2.30}$$

La figure 2.14 montre un schéma qui résume les conditions aux limites dans la cellule.

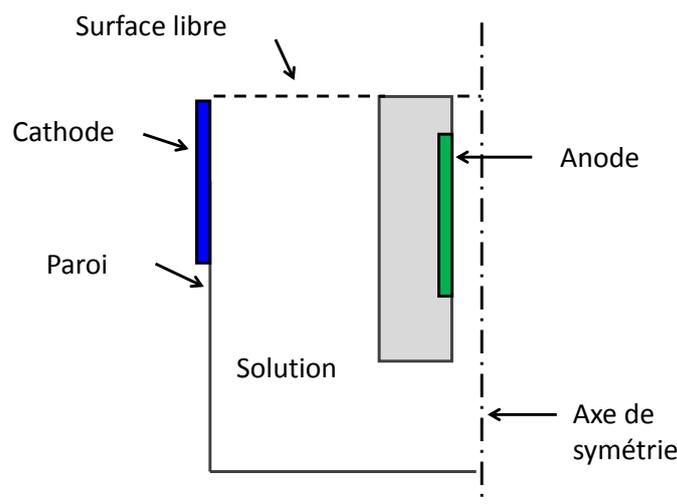


FIGURE 2.14 – Schéma résumant les conditions aux limites dans la cellule.

La densité de courant est calculée selon la loi d'Ohm (relation (1.6)). La variation de la conductivité  $\kappa$  le long de l'anode causée par la génération de gaz est prise en compte dans le modèle selon la loi de Bruggeman (montrée dans le tableau 2.2) : on utilise à cet effet les valeurs expérimentales du taux de vide local le long de l'anode en fonction de la cote  $h$ .

La distribution de courant à la surface de l'anode obtenue par simulation permet de calculer les courants théoriques sur chaque segment des anodes par intégration le long de la hauteur de chacun de ces segments. La discrétisation de l'équation de Laplace ainsi que les conditions aux limites sont données en annexe 1.3.

## 2.2.3 Résultats

### 2.2.3.1 Taux de vide dans l'espace inter-ailettes

L'utilisation de la caméra rapide nous a permis d'évaluer le taux de vide local dans les différentes configurations géométriques ( $e = 2, 4$  et  $6$  mm). Le traitement d'images est réalisé sous Matlab avec 500 images pour chaque point expérimental, et avec une variance inférieure à 2%, sauf pour un seul cas (pour  $e = 6$  mm, plaque 7,  $i_{c,e} = 2000 \text{ A.m}^{-2}$ ) où la variance était de l'ordre de 8%, à cause d'une grande dispersion des bulles dans l'espace compris entre les deux anodes.

**2.2.3.1.1 Effet de l'espace inter-ailettes sur le taux de vide :** Comme le montre la figure 2.15, pour une densité de courant à la cathode équivalente égale à  $500 \text{ A.m}^{-2}$ , le taux de vide reste approximativement constant le long de l'anode. Le gaz électrogénéré monte d'une manière uniforme et reste proche de la paroi. Pour cette densité de courant (qui est considérée relativement faible en comparaison avec les deux autres cas), on remarque aussi qu'il n'y a pas de forte recirculation de liquide vers le centre de l'espace inter-ailette. La vitesse ascensionnelle des bulles reste plus importante que la vitesse de recirculation de liquide descendant. Pour des densités de courant élevées (le cas  $1000 \text{ A.m}^{-2}$  et  $2000 \text{ A.m}^{-2}$ ), on remarque que le taux de vide augmente le long de l'anode. Ceci peut être expliqué par la recirculation de liquide vers le centre de l'espace inter-ailette. En bas de l'anode, les bulles d'oxygène montent d'une manière ascensionnelle, et restent proche de la paroi. À partir d'une hauteur de 12-15 mm, on voit que l'essaim de bulles commence à se disperser vers le centre de l'espace inter-ailette. Une partie des bulles (de faible diamètre) est entraînée vers le bas par le liquide descendant : ce mouvement de la phase gazeuse induit une boucle de recirculation de la phase liquide, comme le montre

schématiquement la figure 2.16. Comme on le verra dans le chapitre suivant, cette boucle de recirculation est d'autant plus importante que l'espace inter-ailettes est grand. L'effet de la géométrie sur le taux de vide est évident selon la figure 2.15. On voit clairement que le taux de vide local diminue d'une manière considérable avec l'augmentation de l'espace inter-ailette. Néanmoins, l'impact réel de cette diminution reste peu significatif, car cette augmentation de l'espace inter-ailette (à 6 mm) ne permet pas d'éliminer le rideau de bulles et de disperser le gaz électrogénéré dans tout le volume. Le gaz électrogénéré reste toujours près de l'anode, ce qui signifie que son impact local dans une zone de quelques centaines de micromètres d'épaisseur sur la densité de courant reste le même, et cela même si on augmente l'espace inter-ailette à 6 mm.

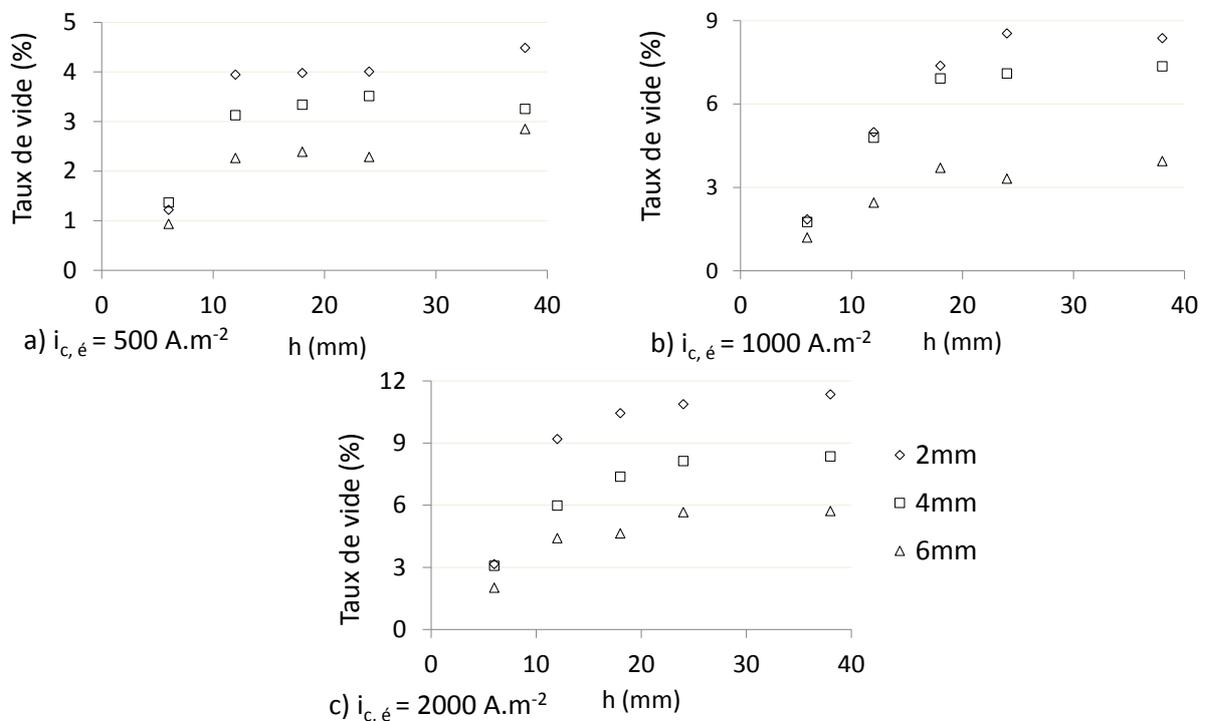


FIGURE 2.15 – Taux de vide dans différentes configurations de l'espace inter-ailette (2, 4 et 6 mm) et sous différentes densités de courant a)  $500 A.m^{-2}$ , b)  $1000 A.m^{-2}$ , c)  $2000 A.m^{-2}$

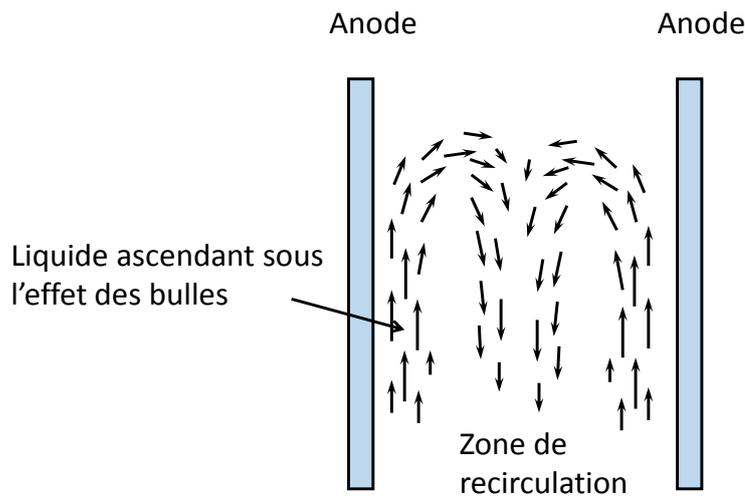


FIGURE 2.16 – Taux de vide dans différentes configurations de l'espace inter-ailette (2, 4 et 6 mm) et sous différentes densités de courant a)  $500 \text{ A.m}^{-2}$ , b)  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ , c)  $2000 \text{ A.m}^{-2}$

**2.2.3.1.2 Effet de la densité de courant (à la cathode équivalente) sur le taux de vide :** Comme le prévoit la loi de Faraday, le flux molaire de gaz électrogénéré  $N_{O_2}$  en  $\text{mol.s}^{-1}$  est directement relié au courant appliqué à la cellule :

$$N_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad (2.31)$$

Puisque quatre électrons sont échangés pour la production d'une molécule de dioxygène par oxydation de quatre ions  $OH^-$  (en milieu alcalin).

La figure 2.17 montre la variation de taux de vide en fonction de la densité de courant à la cathode équivalente pour les quatre premiers segments. Globalement, puisque cette densité de courant est proportionnelle au courant global à épaisseur d'espace inter-ailette fixée, la loi de proportionnalité est assez bien respectée et le taux de vide croît régulièrement avec la densité de courant à la cathode. L'écart à la variation parfaitement linéaire est due à l'approximation commise en comparant la fraction volumique occupée par le gaz et la quantité de gaz, mais aussi est causée des vitesses de bulles de gaz qui pourraient varier légèrement avec la densité de courant : ce point sera abordé plus en détails dans le chapitre suivant.

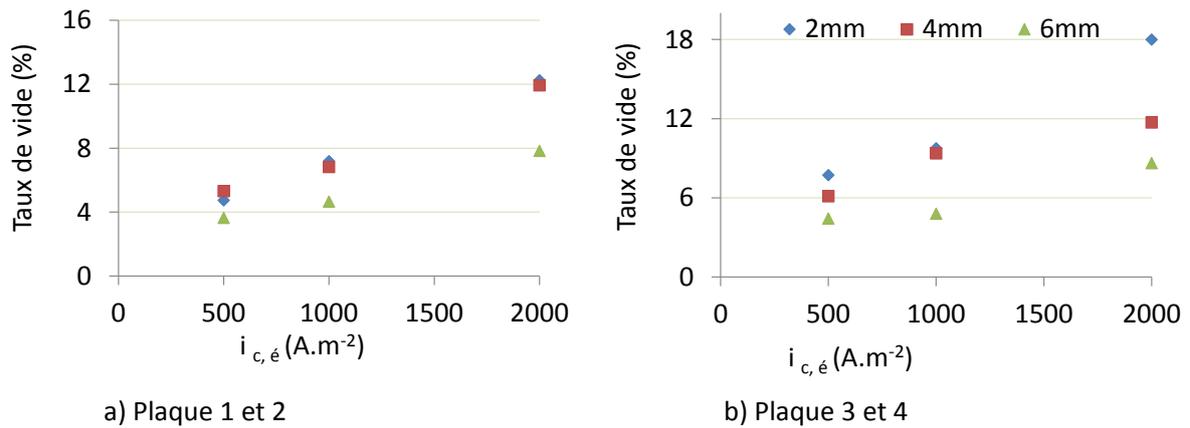


FIGURE 2.17 – Effet de la densité de courant à la cathode équivalente sur le taux de vide

### 2.2.3.2 Distribution de courant à l'anode

#### Stabilité de système de mesure

Le système de mesure atteint son régime permanent au bout de quelques secondes. Une étape d'activation des électrodes de quelques minutes est nécessaire lors de l'oxydation de l'eau par électrolyse sur les deux anodes.

**2.2.3.2.1 Validation des modélisations :** La figure 2.18 montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et de la modélisation pour la distribution de courant secondaire. La surtension de polarisation d'oxygène à l'anode ne peut pas être négligée dans ces conditions expérimentales. Cette partie confirme également l'hypothèse faite dans le paragraphe 3.1.1 qui consiste à négliger les phénomènes d'écoulement et de transfert de matière qu'il conviendrait de prendre pour le calcul de la distribution tertiaire (voir ci-dessus). Ceci permet de confirmer notre méthodologie de découplage électrochimie/hydrodynamique. La distribution primaire où on ne prend pas la cinétique de la réaction électrochimique - et donc la surtension anodique dans la tension de cellule - surestime le courant à l'anode (figure 2.18).

Le principal but de l'établissement de ce modèle est :

1. de montrer que la distribution de courant dans la cellule est secondaire.
2. la détermination de la tension à appliquer à la cellule pour avoir des densités de courant à la cathode équivalente égales à 500, 1000 et 2000  $A.m^{-2}$ . Les valeurs de tension obtenues ont été utilisées lors des essais expérimentaux.

- de confirmer notre méthode de calcul (algorithme de calcul) afin de l'utiliser pour la détermination de la distribution de la densité de courant dans la cellule pilote.

La figure 2.18 montre aussi que le modèle est plus adapté pour des densités de courant à la cathode équivalente égales à 500 et 1000  $A.m^{-2}$  que le cas où la densité de courant égale à 2000  $A.m^{-2}$ . Ceci peut être expliqué par les imprécisions sur la loi cinétique de dégagement des bulles d'oxygène et peut être également par la possible influence, même faible, des phénomènes de transfert de matière non pris en compte ici.

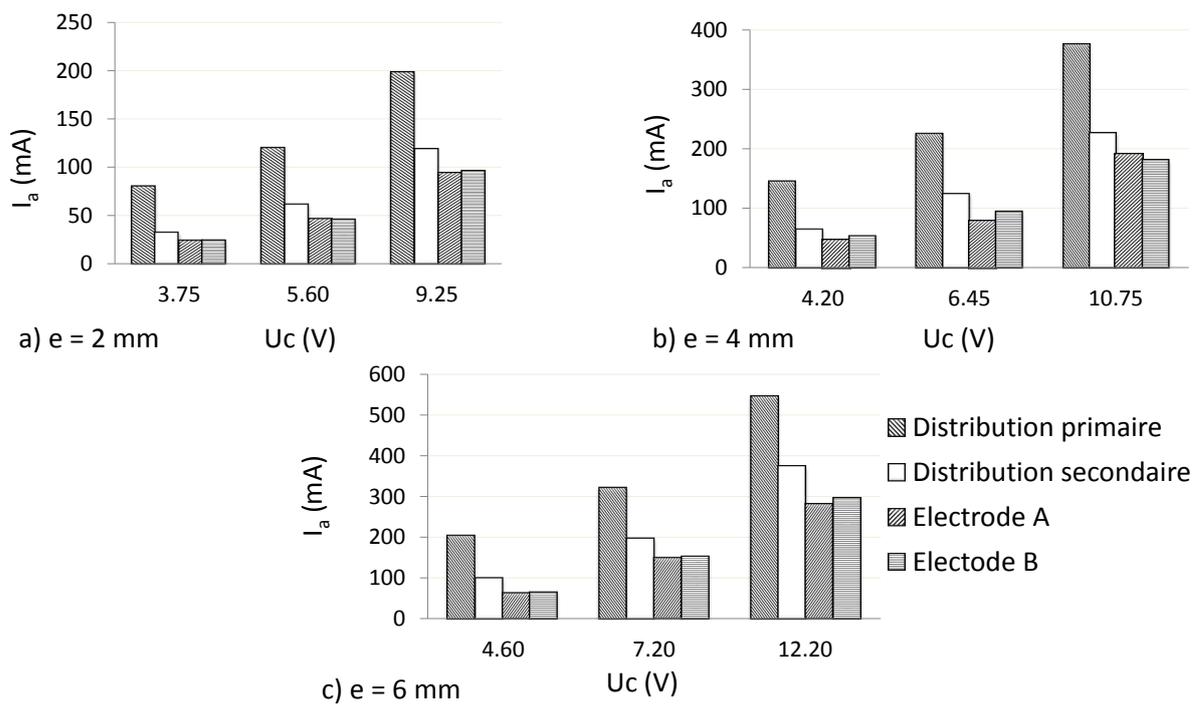


FIGURE 2.18 – Comparaison des courants globaux prévus par la modélisation et de l'expérience. Les valeurs des tensions indiquées correspondent à des densités de courant équivalentes théoriques de 500, 1000 et 2000  $A.m^{-2}$ .

### 2.2.3.2.2 Effet de l'espace inter-ailette sur la distribution de courant à l'anode :

Dans cette partie, on étudie l'effet de la géométrie sur la distribution de courant sur l'anode où la densité de courant à la cathode équivalente est égale à 1000  $A.m^{-2}$ . La figure 2.19 montre que le courant est plus élevé en bas de l'anode qu'en haut comme on pouvait le prévoir intuitivement. Néanmoins, le bon accord entre théorie et pratique valide également le modèle établi dans ce travail. Les mêmes remarques de décroissance du courant le long de l'anode et l'accord entre

modèle de distribution secondaire et expériences peuvent être faites dans les deux cas restants, c'est-à-dire pour 500 et 2000  $A.m^{-2}$ .

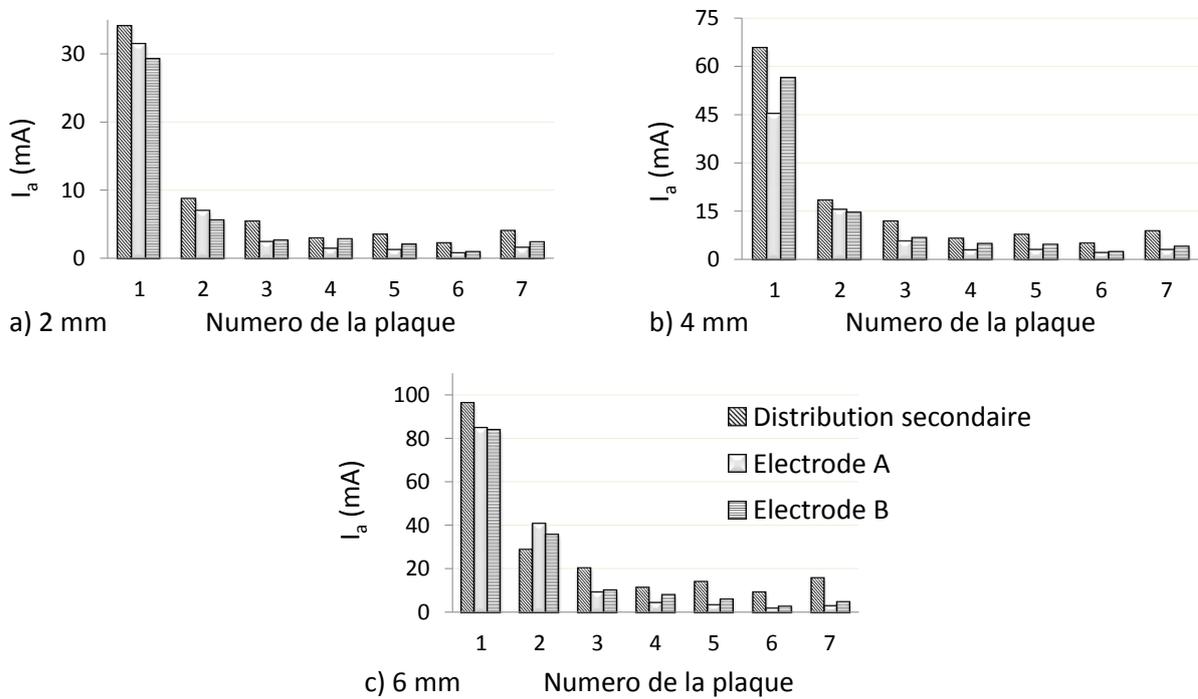


FIGURE 2.19 – Effet de l'espace inter-ailette sur la distribution de courant à l'anode pour une densité de courant égale à 1000  $A.m^{-2}$ .

**2.2.3.2.3 Effet de la densité de courant à la cathode équivalente sur la distribution de courant sur l'anode :** L'effet de l'intensité de courant sur la distribution de courant à l'anode a été étudié pour deux valeurs d'épaisseur entre les deux anodes :  $e = 2$  et 6 mm.

La distribution de courant dans le cas où  $e = 2$  mm est montrée sur la figure 2.20. On remarque que le courant récupéré sur la deuxième plaque diminue avec l'augmentation de la densité de courant à la cathode. Le rapport  $I_2/I_1$  (courant dans le deuxième segment/courant dans le premier segment) passe de 36 % à 17 %, et le rapport  $I_3/I_1$  comparant le courant du troisième segment à celui du premier passe de 18 % à 5 % pour des densités de courant à la cathode qui varient entre 500 et 2000  $A.m^{-2}$ .

La distribution de courant pour le cas où  $e = 6$  mm est donnée en figure 2.21. On remarque que le courant récupéré sur la deuxième plaque diminue avec l'augmentation de la densité de courant à la cathode. Le rapport  $I_2/I_1$  passe de 47 % à 30 %, et le rapport  $I_2/I_1$  passe de 21

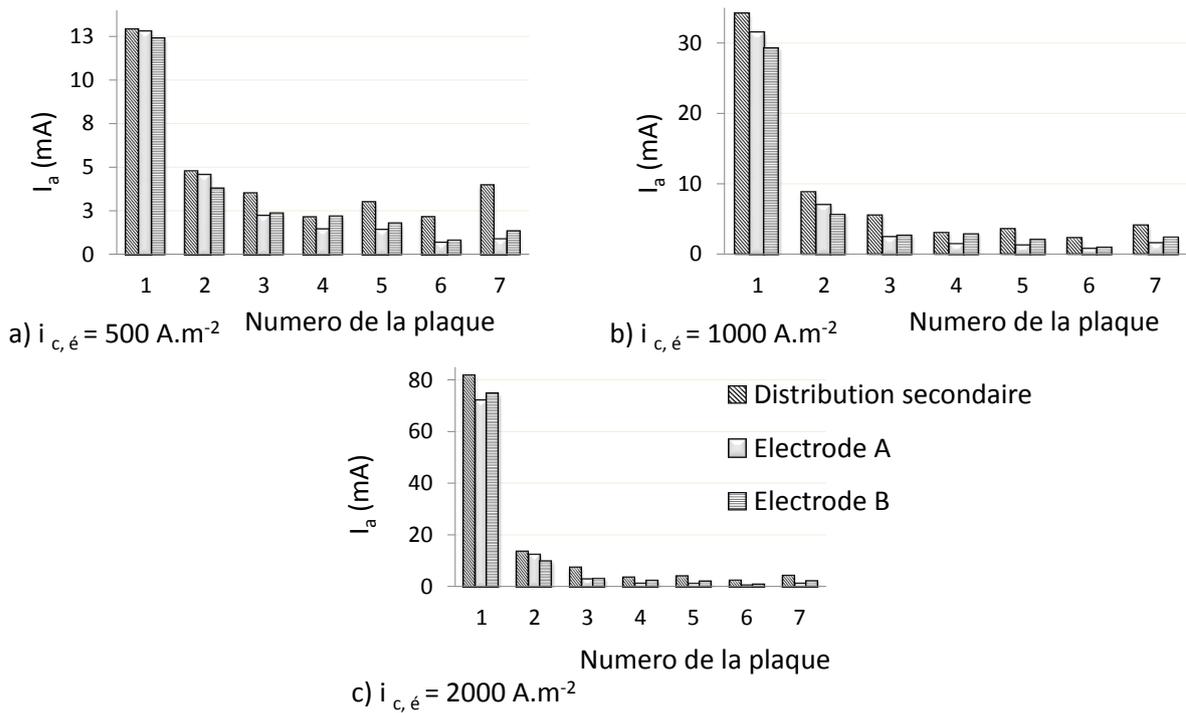


FIGURE 2.20 – Effet de la densité de courant à la cathode équivalente sur la distribution de courant à l’anode pour  $e = 2 \text{ mm}$ .

% à 8 % pour des densités de courant à la cathode qui varient entre 500 et 2000  $\text{A.m}^{-2}$ . La distribution de courant pour un espace inter-ailettes égal à  $e = 4 \text{ mm}$  est donnée en annexe 1.4.

Comme le montre la figure 2.21, l'écartement des deux anodes à 6 mm a augmenté la partie efficace de l'anode pour le dégagement d'oxygène. Cependant, pour une densité de courant à la cathode égale à 2000  $\text{A.m}^{-2}$ , le troisième segment d'anode ne reçoit que 15% du courant reçu par le premier segment de l'anode au lieu d'environ 50% à 500  $\text{A.m}^{-2}$ . La figure 2.22 résume les modélisations faites sur la cellule de laboratoire (figure 2.11) : on y présente la distribution de courant dans les différentes géométries ( $e=2, 4$  et  $6 \text{ mm}$ ) et dans les différentes conditions de densité de courant de la cathode équivalente (500, 1000 et 2000  $\text{A.m}^{-2}$ ).

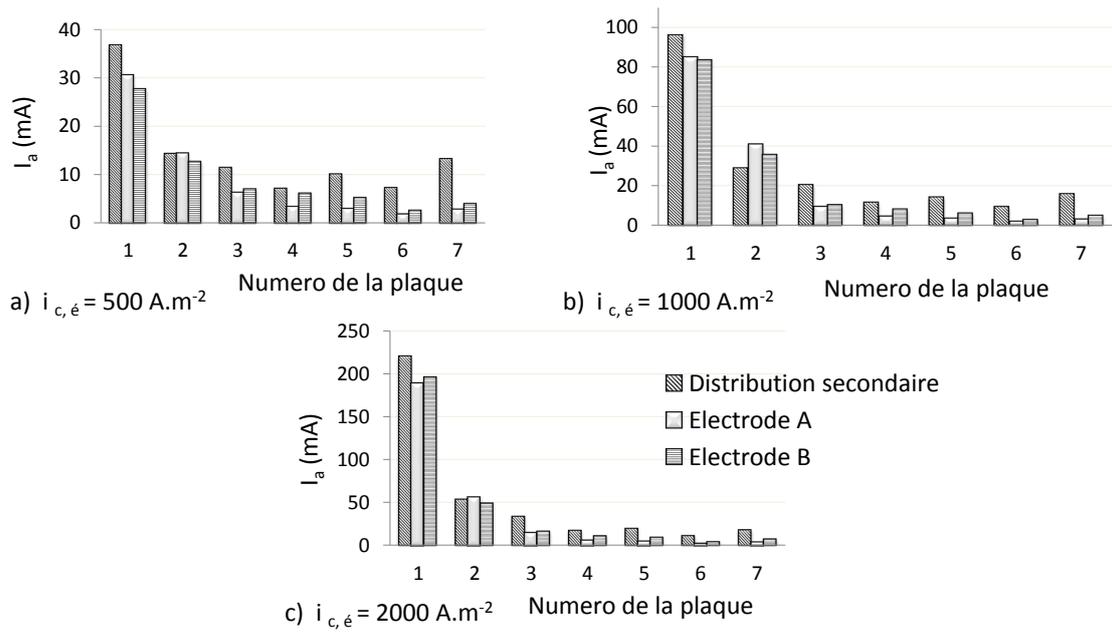


FIGURE 2.21 – Effet de la densité de courant à la cathode équivalente sur la distribution de courant sur l'anode pour  $e = 6 \text{ mm}$ .

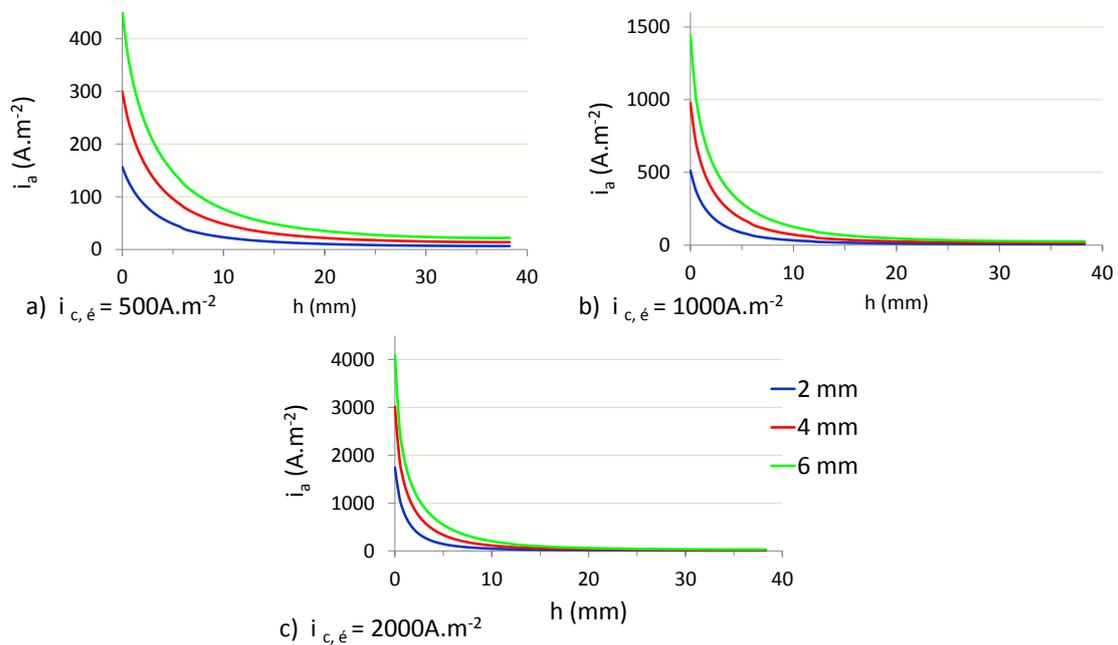


FIGURE 2.22 – Résumé des modélisations des trois configurations géométriques (2, 4 et 6 mm) dans les trois cas : a)  $500 \text{ A.m}^{-2}$ , b)  $1000 \text{ A.m}^{-2}$  et c)  $2000 \text{ A.m}^{-2}$ .

### 2.2.3.3 Effet d'angle sur la distribution de courant le long de l'anode

L'effet de l'angle d'inclinaison a été étudié dans cette partie. La figure 2.23 montre que l'inclinaison de la cellule a un effet négligeable sur la distribution de courant. En fait, le gaz électrogénéré change sa trajectoire et sa répartition dans l'espace inter-ailette, comme on le décrit de manière plus abondante dans le chapitre suivant, cependant, son effet sur la distribution de courant reste le même que celui des anodes verticales. L'angle d'inclinaison peut réduire le courant dans des conditions spécifiques qui dépendent de la nature de la solution, la concentration de l'électrolyte, et la densité de courant appliquée sur l'électrode (Kuhn, 1989). Ces conditions semblent ne pas avoir été rencontrées ici. Il est ainsi probable qu'il en soit de même pour la cellule pilote Ulcowin2 : l'inclinaison à  $45^\circ$  doit avoir un effet appréciable sur l'hydrodynamique des particules d'hématite et le désengagement des bulles de gaz, mais ne devrait pas affecter la répartition du courant à l'anode.

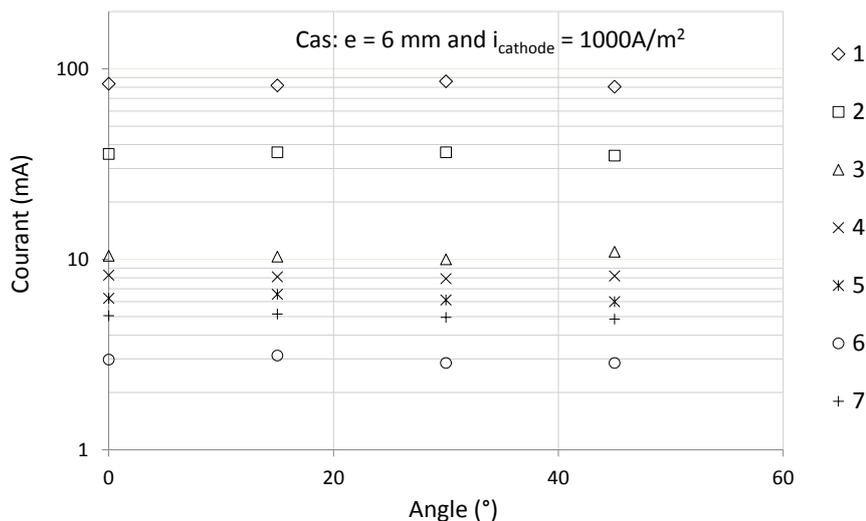


FIGURE 2.23 – Effet de l'angle d'inclinaison sur les courants dans les segments d'anode. L'espace anode est de 6 mm et la densité de courant à la cathode a été fixée égale à  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ .

## 2.3 Application : Calcul sur la cellule pilote ULCOWIN2

### 2.3.1 Simplification de la géométrie de la cellule

En raison de la symétrie entre les ailettes et la nature des distributions de courant, on choisit un élément de volume (sans inclinaison) puisque gravité et écoulement sont supposés ne pas

impacter la distribution de courant comme le montre la figure 2.24.

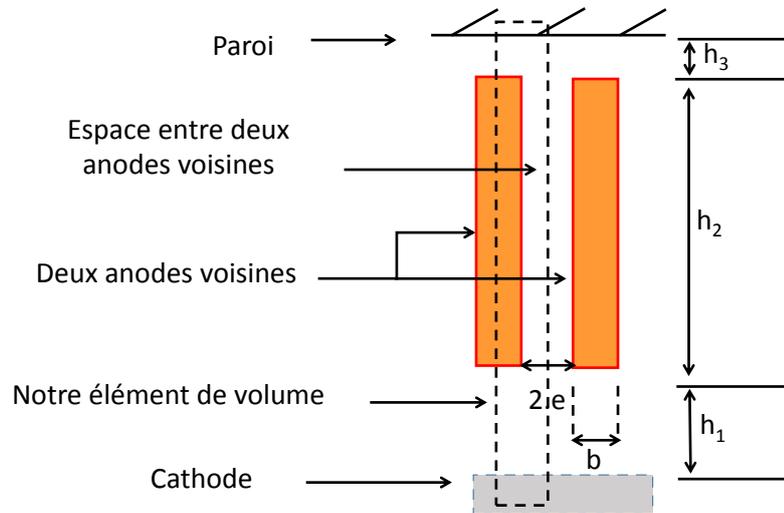


FIGURE 2.24 – Élément de volume utilisé lors de calcul de la distribution de la densité de courant.

### 2.3.2 Détermination de la loi cinétique d'oxydation des ions $OH^-$ en $O_2$

La cinétique de transfert de charge à l'électrode du dégagement d'oxygène a été étudiée sur différents métaux et dans différentes conditions de température et de concentration d'électrolyte. Le tableau 2.3 et la figure 2.25 résument les travaux jugés les plus significatifs sur le sujet. En accord avec ArcelorMittal, il semble plus judicieux de ne considérer que les cas du nickel et du cobalt : l'anode du pilote Ulcowin2 est en effet en nickel alors on envisage d'augmenter l'activité catalytique de l'anode par un dépôt de cobalt à la surface du substrat nickel. Ces deux métaux ont ainsi été considérés ici.

Les surtensions d'activation du nickel et du cobalt couvrent une large gamme de métaux. Les surtensions d'activation utilisées dans les simulations sont tirées d'un document interne (projet ULCOS - 2.25) selon la loi de Tafel  $i_a = i_{a0} \exp(\beta \eta_a)$  on écrit

Surtension d'activation sur le

**Nickel** :  $i_a = 6.96 \cdot 10^{-3} \exp(31.2(U_c - U_0 - \phi)) A.m^{-2}$

**Cobalt** :  $i_a = 2.5 \cdot 10^{-3} \exp(51.4(U_c - U_0 - \phi)) A.m^{-2}$

TABLE 2.2 – Cinétique de dégagement d'oxygène sur différents métaux.

Métal	Électrolyte	Temperature (°C)		RT/ $\alpha$ F (mV)	Reference
Pt	30% KOH	80	$1.2 \times 10^{-5}$	46	
Ir	1 N NaOH	N/A	$1.0 \times 10^{-7}$	40	
Rh	1 N NaOH	N/A	$6.0 \times 10^{-8}$	42	Zeng, 2010
Ni	50% KOH	90	$4.2 \times 10^{-2}$	95	
Co	30% KOH	80	$3.3 \times 10^{-2}$	126	
Fe	30% KOH	80	$1.7 \times 10^{-1}$	191	
Pt	NaOH (pH~13)	25	$1.0 \times 10^{-11}$	65	
Ir	KOH (pH~13)	25	$1.0 \times 10^{-11}$	100	
Rh	KOH (pH~13)	25	$1.2 \times 10^{-12}$	55	
Au	0.1N NaOH	25	$1.8 \times 10^{-4}$	120	O'Brien, 2005
Pd	NaOH (pH~13)	25	$1.2 \times 10^{-11}$	55	
Ag	NaOH (pH~13)	25	$1.5 \times 10^{-9}$	110	
Fe	NaOH (pH~13)	25	$4.3 \times 10^{-10}$	120	
Ni	NaOH (pH~13)	25	$4.3 \times 10^{-10}$	120	
Pt Black	NaOH (pH~13)	25	$4.0 \times 10^{-10}$	50	

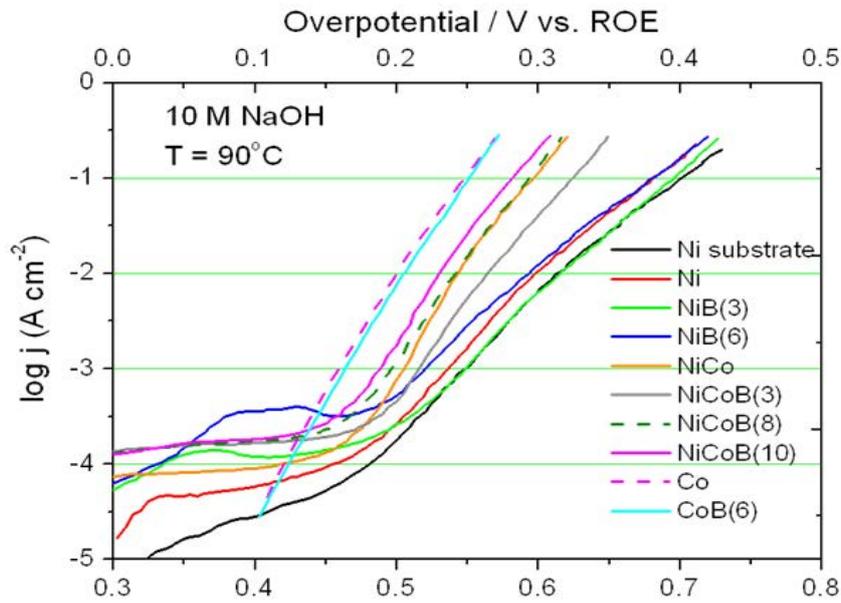


FIGURE 2.25 – Cinétiques de surtension d'activation d'oxygène sur différents métaux dans des conditions expérimentales proches des conditions de fonctionnement du pilote Ulcowin2. Le potentiel est en V vs. Hg/HgO. (Source : ArcelorMittal)

### 2.3.3 Comparaison entre les distributions de densité de courants primaire et secondaire

Par la suite, on définit une grandeur adimensionnelle de la densité de courant comme étant le rapport de la densité de courant en un point et de la densité de courant moyenne sur toute la cathode. On choisit la cathode comme référence, car elle présente la distribution la plus uniforme et ainsi :

$$\text{Densité de courant réduite} = \frac{\text{Densité de courant à un point}}{\text{Densité de courant moyenne sur toute l'électrode}}$$

On compare l'uniformité de la distribution de densité de courant primaire et secondaire aux électrodes. La valeur de  $U_c$  est optimisée par la méthode essai-erreur pour avoir une densité de courant égale à  $1000 \text{ A.m}^{-2}$  et pour une conductivité de mélange égale à  $150 \text{ S.m}^{-1}$ . La figure 2.26 présente ces deux distributions à l'anode, en fonction de l'abscisse réduite le long de l'anode avec l'angle à la cote  $b/2 \text{ mm}$  (c'est-à-dire, la demi épaisseur d'une anode (voir la figure 2.26)). De manière prévisible, la distribution de type primaire présente un maximum très prononcé en ce point géométriquement singulier. À la cathode, la distribution reste uniforme et la densité de courant réduite définie plus haut est pratiquement égale à un.

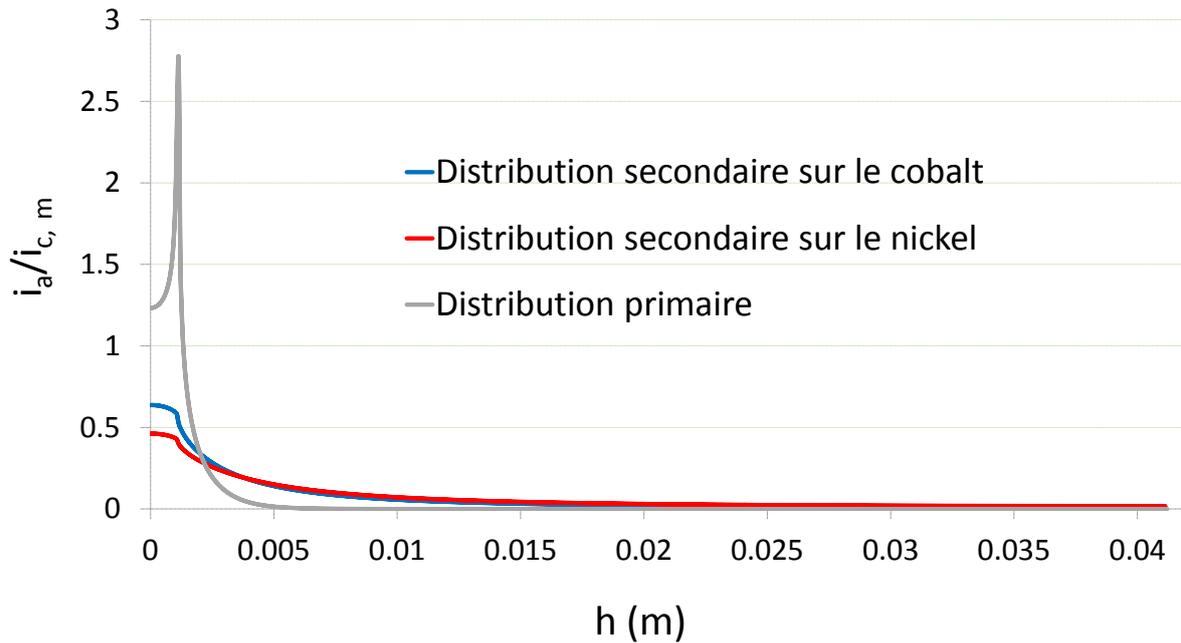


FIGURE 2.26 – Comparaison entre la distribution primaire et secondaire.

TABLE 2.3 – Récapitulatif des calculs de la densité de courant pour le nickel et le cobalt.

	$U_c(V)$	$\eta$ (V)	$\Delta\phi$ (V)	$Wa = \frac{\kappa}{L\beta i}$
Cobalt	1.583	0.163	0.175	0.194
Nickel	1.693	0.248	0.200	0.321

Pour avoir une densité de courant égale à  $1000 \text{ A.m}^{-2}$  sur la cathode dans le cas où l'anode est en

- cobalt, la tension de cellule appliquée égale à 1.583 Volts
- nickel, la tension de cellule appliquée égale à 1.693 Volts.

### Récapitulatif

On rapporte notre calcul à la surface de l'élément de cellule (à la cathode), et on calcule le nombre de  $Wa$  ainsi que la résistance globale de cet élément  $R$  pour une distance inter-ailette égale à  $(a)$ .

$$A = 7.77 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

Le nombre de  $Wa$  est plus grand dans le cas de Nickel que le cas de Cobalt, ceci peut être expliqué par la cinétique rapide que le Cobalt présente, ce qui permet d'avoir une chute ohmique et une surtension anodique faibles, et une distribution de courant moins uniforme. La 2.27 confirme le calcul précédent, où on voit que 19% de courant est consommé sur la face latérale sur une ailette de nickel, tandis que cette fraction n'est que 13% de courant avec des ailettes recouvertes de cobalt.

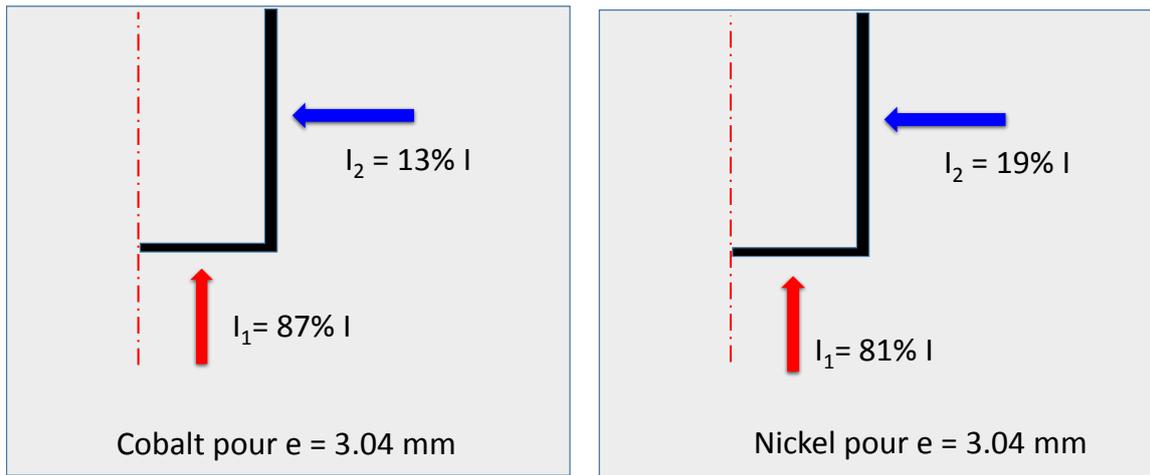


FIGURE 2.27 – Comparaison de distribution de courant dans le cas d'une anode en nickel ou de cobalt.

### 2.3.4 Influence de la géométrie sur l'uniformité de la distribution de densité de courant

Afin d'améliorer l'uniformité de la distribution de courant à l'anode et de délocaliser au mieux la réaction anodique du fond de l'anode à ses côtés latéraux, nous proposons d'augmenter la distance entre les anodes. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 2.28.

Comme le montre la figure 2.28, la densité de courant diminue brusquement le long de la surface de l'anode, en particulier après une hauteur de ( $x/L = 0.023$ ). Pour un écart entre deux ailettes anodes de  $e = 3.04$  mm, la densité de courant réduite passe à 10% de sa valeur maximale. Pour  $x/L \approx 0.30$ , moins de 20% de la surface de l'anode est efficace pour le dégagement d'oxygène. L'augmentation de deux fois de l'écart inter-ailettes permet d'avoir une distribution de courant plus uniforme : la densité de courant réduite est de moins de 10% de sa valeur maximale pour une abscisse  $x/L \approx 0.47$ .

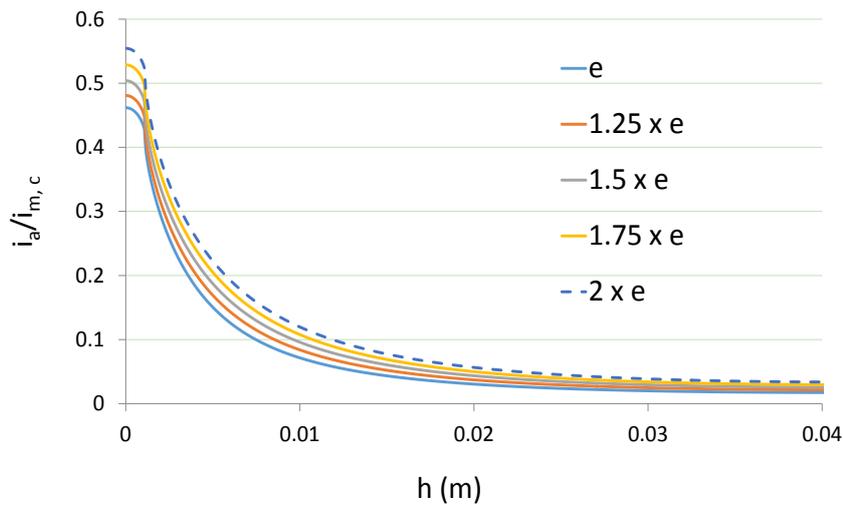


FIGURE 2.28 – Uniformité de la distribution secondaire de la densité de courant sur l'anode du nickel dans différentes géométries (où  $i_{c,m}$  est la densité de courant moyenne à la cathode).

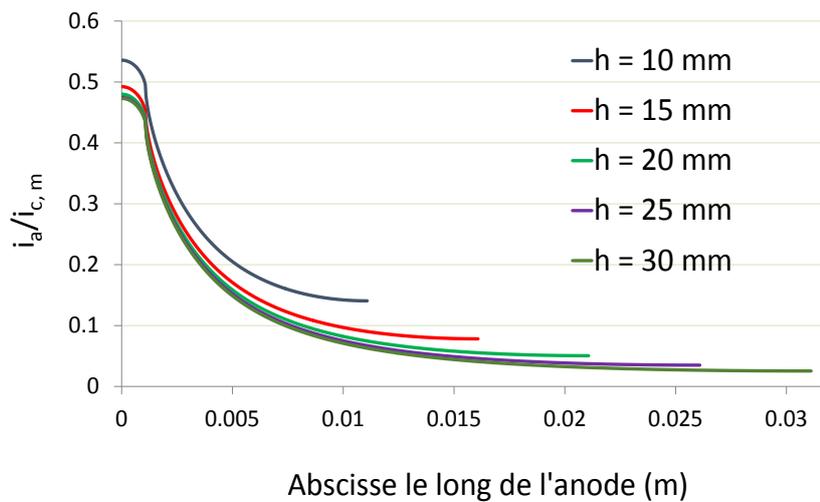


FIGURE 2.29 – Distribution de densité de courant pour différentes hauteurs des ailettes anodes pour un écartement  $e = 3.04$  mm et  $i_c = 1000 A.m^{-2}$  ( $h_0$  est la hauteur totale de l'anode).

L'augmentation de l'espace entre les deux anodes au double de sa valeur nominale (3.04 mm) permet une densité de courant d'anode plus uniforme au niveau de l'anode et de réduire la chute ohmique de 20 mV. Cependant, la tension de la cellule est augmentée de 10 mV par le double élargissement de l'espace inter-ailette (voir tableau 2.5). Des simulations ont été réalisées avec

des ailettes anodes plus courtes, tout en maintenant l'écart anode à sa valeur initiale ( $e=3.04$  mm). Comme prévu, la densité de courant obtenue est plus uniforme pour des ailettes plus courtes (figure 2.29).

### 2.3.5 Estimation des surtensions d'activation aux électrodes

#### 2.3.5.1 Estimation de la surtension d'activation à la cathode (graphite)

Le mécanisme de réduction de l'hématite en fer à la cathode est un mécanisme complexe et encore en cours d'étude : pour cette raison on ne dispose pas de lois de cinétique de réduction de ces particules. Cependant, on peut estimer la surtension d'activation à la cathode à partir des résultats expérimentaux obtenus antérieurement au laboratoire par Allanore (2007). La cellule utilisée par Allanore était constituée de deux électrodes parallèles et horizontales comme présenté en figure 2.30. L'anode en nickel était placée en haut, et la cathode en graphite était fixée au fond de la cellule. L'électrolyte constitué du mélange eau-soude-hématite 1/3-1/3-1/3 circulait dans la cellule à une température voisine de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le potentiel appliqué à la cellule de  $1.75\text{ V}$  a permis d'obtenir une densité de courant égale à  $1000\text{ A.m}^{-2}$  à l'anode et un rendement faradique de dépôt de fer voisin de  $0.9$  a été reporté (Allanore, 2007). Dans ce cas on néglige la résistance ohmique due aux bulles électrogénérées à l'anode. Pour estimer la surtension d'activation à la cathode, on calcule la tension de cellule théorique à partir de la distribution de courant dans cette cellule. On résout numériquement l'équation de Laplace dans le cas d'une distribution de densité de courant secondaire avec les conditions aux limites suivantes :

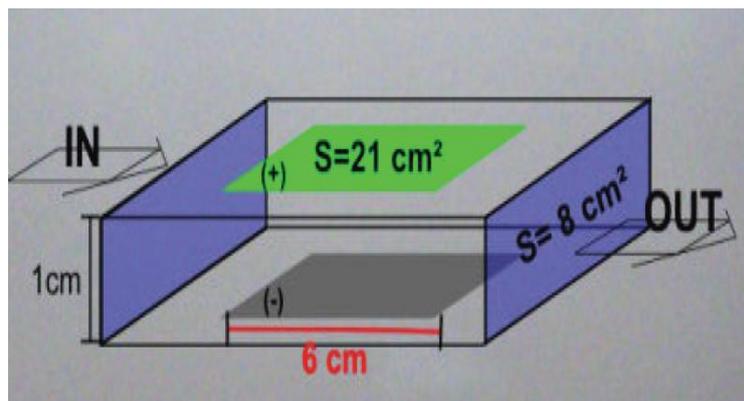


FIGURE 2.30 – Cellule à deux électrodes parallèles et horizontales construite par Allanore (2007).

- A la cathode, on suppose qu'on n'a pas de surtension cathodique, donc

$$\phi = 0$$

- A l'anode, on considère la cinétique d'oxydation d'oxygène sur le nickel obtenue sur la base des données reportée en figure 2.25 :

$$i_a = 6.96 \cdot 10^{-3} \exp(31.2(U_c - U_0 - \phi)) A.m^{-2}$$

Pour avoir une densité de courant à l'anode égale à  $1000 A.m^{-2}$ , on applique une tension de cellule  $U_c = 1.6923V$ . Cette valeur a été obtenue par une méthode essai-erreur. Dans le cas où on néglige la surtension cathodique, on peut écrire

$$\begin{aligned}\eta_c &= U_c - U_c' \\ \eta_c &= 57.7mV\end{aligned}$$

### 2.3.5.2 Estimation de la surtension d'activation à l'anode (Nickel)

En considérant la loi de Tafel à l'anode, on trouve

$$\begin{aligned}i_a = i_{a0} \exp(\beta_a \eta_a) &\Rightarrow \eta_a = \frac{1}{\beta} \log\left(\frac{i_a}{i_{a0}}\right) = \frac{1}{31.2} \log\left(\frac{1000}{6.96 \cdot 10^{-3}}\right) \\ \eta_a &= 380.6mV\end{aligned}$$

## 2.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif la détermination de distributions de courant dans la cellule d'Ulcowimn2 fonctionnant à haute température pour la production électrochimique de fer dans le milieu alcalin concentré. Nous avons proposé une méthodologie reposant sur le fait que la circulation électrolytique forcée ne devait pas affecter sensiblement la répartition du courant au niveau de l'anode constituée d'une succession d'ailettes (lantern-blade electrode) : une cellule de laboratoire comportant deux anodes parallèles avec un espace réglable et sans circulation de liquide a été mise au point pour la mesure de la répartition du courant et de la fraction volumique de gaz dans l'espace inter-ailettes. Les mesures ont été réalisées avec un système électrochimique modèle (électrolyse de l'eau à température ambiante en milieu alcalin dilué et sur électrodes de nickel) dans différentes configurations géométriques et pour différentes densités de courant à la cathode équivalente. Le taux de vide augmente le long de l'anode et diminue avec l'augmentation de l'espace inter-ailettes. Selon la loi de Faraday, l'augmentation de la densité de courant à la cathode équivalente permet d'augmenter le taux de vide entre les anodes. La densité de courant à l'anode est plus uniforme dans le cas où on a un large espace inter-ailettes et

pour des faibles densités de courant à la cathode équivalente. La modélisation de la distribution de la densité de courant dans la cellule pilote a été également entreprise dans ce chapitre en ne prenant en compte que les phénomènes ohmiques et de transfert de charge au niveau des électrodes : le modèle de distribution secondaire développé pour la cellule de laboratoire a été validé par l'expérience : ainsi, les phénomènes d'écoulement des phases gaz et liquide que l'on peut observer n'impactent la répartition du courant.

Le modèle a été ensuite appliqué au fonctionnement de la cellule Ulcowin2. Une augmentation de la distance entre deux ailettes voisines permet de déplacer la réaction anodique vers les parois latérales des anodes, ce qui devrait permettre de réduire la présence de bulles de gaz entre anode et cathode, et par conséquent, d'avoir une conductivité plus uniforme. A l'aide du nombre de Wagner, on montre que l'utilisation d'une anode en nickel permet d'avoir une meilleure uniformité de la distribution de courant. Ceci est expliqué par le fait que la cinétique d'oxydation d'oxygène est plus lente sur le nickel que sur une surface de cobalt, matériau pressenti dans des versions améliorées d'Ulcwin2. Nous avons également observé que la hauteur efficace pour la formation des bulles d'oxygène ne dépassait guère 10-15 mm, et on pourrait envisager des ailettes plus courtes à l'anode. Ceci permet d'économiser jusqu'à 70% de métal pour la construction de ces ailettes, mais il reste à étudier que, sur le plan hydrodynamique, le désengagement de gaz est encore suffisant dans une configuration à ailettes plus courte. Les simulations montrent également que le seul facteur permettant un gain énergétique considérable est la diminution de la distance anode-cathode.

## Chapitre 3

# Étude hydrodynamique de dégagement des bulles d'oxygène dans une cellule sans écoulement forcé de liquide

## Introduction

Malgré les avantages que présente le gaz électrogénéré en termes d'amélioration de transfert de matière notamment par la formation des turbulences (Giron et al., 1985 ; Boissoneau et Byrne, 2000), plus particulièrement, dans les procédés qui présentent des limitations par transfert de matière à l'électrode, la formation des bulles de gaz sur l'électrode demeure un inconvénient et qui est souvent traité dans la littérature afin de limiter son effet. En effet, le gaz électrogénéré réduit l'efficacité des procédés électrochimiques par l'augmentation de la chute ohmique, et par conséquent par l'augmentation de la consommation énergétique (Janssen et Barendrecht, 1983). De plus, la nature isolante des bulles électrogénérées perturbe la distribution de courant le long de l'électrode, et réduit de plus le nombre de Wagner. On rencontre cet effet dans les réacteurs électrochimiques à électrodes planes, où le taux de vide augmente le long de l'électrode.

Une solution à ce type de problème est de proposer une géométrie qui permet de faciliter le désengagement des bulles (Yun et al., 2001). Plusieurs travaux expérimentaux et de simulation ont été réalisés afin de proposer de nouvelles conceptions d'électrodes. Yun et al. (2001) ont proposé un modèle mathématique pour étudier l'effet des « lantern blades », appelées ailettes dans la suite du texte, et installées dans la cellule au lieu d'électrodes planes, sur l'écoulement du liquide et la trajectoire des bulles d'hydrogène. Ils ont montré qu'une électrode constituée d'une anode plane verticale en bas de la cellule et surmontée d'une série d'ailettes était plus adaptée pour les cellules de production de fluor.

Nagai et al. (2003) ont montré l'existence d'un gap optimal ; c'est-à-dire offrant la vitesse maximale des bulles de gaz pour l'électrolyse de l'eau. Ils ont montré que, dans les mêmes conditions expérimentales, le gap optimal dépendait de la densité de courant. Sasaki et al. (2003) ont également étudié l'effet de l'espace inter-électrode. Ils ont recommandé un gap au minimum égal à 2 mm car la vitesse moyenne des bulles diminue le long des électrodes d'une manière considérable dans des espaces plus minces par effet de friction aux parois.

Jorne et al. (1980) ont proposé une nouvelle conception pour l'électrode avec désengagement du gaz. À la place d'électrodes planes, ils ont proposé une électrode inclinée en métal déployé. Cette conception permet au gaz électrogénéré de se désengager de l'espace inter-électrode, et d'empêcher ainsi l'accumulation des bulles le long de l'électrode.

St-Pierre et al. (1993.a) ont étudié l'effet du traitement des surfaces hydrophiles et hydrophobes sur le diamètre moyen des bulles. Ils ont montré que le traitement hydrophile de la

surface de l'électrode de la cellule de laboratoire étudiée, diminue la taille moyenne des bulles de plus d'un ordre de grandeur.

Boissoneau et Byrne (2000) se sont intéressés à la nature de l'écoulement à bulles dans un gap de quelques millimètres. Ils ont montré qu'il était possible, même en régime laminaire (de la phase liquide), d'avoir des turbulences induites par le désengagement des bulles.

En dépit des nombreux travaux, souvent expérimentaux, entrepris depuis trente ans, le domaine des bulles électrogénérées requiert encore de nombreuses études pour comprendre leur dynamique dans les solutions. Ce chapitre vient en complément du chapitre précédent sur la distribution de la densité de courant dans l'espace inter-ailettes, dans la cellule de laboratoire sans écoulement forcé d'électrolyte est constituée de deux anodes parallèles et de deux cathodes.

## 3.1 Revue bibliographique

### 3.1.1 Formation des bulles électrogénérées

#### 3.1.1.1 Nucléation de la bulle

À la sursaturation des ions réduits (ou oxydés) à l'interface liquide-électrode, l'espèce moléculaire produite se transforme en gaz sous forme de bulles. Ce phénomène commence dans des sites spécifiques se situant sur l'électrode appelés "sites de nucléation". Ces sites sont souvent des imperfections, des rayures, et des rainures sur la surface de l'électrode. Après le détachement de la bulle, une partie du gaz reste coincée dans ces imperfections, ce qui favorise la formation d'une nouvelle bulle (Vogt, 1980). Avec l'augmentation de la densité de courant, les sites sont de plus en plus actifs, ce qui permet d'augmenter le débit de gaz à l'électrode. Une faible densité de courant implique une faible sursaturation, ce qui implique par conséquent un nombre faible de sites actifs.

#### 3.1.1.2 Nucléation de la bulle

La bulle grossit à la surface de l'électrode grâce au transfert de matière de l'espèce dissoute dans l'électrolyte vers la bulle et au voisinage de l'interface électrode-électrolyte. L'évolution du diamètre d'une bulle seule est exprimée par la relation (3.1) (Scriven, 1959) comme suit :

$$R_b = 2\beta(D \cdot t)^{1/2} \quad (3.1)$$

Où  $\beta$  est calculé comme suit :

$$\beta = \frac{\Delta C_0}{2\pi\rho} \left[ 1 + \frac{2\pi\rho_{bulle} t^{1/2}}{\Delta C_0} \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

Avec

$\beta$  : paramètre de croissance,

$\Delta C_0$  : la sursaturation de l'espèce considérée près de l'électrode ( $kg.m^{-3}$ ),

D : le coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ ),

t : le temps de croissance de la bulle (s)

D'après la relation (3.1), on remarque que la croissance du diamètre de la bulle est fonction de la sursaturation, du coefficient de diffusion et du temps. La micro-agitation créée par la formation des microturbulences après le détachement de la bulle peut améliorer le transfert de matière au voisinage de l'interface électrode-électrolyte (Ullmann, 2008) et réduit le temps d'adhésion, ce qui implique une diminution de la fraction de couverture (les bulles qui couvrent la surface de l'électrode). Dans cette étape, il se peut que deux bulles adjacentes coalescent. En effet, la coalescence des bulles à la surface de l'électrode est un phénomène courant et très rapide puisqu'il est communément admis que le temps de coalescence de deux bulles sur la surface métallique est de l'ordre de  $10^{-4}$  s.

### 3.1.1.3 Détachement de la bulle

Lorsque la bulle atteint une taille suffisante, elle se détache de la surface de l'électrode. Le détachement de la bulle est un processus essentiellement dû à la force de flottabilité et de l'augmentation de la pression à l'intérieure de la bulle.

La figure 3.1 présente un schéma des forces appliquées à une bulle juste avant son détachement par analogie avec le détachement d'une bulle lors de son ébullition (Hatton et Hall, 1996 ; Beer et al., 1977 ; Lumanauw 2000). Les forces représentées sur la figure 3.1 sont détaillées comme suit dans le cas d'une bulle parfaitement sphérique d'un rayon égal à  $R_b$

- Force de flottabilité  $F_f$

La force de flottabilité est la résultante de la différence entre la poussée d'Archimède et la force de gravité, elle est exprimée comme suit

$$F_f = \frac{3}{4}\pi R_b^3 (\rho_{liquide} - \rho_{bulle})g \quad (3.3)$$

$R_b$  est le rayon de détachement de la bulle,

$\rho_{liquide}$  est la masse volumique de liquide,

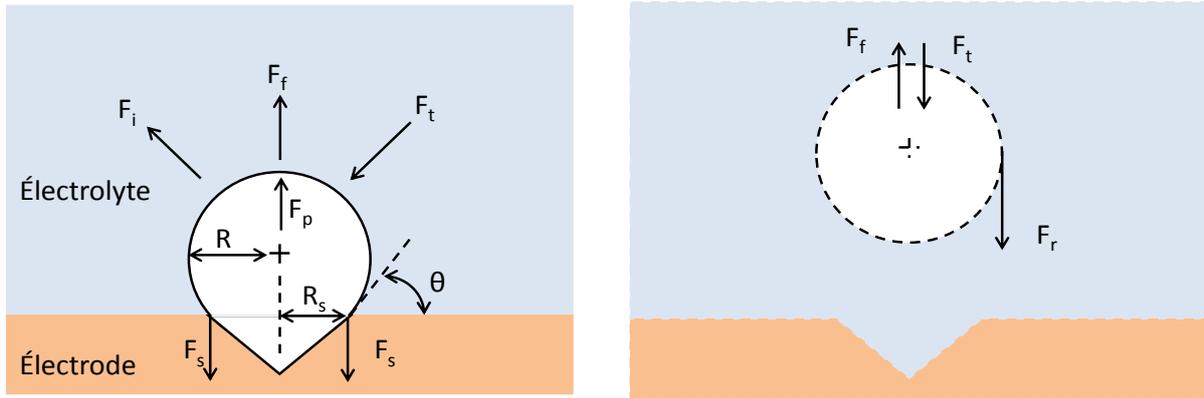


FIGURE 3.1 – Schéma des forces appliquées à une bulle avant (a) et après (b) son détachement (dans le cas d'une électrode horizontale et sans écoulement forcé de l'électrolyte).

$\rho_{bulle}$  est la masse volumique de la bulle de gaz.

- Force d'inertie  $F_i$

La force d'inertie sur la bulle accrochée à la paroi est due essentiellement à la variation de diamètre, elle est exprimée comme suit :

$$F_i = \frac{3}{4}\pi R^3 \rho_{liquide} \frac{d^2 R_b}{dt^2} \quad (3.4)$$

- Force de traînée  $F_t$

La force de traînée est la force appliquée par le liquide sur la bulle et qui s'oppose à la croissance de la bulle, elle est définie comme suit

$$F_t = \frac{1}{2} C_d \rho_{liquide} \left[ \frac{dR_s}{dt} \right]^2 \pi R^2 b \quad (3.5)$$

$C_d$  est le coefficient de traînée (son expression est détaillée ci-après),

$R_s$  est le rayon de base de la bulle accrochée à la surface

- Force de pression  $F_p$

La force de pression est une force exercée par la bulle sur le liquide environnant cette bulle est définie par l'expression :

$$F_p = \left( \frac{2\sigma}{R_b} + \Delta P_G \right) \pi R^2 s \quad (3.6)$$

$\Delta P_G$  est la pression du gaz exercé sur le liquide,

$\sigma$  est la tension superficielle gaz/liquide.

- Force de surface  $F_s$

La force de surface est une force appliquée sur la bulle afin de la maintenir à la surface de l'électrode ; elle est définie comme suit :

$$F_p = 2\pi R_s \sigma \sin\theta \quad (3.7)$$

$\theta$  est l'angle de contact de la bulle sur la surface de l'électrode.

Lorsque la cellule fonctionne sous un écoulement forcé de liquide, la force appliquée par le liquide doit être prise en compte.

Après le détachement de la bulle, il ne reste que les forces de traînée et de flottabilité. D'autres forces peuvent être ajoutées selon la nature de l'écoulement comme la force de rotation ( $F_r$  sur la figure 3.1.b, la force d'histoire (ou force de Basset) et la force de masse ajoutée (comme expliqué ciaprès dans paragraphe relatif à la modélisation diphasique).

### 3.1.2 Forme des bulles

Les bulles peuvent avoir plusieurs formes selon leurs nombres de Reynolds, d'Eötvös et de Morton comme le montre la figure 3.2 (Clift et al., 1978). Ces nombres adimensionnels sont définis comme suit :

- Nombre de Reynolds (de la bulle)

$$Re_b = \frac{\rho_{liquide} V_{\infty} D_e}{\mu_{liquide}} \quad (3.8)$$

- Nombre de Morton

$$M = \frac{g \Delta \rho \mu_{liquide}^4}{\sigma^3 \rho_{liquide}^2} \quad (3.9)$$

- Nombre d'Eötvös

$$E_o = \frac{g \Delta \rho D_e^2}{\sigma} \quad (3.10)$$

Avec,

$D_e$  est le diamètre équivalent à une bulle parfaitement sphérique calculé en se basant sur le volume réel de la bulles considérée,

$V_{\infty}$  est la vitesse terminale de la bulle,

$\mu_{liquide}$  est la viscosité dynamique de liquide.

Le Nombre d'Eötvös peut être considéré comme le rapport de la force de flottabilité et la force de tension de surface. Le nombre de Morton prend en compte de la physico-chimie du système.

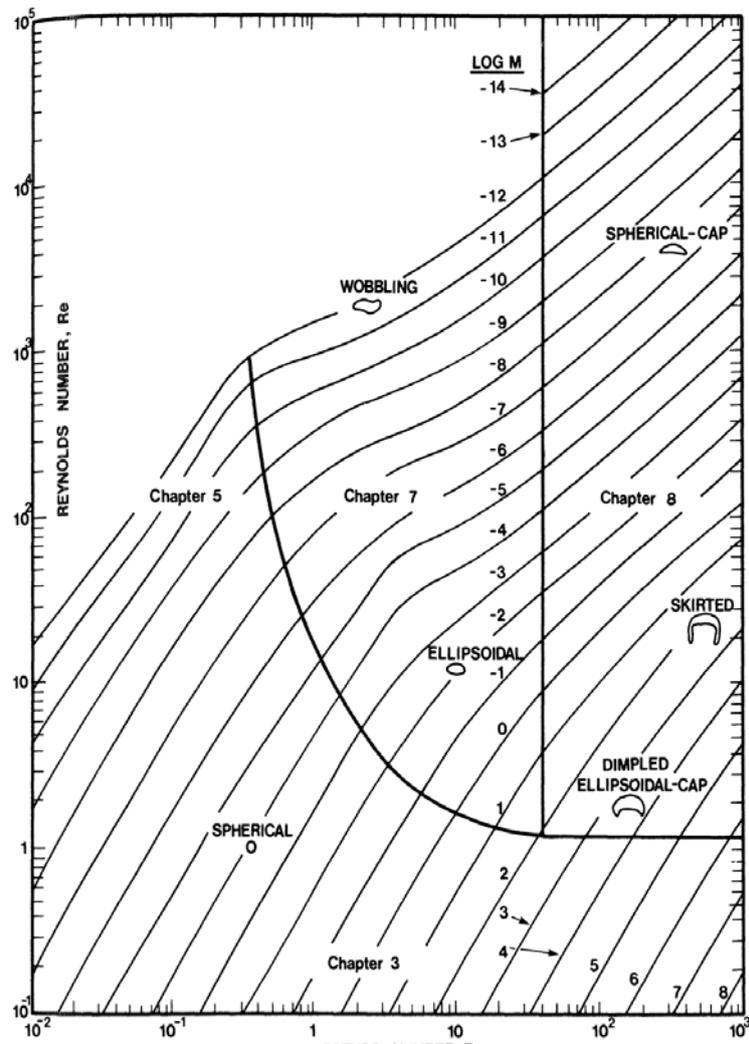


FIGURE 3.2 – Forme et vitesse terminale des bulles dans un liquide au repos selon Clift et al. (1978).

Dans le cas d'une cellule électrochimique fonctionnant sans écoulement forcé de liquide où les bulles possèdent un diamètre relativement faible (souvent inférieur à  $200 \mu\text{m}$ , comme cela est le cas dans la majorité des procédés électrochimiques avec dégagement gazeux), les bulles ont une forme parfaitement sphérique. Cependant, dans certains procédés les bulles atteignent un diamètre de quelques millimètres, ce qui permet d'observer des formes non-sphériques. En effet,

dans les cellules de production d'aluminium, le diamètre moyen des bulles peut atteindre 3 mm selon Filippov et al. (2011), entre 3-5 mm selon Bojarevics et Roy (2011) et de l'ordre de 10 mm selon Feng et al. (2009) ce qui permet d'observer des bulles avec une forme hémisphérique comme le montre la figure 3.3. La différence de taille des bulles est probablement due aux conditions opératoires différentes.

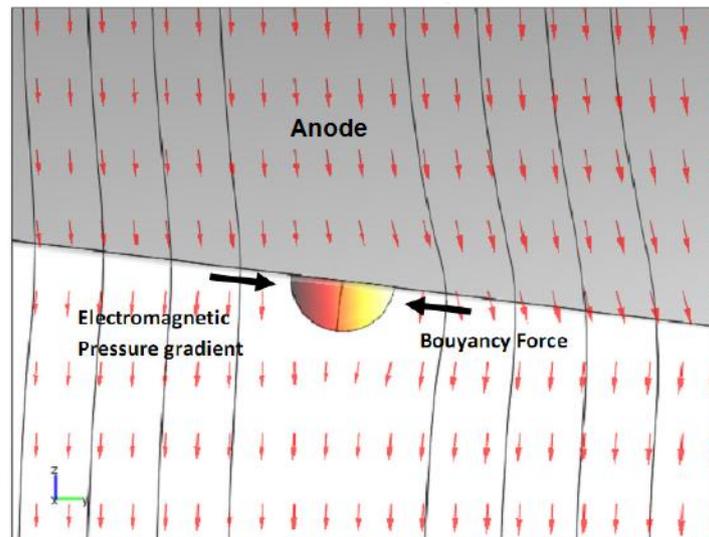


FIGURE 3.3 – Schéma représentant le désengagement d'une bulle hémisphérique dans les cellules de production d'aluminium (Bojarevics et Roy, 2011).

### 3.1.3 Diamètre des bulles électrogénérées

Plusieurs paramètres déterminent le diamètre de la bulle électrogénérée, comme le rappelle St-Pierre et al (1993.b) : la concentration de l'électrolyte, la tension superficielle, l'angle de contact, la rugosité de la surface, la densité de courant, le pH, l'ajout éventuel de surfactant, la vitesse de l'écoulement, la température, la pression et enfin la géométrie du réacteur.

Comme le montre la figure 3.1, l'état de surface de l'électrode joue un rôle important dans la naissance de la bulle à travers les imperfections que présente cette électrode. L'annexe 2.1 résume les résultats des travaux réalisés par Bongenaar-Schlenter (1984) après une étude complète sur l'électrolyse de l'eau dans un milieu alcalin. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une caméra afin de comprendre l'effet des différents paramètres sur le diamètre des bulles d'oxygène et d'hydrogène.

D'après cette étude, on voit que le diamètre moyen des bulles varie d'un système à un autre.

En effet le diamètre augmente avec l'augmentation de la densité de courant et diminue avec l'augmentation de l'un des facteurs suivants :

- la vitesse de l'électrolyte,
- la pression,
- la concentration de l'électrolyte.

Il apparait que la température et la distance inter-électrodes n'ont pas d'effet sur le diamètre moyen des bulles. Cependant, le diamètre moyen des bulles est relativement sensible à la nature du matériau de l'électrode (comme le montrent les figures dans l'annexe 2). Bongenaar-Schlenter (1984) a proposé une corrélation générale afin de prédire le diamètre moyen dans différentes conditions au moyen de l'expression suivante :

$$R_b = K \cdot i^{n_1} \cdot V_{liquide}^{n_2} \cdot P^{n_3} [KOH]^{n_4} \quad (3.11)$$

Dans laquelle K, n1, n2, n3 et n4 sont des constantes empiriques dépendant de la nature de l'électrode et du gaz électrogénéré,

i est la densité de courant,

P est la pression de la cellule,

$V_{électrolyte}$  est la vitesse de l'électrolyte, supposée non nulle ici.

### 3.1.4 Vitesse des bulles

L'ascension d'une bulle dans un milieu newtonien est due essentiellement à la force de flottabilité (relation (3.3)). Le fluide exerce une force de résistance à ce mouvement de bulle appelée force de traînée, définie comme suit :

$$F_t = \frac{1}{2} \rho_{liquide} V_b^2 \frac{\pi D_b^2}{4} C_d \quad (3.12)$$

Le bilan des forces appliquées sur une bulle dans le cas d'un régime permanent conduit à déterminer l'expression du coefficient de traînée comme suit (Grace, 1976 et Clift et al., 1978) :

$$C_d = \frac{4}{3} g \frac{|\rho_{liquide} - \rho_{bulle}| D_b}{\rho_{liquide} V_b^2} \quad (3.13)$$

La relation liant le diamètre des bulles et leurs vitesses peut être établie à partir de la relation (3.13) en utilisant une expression ou un modèle pour le coefficient de traînée. Pour de faibles nombre de Reynolds de bulles à parois rigides (régime de Stokes pour des  $Re < 2$ ), le coefficient de traînée sera exprimé par la relation bien connue :

$$C_d = \frac{24}{Re_b} \quad (3.14)$$

Plusieurs approches empiriques ont été développées afin d'estimer de manière plus précise le coefficient de traînée, notamment lorsque l'on s'éloigne des conditions de Stokes. La corrélation la plus adaptée pour des bulles à parois rigides est la corrélation de Schiller et Naumann (1933), elle est donnée comme suit :

$$C_d = \frac{24}{Re_b} (1 + 0.1 Re_b^{0.689}) \quad (3.15)$$

Cette relation ne prend pas en compte l'effet de la fraction de gaz sur le coefficient de traînée. La corrélation modifiée de Schiller et Naumann qui prend en compte l'effet de la fraction de gaz sur le coefficient de traînée permet de rendre compte des phénomènes à des fractions volumiques de gaz appréciables :

$$C_d = \frac{24}{Re_b} (1 + 0.1 Re_b^{0.689}) (1 - \alpha_b)^{-1.7} \quad (3.16)$$

avec

$Re_b$  est le nombre de Reynolds de la phase bulle,

$\alpha_b$  est le taux de vide local.

L'effet de la fraction de gaz sur la vitesse des bulles a été étudié par plusieurs auteurs. La relation (3.17) proposée par Kreysa et al. (1985) présente l'effet du taux de vide sur la vitesse des bulles. Cette relation empirique permet de calculer la vitesse d'une bulle en tenant compte de l'effet stérique engendré par l'essaim de bulles.

$$\frac{V_{bulles}}{V_b} = \frac{1 - \alpha_g}{\left(1 + \frac{\alpha_g}{(1 - \alpha_g)^2}\right) \left(1 + \frac{1.05}{\sqrt{1 + 0.0685/\alpha_g^2 - 0.5}}\right)} \quad (3.17)$$

Il existe dans la littérature des relations théoriques qui permettent le calcul de la vitesse d'une bulle dans un milieu infini. La relation de Stokes (3.18) (qui n'est qu'une simplification des relations (3.13) et (3.14) pour des nombres de Reynolds de bulles inférieurs à 2 est donnée comme suit :

$$V_b = g \frac{\rho_{liquide} - \rho_{bulle}}{18\mu_{fluide}} D_b^2 \quad (3.18)$$

Par ailleurs, la relation de Turton et Clark (20) (1987), qui s'applique dans un domaine plus large du nombre de Reynolds, permet de déterminer la vitesse d'une bulle isolée comme suit :

$$d^+ = Ar^{1/3} = \left[ \frac{\rho_{liquide} g \rho_{liquide} - \rho_{bulle}}{\mu_{fluide}^2} \right]^{1/3} D_b$$

$$u_t^+ = \left[ \left( \frac{18}{d^+2} \right)^{0.824} + \left( \frac{0.321}{d^+} \right)^{0.412} \right]^{-1.214}$$

$$V_b = \left[ \frac{g(\rho_{\text{liquide}} - \rho_{\text{bulle}})\mu_{\text{fluide}}}{\rho_{\text{liquide}}^2} \right]^{1/3} u_t + \quad (3.19)$$

La vitesse ascensionnelle d'une bulle dans un fluide newtonien est essentiellement fonction de son diamètre et des propriétés de ce fluide. Comme déjà présenté précédemment, à partir d'une certaine taille, la surface de la bulle commence à présenter des déformations de morphologie. Ceci réduit sa vitesse ascensionnelle comme le montre la figure 3.4. En effet, le diagramme de Clift (1978) (figure 3.4) résume l'effet du diamètre sur la vitesse des bulles d'air dans l'eau. Dans le cas de bulles parfaitement sphériques, l'ajout des surfactants n'influence pas la vitesse des bulles (ou d'une manière peu significative). En revanche, la vitesse des bulles est relativement sensible à l'ajout des surfactants pour des diamètres compris entre 1 et 20 mm où les bulles présentent une forme ellipsoïdale.

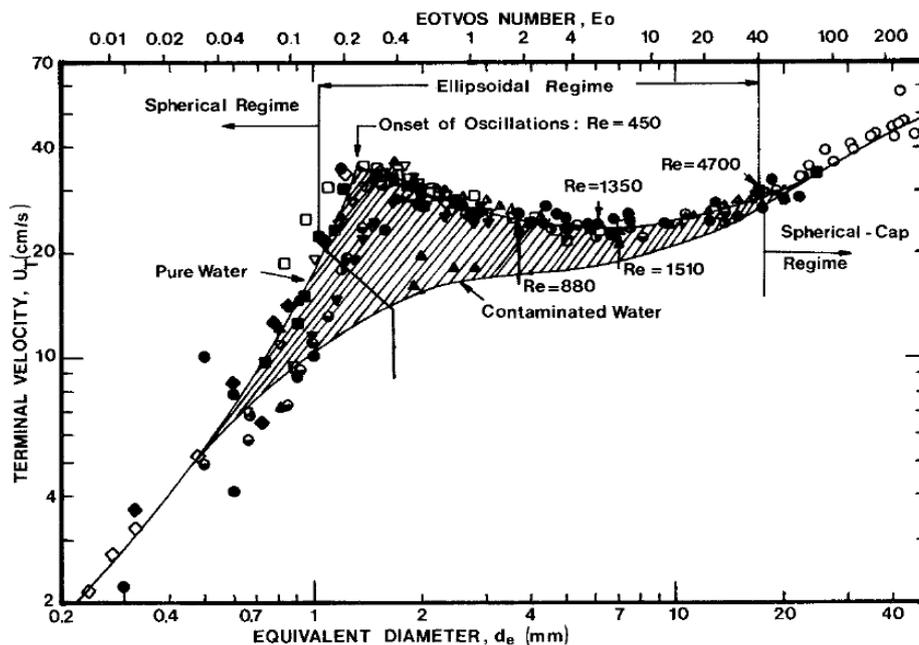


FIGURE 3.4 – Vitesse terminale des bulles d'air dans l'eau à 20°C (Clift et al., 1978).

#### Trajectoire des bulles

D'après l'étude menée par Aybers et Tapucu (1969), le mouvement de bulles (de gaz injectées ou produites par ébullition) de faible diamètre (inférieur à 1.3 mm) dans un écoulement laminaire avec des Reynolds inférieurs à 565 est souvent rectiligne. Dans le cas des bulles électrogénérées où les bulles sont polarisées à leurs surfaces, le mouvement rectiligne est rarement observé. En effet, l'existence d'une force de répulsion qui s'exerce entre bulles et la formation des micro-turbulences (aux alentours des bulles) engendre une déviation des bulles de leur chemin rectiligne. Cette

dispersion de bulles vers le sein de l'espace inter-électrodes a déjà été observée dans plusieurs travaux précédents où la cellule électrochimique fonctionnait avec un écoulement forcé de liquide (Sasaki et al., 2003 ; Boissonneau et Byrne, 2000) ou dans le cas d'une cellule sans écoulement forcé de liquide, comme on le verra par la suite dans ce chapitre.

### 3.1.5 Détermination expérimentale de la vitesse des bulles

Toutes les techniques de mesure de la vitesse des bulles reposent sur la définition de la vitesse :

$$V_b = \frac{\text{Distance parcourue par la bulle}}{\text{Temps de passage}} \quad (3.20)$$

où le temps de passage est le temps nécessaire pour qu'une bulle traverse la distance séparant les deux capteurs de la sonde. La différence d'une technique à une autre réside dans la technique de détection des bulles (ou plus précisément de l'interface gaz-liquide) (Chaouki et al., 1997). Au cours des dernières années, les sondes optiques et conductimétriques apparaissent comme les techniques les plus utilisées pour la détermination des propriétés hydrodynamiques des bulles (Junlie Xue, 2004 ; Xing et al., 2013). On présente dans ce paragraphe une brève description des techniques fréquemment utilisées pour la détermination de la vitesse des bulles.

#### 3.1.5.1 Sondes optiques

Le principe utilisé pour la détermination de la vitesse des bulles est le même que celui utilisé pour la détermination du taux de vide. Comme déjà mentionné avant, cette technique repose sur la détection de l'interface gaz-liquide. Deux configurations de sondes optiques peuvent être envisagées.

- Sonde optique à un seul capteur : cette technique est basée sur l'estimation du temps de passage des bulles sur la pointe du capteur de la sonde (qui ne mesure que quelques micromètres). La géométrie de la sonde est connue, ce qui permet de déterminer la vitesse des bulles à partir du signal émis. La limitation de cette technique réside dans l'utilisation des fréquences d'acquisitions élevées de l'ordre de 1 MHz (Vial, 2000)

Un exemple de sonde optique à un seul capteur est la sonde B-POP (Directindustry, 2013). Cette sonde (figure 3.5) est un mono-capteur optique dédié à l'analyse d'écoulements à bulles. Sa forme courbée permet son insertion latérale dans l'écoulement. Cette sonde donne simultanément accès à :

- La concentration locale (taux de vide),

- La vitesse des bulles, dans différentes gammes de vitesse,  $0.1 < U < 25 \text{ m.s}^{-1}$ , par exemple,
- La taille de chaque bulle (jusqu'à  $500 \mu\text{m}$ ),
- Les flux et débit locaux.

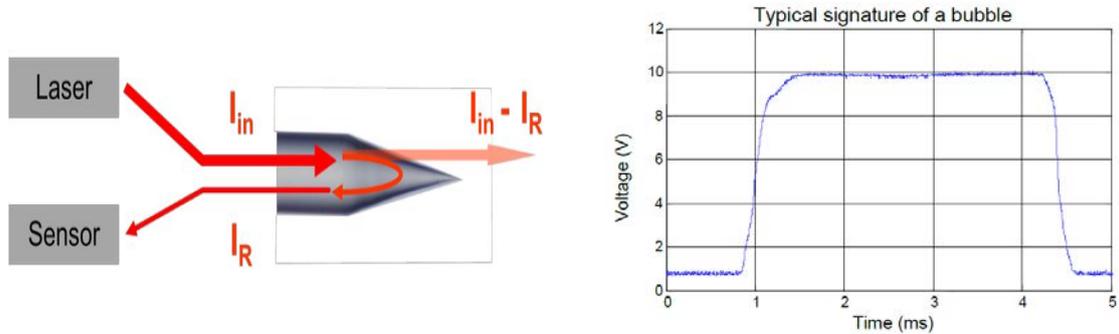


FIGURE 3.5 – Exemple d'une sonde optique, a) principe de fonctionnement, b) signal récupéré lors de passage d'une bulle (Directindustry, 2013).

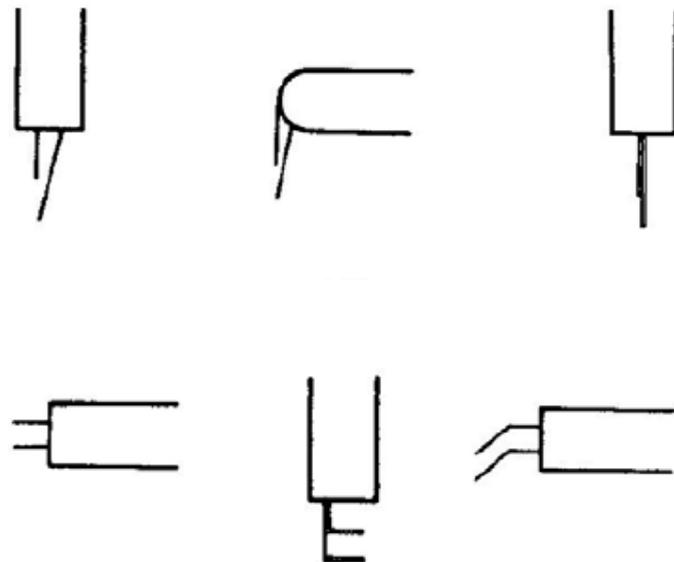


FIGURE 3.6 – Différentes configurations de bisondes optiques selon Choi et Lee (1990).

- Sonde optique à deux capteurs : La distance entre les deux capteurs est fixée au préalable. La technique repose sur la mesure du temps de passage des bulles entre la première et la deuxième sonde. La figure 3.6 montre quelques configurations de bisondes optiques.

Les sondes optiques peuvent déterminer une seule composante de vitesse, par conséquent,

les sondes sont installées en fonction de la composante de vitesse désirée : il est donc nécessaire de connaître qualitativement la direction des bulles avant de procéder aux mesures.

### 3.1.5.2 Sondes conductimétriques

Comme déjà décrit dans le chapitre précédent, les sondes conductimétriques reposent sur la différence de conductivité électrique entre la phase liquide et la phase gazeuse. Il apparaît que c'est la technique la plus utilisée dans la littérature (Zhang et al., 2010, Wu et Ishii, 1999 ; Fan et al., 1999 ; Magaud et al., 2001). Le passage d'une bulle entre les deux électrodes qui constituent la sonde conductimétrique (figure 3.7) se traduit par un pic sur le signal acquis. La vitesse de bulle est déterminée par le rapport de la distance entre les deux électrodes et le temps de retard enregistré par impédance (Xue, 2004).

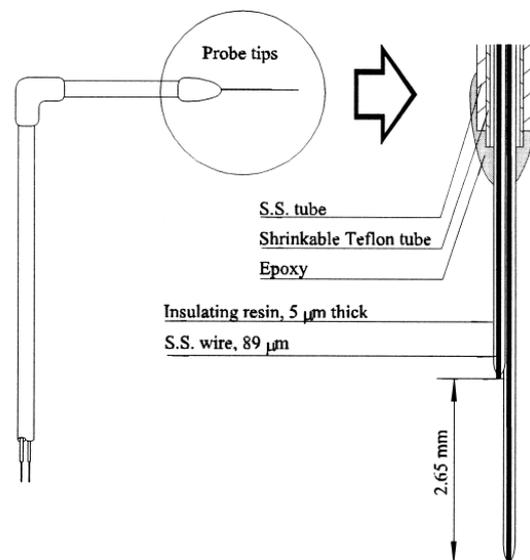


FIGURE 3.7 – Sonde conductimétrique à deux électrodes pour la mesure de la vitesse des bulles utilisée par Wu et Ishii (1999).

Récemment, certains auteurs ont utilisé des sondes composées de quatre électrodes (figure 3.8) afin de récupérer le maximum d'informations (les trois composantes de la vitesse et le taux vide axial ainsi que le taux de vide radial) (Mishra et al., 2002 ; Zhao et al., 2009, Lucas et Mishra (2005), Fahd, 2011). Il faut noter que les techniques à sondes (optiques ou conductimétriques) ne sont pas applicables dans le cas où les bulles possèdent un mouvement tourbillonnaire (Chaouki et al., 1997) ou lorsque les conditions opératoires sont agressives (de pression, de température ou

de concentration d'une espèce corrosive). De plus les taux de vide sont sous-estimés en présence de bulles de faible diamètre.

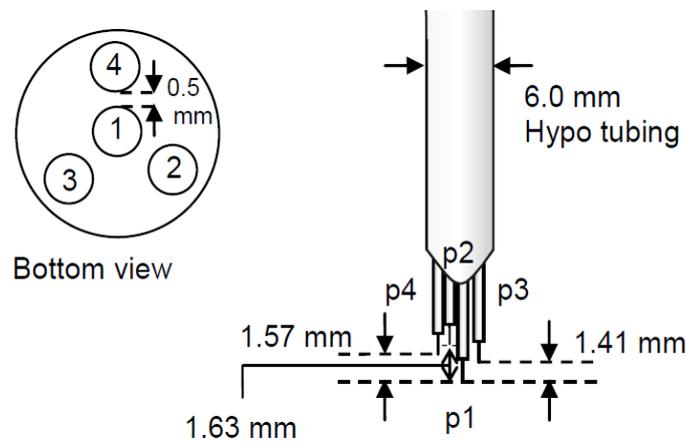


FIGURE 3.8 – Schéma d'une sonde conductimétrique à quatre électrodes pour la mesure de la vitesse des bulles utilisée par Fahd (2011).

### 3.1.5.3 Anémométrie Laser Doppler (LDA)

Certains auteurs ont utilisé la LDA (Laser Doppler velocimetry (LDV)) afin de caractériser simultanément l'hydrodynamique des phases continues et dispersées (Tsuji et Morikawa, 1984). Il est connu que la LDA est une technique basée sur l'effet Doppler souvent utilisée pour la détermination de la vitesse des fluides monophasiques. La détermination de la vitesse de la phase dispersée est basée sur le traitement des signaux acquis. La différence entre les deux signaux (celui de la phase continue et celui de la phase dispersée) est principalement due à la différence de taille de la phase dispersée et des particules d'ensemencement.

### 3.1.5.4 Vélométrie par image de particules

La VIP (ou Particle Image Velocimetry PIV) est une technique souvent utilisée afin de déterminer le champ de vitesse de la phase liquide. L'utilisation de cette technique dans les milieux diphasiques pour la détermination de la vitesse des particules (ou des bulles) est limitée par la taille des particules (ou des bulles) de la phase dispersée.

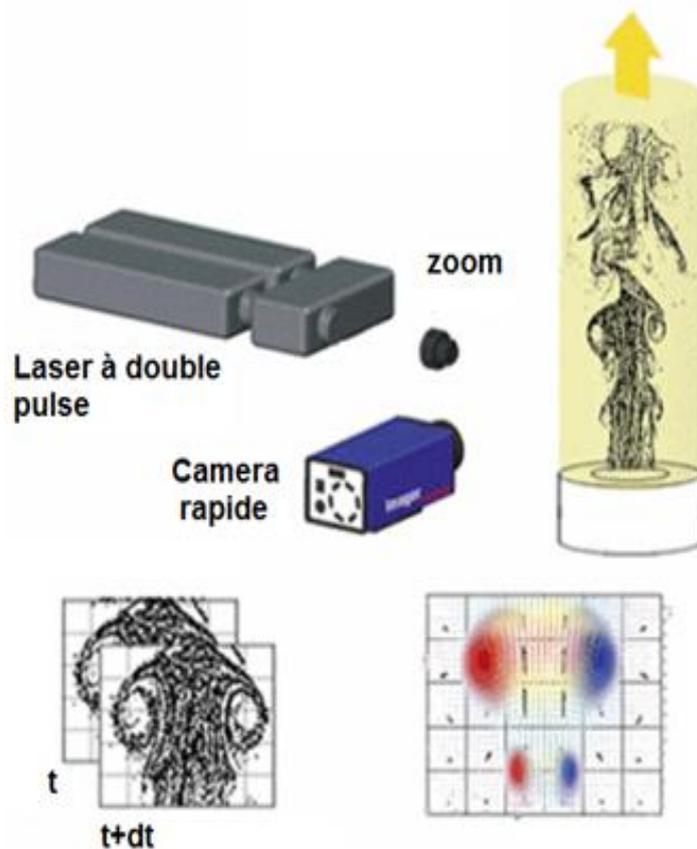


FIGURE 3.9 – Dispositif pour la détermination du champ de vitesse des bulles par PIV (Lavision, 2013).

Pour les particules solides cette technique est limitée à une fraction massique de 15-20 % (Chaouki et al., 1997). La figure 3.9 présente un dispositif dédié à la détermination du champ de vitesse par VIP. Comme le montre cette figure, la nappe laser doit être perpendiculaire à l'axe de la caméra.

### 3.1.5.5 Par visualisation directe au moyen d'une caméra rapide

La détermination de la vitesse des bulles par visualisation directe ou par caméra rapide est la technique la plus simple et la plus facile à mettre en oeuvre. La technique est basée sur l'enregistrement d'une série d'images avec une fréquence donnée, puis du suivi de la bulle entre la première et la dernière image. Malgré la simplicité de la technique et du dispositif utilisé (caméra rapide, zoom, panneau lumineux), elle reste une technique très fiable et très sûre. Cette

technique ne permet d'avoir que deux composantes de vitesse, car la troisième dimension (selon la profondeur de champ) reste inaccessible.

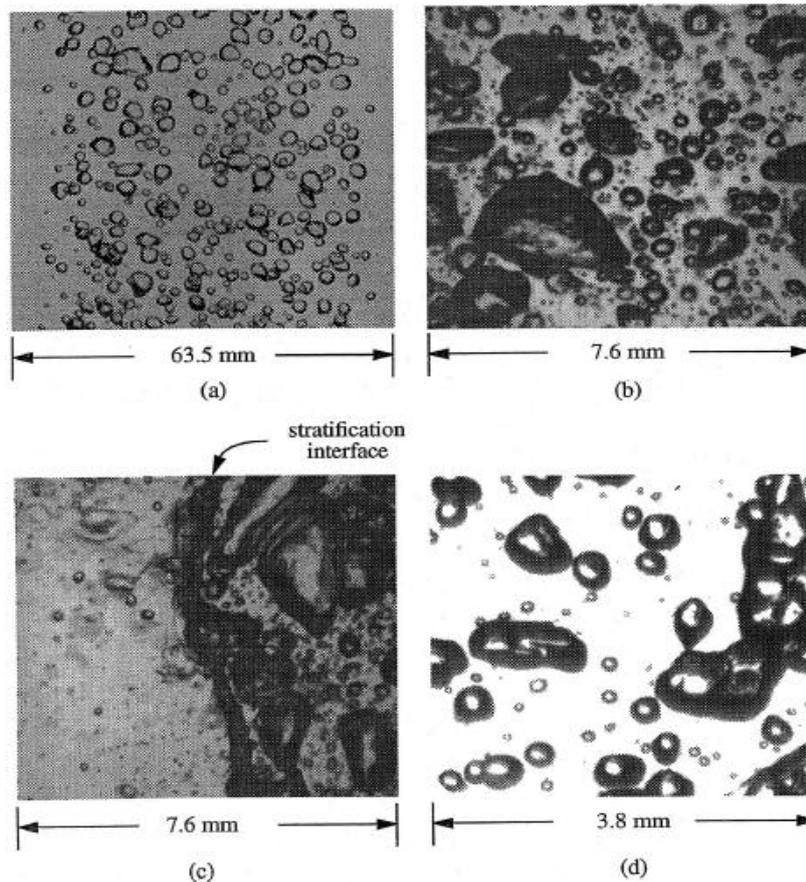


FIGURE 3.10 – Identification du régime d'écoulement multiphasique avec la technique de visualisation directe, a) écoulement à bulles, b) écoulement en bouchon, c) écoulement stratifié, d) formation de gouttelettes (Kirouac, 1999).

L'utilisation de la caméra rapide permet d'avoir plusieurs informations concernant le comportement hydrodynamique des bulles. En effet, cette technique permet la détermination de la distribution de taille, du taux de vide (en connaissant la profondeur de champ de vision), de la forme des bulles, de la coalescence (le cas échéant) et de la nature de l'écoulement. La figure 3.10 donne un exemple de l'utilisation de la technique par visualisation pour différentes échelles allant de quelques millimètres jusqu'à une soixantaine de millimètres.

## 3.2 Dispositif expérimental et modélisation diphasique

### 3.2.1 Dispositif expérimental

#### 3.2.1.1 Méthodologie

La simulation de l'écoulement monophasique dans la cellule fonctionnant en écoulement continu (la modélisation est détaillée dans le chapitre 4) a montré que le liquide était quasiment stagnant dans l'espace inter-ailettes (figure 3.11). Ceci nous a donc permis, pour caractériser l'écoulement dans l'espace inter-ailettes, de travailler dans une cellule sans écoulement forcé de liquide. Ainsi, la vitesse du liquide dans l'espace compris entre deux ailettes de l'anode est principalement due au désengagement des bulles d'oxygène.

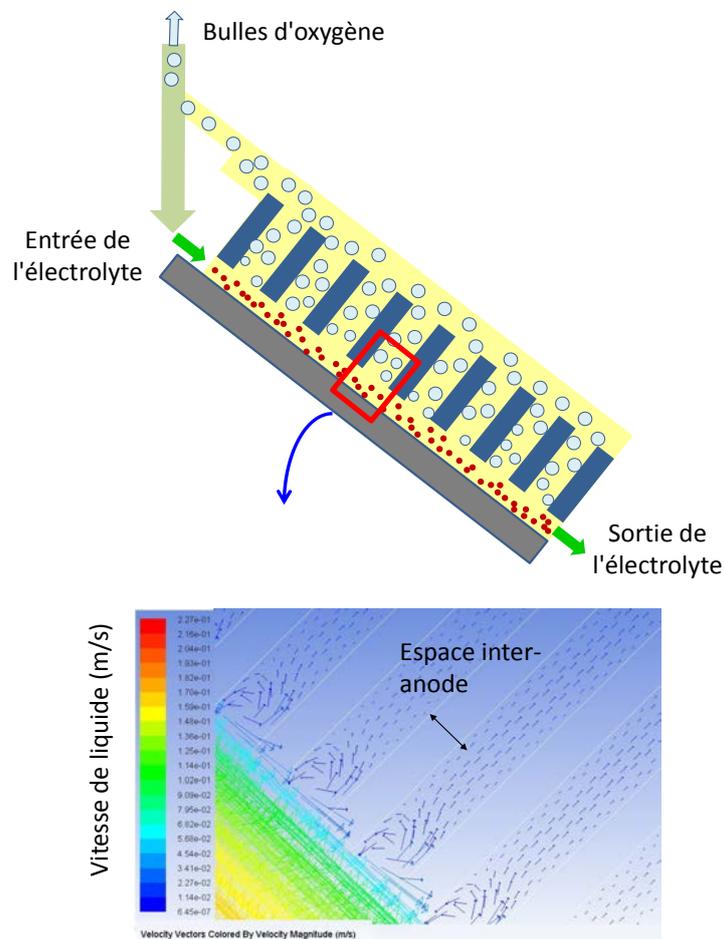


FIGURE 3.11 – a) Schéma de principe de la cellule pilote pour la réduction d'hématite pour la production de fer (Lavelaine, 2008), b) Champ de vitesse de liquide seul (Abdelouahed et al, 2011).

### 3.2.1.2 Description de la cellule

Le schéma de la cellule (figure 3.12) a fait l'objet d'une description détaillée dans le chapitre précédent. Rappelons qu'elle comporte deux anodes planes en nickel placées en vis-à-vis et qui sont le siège du dégagement d'oxygène. Deux cathodes également en nickel sont fixées sur les parois internes de la cellule en parfaite symétrie : à leur surface se produit la réduction de l'eau en hydrogène et en ions hydroxyde. Toutes les électrodes utilisées dans cette étude ont été polies mécaniquement par des abrasifs de plus en plus fins, jusqu'à 1200 Mesh.

Deux pièces de Plexiglas™ ont été fixées en bas des deux plaques anodes pour pouvoir assurer des plans équipotentiels parallèles et verticaux dans le canal formé par les anodes. Comme dans le chapitre précédent, la densité de courant est rapportée à la surface de la cathode équivalente, perpendiculaire au plan des anodes.

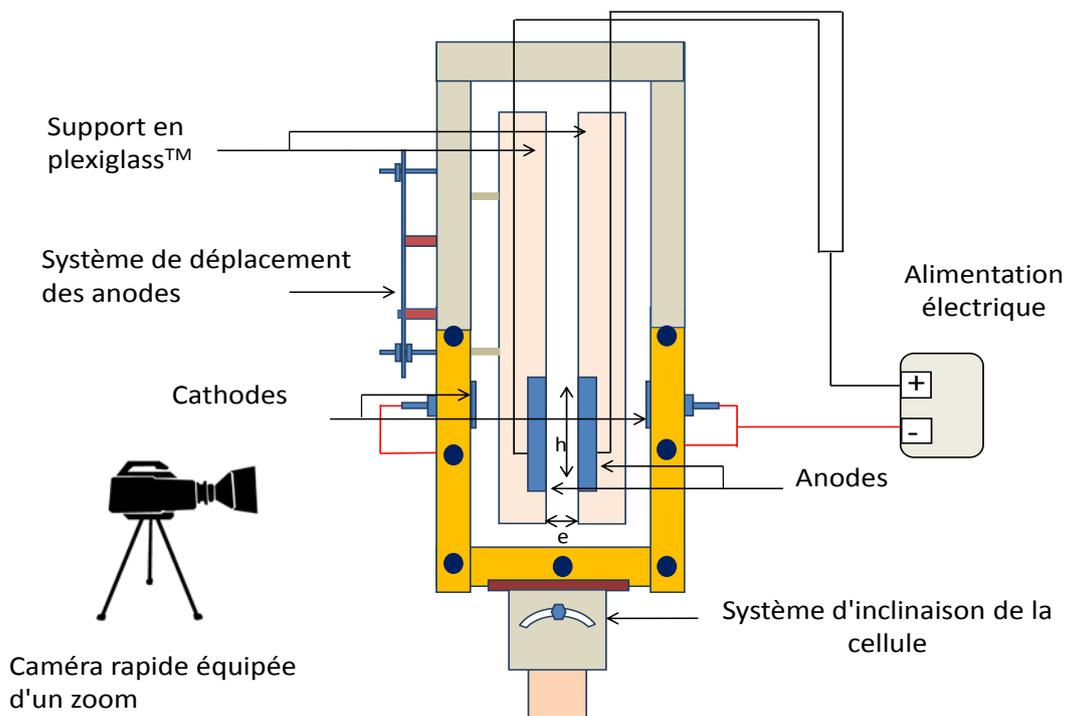


FIGURE 3.12 – Schéma simplifié de la cellule utilisée en absence d'écoulement forcé de liquide.

Avec

$e$  : Espace inter-ailettes (gap anode) (mm)

$h$  : Hauteur de l'anode (mm)

Les essais ont été réalisés dans une solution aqueuse de NaOH à 0.5 M, à une température égale à  $21 \pm 3^\circ\text{C}$  et sous pression atmosphérique. Pour des densités de courant élevées, la température peut augmenter de quelques degrés par effet Joule. Dans ce travail, l'effet de la température sur les phénomènes hydrodynamiques étudiés est négligé. Pour les densités de courant élevées, les mesures ont été effectuées dans un laps de temps écourté afin d'éviter l'augmentation de la température au-delà de  $5^\circ\text{C}$  dans l'espace inter-ailettes.

L'écartement entre les deux anodes est contrôlé à l'aide d'un système de déplacement des anodes. La cellule peut être inclinée d'un angle pouvant aller jusqu'à  $45^\circ$ . Dans ce travail, des espaces inter-ailettes allant de 2 à 6 mm et des angles d'inclinaison compris entre 0 et  $45^\circ$  ont été étudiés.

### 3.2.1.3 Techniques de mesure

L'utilisation de la PIV s'est avérée irréalisable dans la cas présent à cause de la faible taille de l'espace inter-ailettes qui ne pouvait être éclairé efficacement par la nappe laser (de faisceau vertical et perpendiculaire à l'axe de la caméra). Les problèmes de réflexions parasites sur les anodes en nickel ont été une difficulté supplémentaire.

La velocimetry laser Doppler (LDV) a également été utilisée pour la détermination de la vitesse des bulles en considérant ces dernières comme un ensemencement à cause de leur faible taille (Kuhn, 1989.b). L'utilisation de cette technique de mesure conduit à une vitesse uniforme le long de l'anode et de l'ordre de  $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les mesures ont été faites dans une zone proche de la paroi, généralement sur une épaisseur de 1 mm à partir de la surface d'une anode.

La vitesse ascensionnelle des bulles est mesurée en utilisant comme technique non intrusive, une caméra rapide (Phantom, Dantec Dynamics). Afin de pouvoir étudier le comportement des bulles, une analyse d'images a été réalisée sur une série de 200 images prises avec une fréquence égale à 400 images par seconde.

Les résultats obtenus sont présentés ci-après. Contrairement à ce qu'avait indiqué l'utilisation de la LDV, nous avons observé dans tous les cas que la vitesse des bulles varie régulièrement le long de l'anode entre  $5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  environ. Ceci nous a amené à conclure que la vitesse déterminée par la LDV était imprécise, probablement en raison de la force de réflexion des faisceaux laser sur la surface libre de nickel (qui possède une surface miroir brillante) et aussi

à cause des réflexions sur les bulles elles-mêmes. La technique utilisée dans ce travail consiste à suivre un panache de bulles entre 10 images successives correspondant à un intervalle de temps  $\Delta t$  entre deux images égal à 2.5 ms, fixé par la caméra rapide (frame rate = 400 images par seconde). Le déplacement des bulles sur les images ( $\Delta z$ ) calculé en pixels est ensuite converti en millimètres en utilisant, comme référence, l'écartement préalablement fixé à 2, 4 ou 6 mm. En fait, il s'agit de la vitesse moyenne d'une population de bulles ( $\geq 10$  bulles) avec une variance comprise entre 0.08 et 1.04  $mm.s^{-1}$ , c'est-à-dire représentant entre 1 et 20% de la vitesse des bulles considérées.

### 3.2.2 Modélisation diphasique de désengagement des bulles électrogénérées

Une modélisation en écoulement diphasique a été entreprise afin d'identifier les principaux facteurs et les forces qui dominent le phénomène de désengagement des bulles d'oxygène. Une étude paramétrique et comparative entre les résultats des modélisations et les résultats expérimentaux nous a permis d'identifier les forces interfaciales dominantes sur le désengagement des bulles électrogénérées dans un gap de quelques millimètres. La modélisation diphasique dans les colonnes et les réacteurs chimiques a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature, les colonnes à bulles ayant été les plus étudiées (Joshi, 2001 ; Sokolichin et Eigenberger, 1994 ; Jakobsen et al., 1997 ; Wang et al., 2007). La modélisation diphasique des réacteurs électrochimiques avec dégagement gazeux est l'un des domaines le moins souvent traité par la CFD dans la littérature. Les premiers travaux de CFD sur les réacteurs électrochimiques sont apparus au début des années 2000. Les travaux de CFD réalisés sur les bulles électrogénérées sont la plupart du temps purement théoriques et ne sont nullement confrontés aux études expérimentales. D'après la littérature, on distingue deux types d'approches généralement suivies par les auteurs. La première approche apparaît comme un découplage des phénomènes électrochimiques des phénomènes hydrodynamiques, ces derniers n'ayant pas d'impact sur la cinétique de la réaction électrochimique à la surface d'électrode (Alexiadis, 2011). Cette approche est semblable à celle réalisée sur les colonnes à bulles en absence de réaction chimique. En revanche, certains auteurs ont traité la modélisation diphasique du désengagement des bulles dans les réacteurs électrochimiques en tenant compte de la distribution de la densité de courant le long de l'électrode lorsque la réaction électrochimique peut être contrôlée par la cinétique de transfert de charge ou bien celle du transfert de matière (Nierhaus, 2009 ; Mat et Aldas, 2005 ; Dahlkild, 2001 ; Ravichandra et al., 2009 ; Mandin et al., 2005). Ainsi, les travaux ont été menés pour déterminer

les distributions tertiaires. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, nous avons opté pour la première approche, le comportement des bulles d'oxygène dans l'espace inter-anode étant découplé des distributions de courant.

Faisant exception aux travaux mentionnés précédemment, Caire et al. (2009) ont comparé les résultats expérimentaux de la vitesse des bulles aux résultats de la simulation pour une cellule de production de fluor. Ils ont montré que le désaccord entre les résultats expérimentaux et la simulation était essentiellement dû aux effets de la surface libre du liquide sur le désengagement des bulles et le mouvement induit du liquide, et des forces de répulsion électrostatiques : ces effets d'une réalité physique indiscutable n'ont pas été pris en compte dans le modèle.

### 3.2.2.1 Hypothèses

Les données et les hypothèses considérées dans la modélisation sont présentées dans ce qui suit :

- Le fluide est incompressible et newtonien.
- L'écoulement est laminaire et stationnaire.
- Le système est isotherme, par conséquent, les propriétés physiques des deux phases restent constantes.
- La coalescence et le grossissement des bulles ne sont pas pris en compte ici. Le diamètre est supposé uniforme le long de l'anode et les bulles parfaitement sphériques.
- Pas de transfert de matière d'une phase à une autre (le diamètre des bulles reste uniforme).
- Pas de forces de répulsions électrostatiques entre les bulles.
- La masse volumique et la viscosité sont respectivement, à température ambiante et sous pression atmosphérique, de  $1.29\text{kg.m}^{-3}$  et  $1.919 \cdot 10^{-5}\text{kg.m}^{-1}.s^{-1}$  pour la phase dispersée (bulles) et de  $998.2\text{kg.m}^{-3}$  et  $1.003 \cdot 10^{-3}\text{kg.m}^{-1}.s^{-1}$  pour la phase continue (soude).

### 3.2.2.2 Équations

L'approche numérique sélectionnée pour simuler le désengagement des bulles est l'approche Euler-Euler. Ce choix peut être justifié par le fait que cette approche donne toutes les informations sur la phase dispersée de la même manière que la phase continue, car il résout le même système d'équations pour chaque phase (comme montré ci-après). De plus, elle requiert moins de temps de calcul par rapport à l'approche Lagrangienne et présente également l'avantage d'être applicable à des taux de vide relativement élevés (ANSYS 2011).

Ainsi, les deux phases sont traitées comme des phases continues. Dans ce qui suit, on présente les équations de bilans sur une phase q. La forme des équations de la phase p est strictement la même que pour la phase q avec :

$$\alpha_p + \alpha_q = 1 \quad (3.21)$$

Ceci est valable pour un écoulement diphasique uniquement. Les équations sont à projeter sur les 3 coordonnées (x, y et z), car le maillage choisi est tridimensionnel.

Équation de conservation de la matière

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \nabla(\alpha_q \rho_q \vec{V}_q) = \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) + S_q \quad (3.22)$$

où  $\vec{V}_q$  est la vitesse de la phase q,

$\dot{m}_{pq}$  représente le transfert de matière de la phase p vers la phase q,

$\dot{m}_{qp}$  représente le transfert de matière de la phase q vers la phase p,

$S_q$  est un terme source.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Écoulement stationnaire} \\ \text{Fluide incompressible} \\ \text{Pas de transfert de matière} \\ \text{Pas de génération d'espèce} \end{array} \right\} \Rightarrow \nabla \vec{V}_q = 0 \quad (3.23)$$

Équation de conservation de la quantité de mouvement :

Selon le guide d'ANSYS (2011), l'écriture globale de l'équation de conservation de la quantité de mouvement pour la phase q est donnée comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_p \vec{v}_q) + \nabla(\alpha_q \rho_p \vec{v}_q \vec{v}_q) = -\alpha_q \nabla p + \nabla \vec{\tau}_q + \alpha_q \rho_p \vec{g} + \sum_{p=1}^n (\vec{R}_{pq} + \dot{m}_{pq} \vec{v}_{pq} - \dot{m}_{qp} \vec{v}_{qp}) + (\vec{F}_q + \vec{F}_{lift,q} + \vec{F}_{vm,q}) \quad (3.24)$$

$\vec{v}_{pq}$  et  $\vec{v}_{qp}$  sont des vitesses d'interphases définies selon le sens de transfert de matière (de p vers q ou inversement).

Les forces intervenant dans l'équation (3.24) sont détaillées dans l'annexe 2.2.

### 3.2.2.3 Conditions aux limites

- à l'entrée : une vitesse d'entrée de gaz ainsi qu'un taux de vide ont été fixés de manière à ce que le débit de gaz corresponde aux valeurs expérimentales du flux molaire de gaz proportionnel au courant selon la loi de Faraday (annexe 2.3)

$$\dot{N} = \frac{I}{n.F} \quad (3.25)$$

Avec

I : le courant global à l'anode,

n : nombre d'électrodes échangés dans la réaction anodique,

F le nombre de Faraday.

Comme déjà montré dans la partie précédente (CH. 2), le courant diminue le long de l'anode. La quantité de gaz injecté à l'entrée représente la densité de courant moyennée sur toute la partie active de l'électrode ; soit 15 mm ; c'est-à-dire la partie de l'anode où se produit un dégagement significatif d'oxygène (voir détails annexe 2.3). Des simulations ont été réalisées avec plusieurs entrées de gaz, tout comme l'électrode segmentée. Malheureusement, le système ne converge pas dans ces cas. L'entrée présentée ici reste valable uniquement pour le gaz. Cette partie de la cellule est considérée comme une paroi par rapport à la phase liquide (Alexiadis, 2011).

- à la sortie : une condition de dégazage ("Degassing condition" selon le manuel du logiciel ANSYS) qui permet seulement la sortie du gaz à pression atmosphérique. Ceci permet de reproduire la surface libre de la cellule. Cette condition nous permet de travailler en régime permanent comme en régime transitoire.

- aux parois : la condition "Wall" ( $\frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0$ , où  $\Phi$  représente les grandeurs considérés) pour une paroi stationnaire a été adoptée pour toutes les parois de la cellule. Les anodes sont considérées comme des parois par rapport à la phase liquide. La rugosité des parois n'a pas été prise en compte du fait que l'écoulement du liquide induit par le mouvement du gaz n'est pas turbulent, du moins pas de manière globale.

- Conditions initiales : le taux de vide peut être initialisé à zéro pour la première itération. On peut également initialiser le calcul par une fraction volumique du gaz de quelques pourcents. Après quelques essais préliminaires, nous avons préféré considérer cette fraction comme nulle pour la première itération.

### 3.2.2.4 Maillage

On a considéré deux configurations de la cellule, horizontale et inclinée à 45°. Dans le cas d'une cellule horizontale, les mailles sont cubiques dans tout le volume. Lorsque la cellule est inclinée à 45°, un maillage cubique est utilisé pour la partie inférieure de la cellule, cependant un maillage tétraédrique a été choisi pour la partie supérieure afin de reproduire la surface libre et ce, de manière cohérente avec la partie inférieure (figure 3.13).

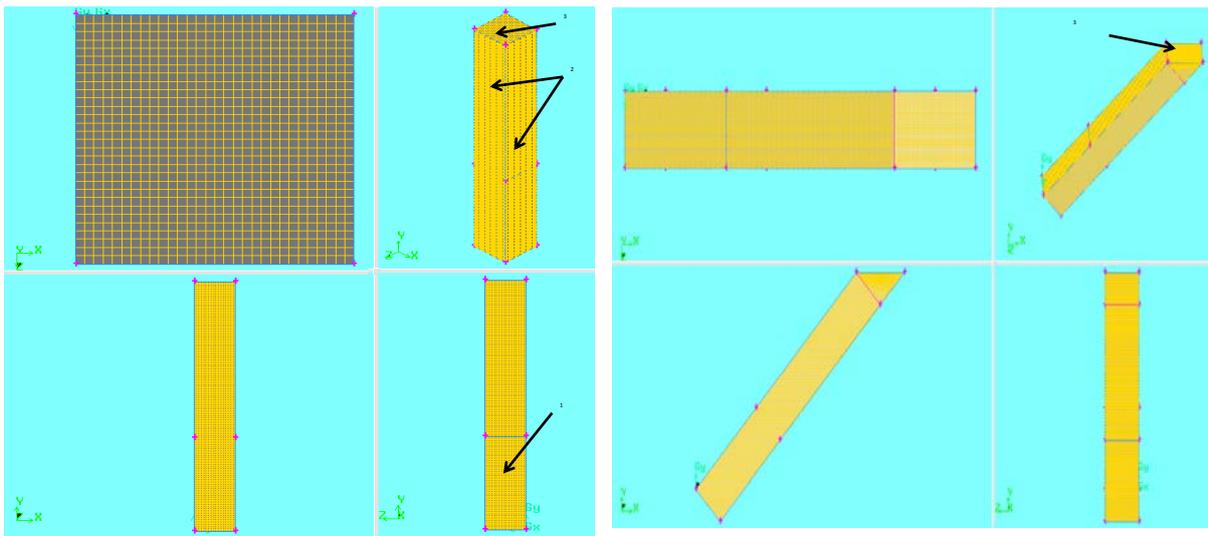


FIGURE 3.13 – Maillage de la cellule (côté égal à 0.2 mm),(1) Entrée du gaz (Velocity inlet), 2) Parois (Wall),(3) Sortie des bulles (Degassing).

### Résolution

Nous avons utilisé les méthodes de résolution du code de calcul par défaut. Le couplage entre la pression et la vitesse est assuré avec le schéma "Phase Coupled SIMPLE".

## 3.3 Résultats et discussions

### 3.3.1 Résultats expérimentaux

#### 3.3.1.1 Forme des bulles

Comme le montre la figure 3.14, les bulles électrogénérées ont une forme parfaitement sphérique avec une paroi très rigide. Durant toutes les manipulations, et dans toutes les différentes configurations et les conditions opératoires considérées, aucune coalescence entre deux bulles

n'a été observée. Néanmoins, la coalescence des bulles peut avoir lieu sur la surface de l'électrode avant le détachement de la bulle (Stov et al., 1996 ; Janssen et al., 1981 ; Putt, 1975). La coalescence des bulles électrogénérées a déjà fait l'objet de quelques travaux reportés dans la littérature. Elle a été observée dans des gaps très faibles ou pour de fortes densités de courant (Mandin et al., 2005). Plusieurs auteurs (Marrucci et Nicodemon, 1967 ; Lessard et Zieminski, 1971) rapportent que la coalescence est inhibée dans les solutions électrolytiques aqueuses, probablement à cause de la constante diélectrique très élevée de l'eau en comparaison avec de nombreux liquides organiques ainsi que de la force ionique de cette solution. Dahkild (2001) explique que les forces de répulsion dues à l'existence de charges négatives à la surface des bulles empêchent leur coalescence.

### 3.3.1.2 Trajectoire des bulles

On a étudié deux cas d'inclinaison de la cellule

1-  $\alpha = 0^\circ$  : En bas de l'anode, les bulles montent le long de l'anode sous forme d'un rideau de bulles. À partir d'une hauteur de 10 à 15 mm, on observe une légère dispersion vers le centre de l'espace inter-ailettes. Ceci résulte des forces de répulsion entre les bulles qui sont chargées négativement à la surface (Brandon et al., 1985). À partir de 15 millimètres de hauteur, les bulles occupent tout l'espace inter-ailettes comme le montrent les figures 3.14.a, 3.14.b et 3.14.c.

2-  $\alpha = 45^\circ$  : En bas de l'anode ( $h \leq 15$  mm) : les bulles formées sur la surface inclinée de l'anode située en haut (figure 3.11) montent le long de la paroi de cette anode. Sur l'anode située en bas, les bulles montent d'abord le long de la paroi inclinée de cette anode sur les premiers millimètres, ensuite changent de direction induisant la formation d'un vortex, leur ascension devenant finalement verticale. A une hauteur de 10 mm, les bulles formées sur les deux parois droite et gauche se rejoignent et montent dans le canal formé par les deux dents de l'anode. En haut de l'anode ( $h \geq 15$  mm) : les bulles montent près de l'anode à gauche formant un rideau de bulles sur cette surface.

### 3.3.1.3 Distribution de taille des bulles

Les résultats relatifs à la distribution de taille des bulles le long de l'anode présentés ici ont été obtenus pour un gap  $e = 6$  mm une inclinaison nulle ( $\alpha=0^\circ$ ) et une densité de courant  $i_c=1000 A.m^{-2}$ . Le traitement d'images est effectué à l'aide du logiciel Image<sup>JTM</sup>. La détermination de la distribution de taille des bulles dans les premiers millimètres reste difficile car les bulles

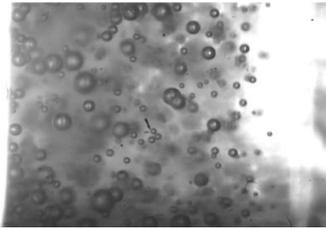
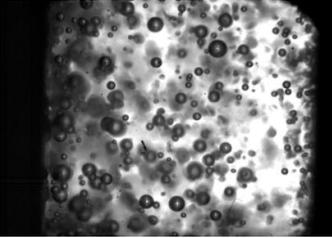
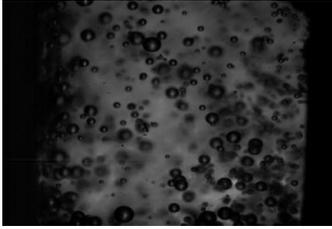
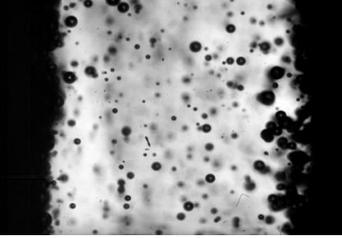
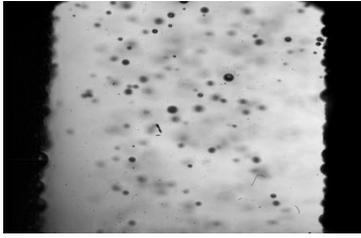
h (mm)	Commentaire	6mm, anodes verticales ( $\alpha=0^\circ$ ), 1000A.m <sup>-2</sup>
45	- Dans cette partie, on peut constater qu'il n'y a plus de formation de bulles aux parois. ceci confirme nos mesures de densité de courant (la densité de courant devient très faible).	a) 
35	- Les bulles continuent à se disperser et à occuper tout l'espace, avec:  un écoulement ascendant proche des parois	b) 
25	un écoulement descendant au centre du gap. Le milieu devient très dense à cause de l'augmentation du taux de vide due à la recirculation du liquide et à l'accumulation des bulles.	c) 
15	- Dans cette partie du canal, on voit que le dégagement des bulles d'oxygène se fait aux parois de l'anode. La recirculation du liquide entraine les bulles de faibles diamètres vers le centre de l'espace inter-ailettes.	d) 
5	à une hauteur de 5mm, les bulles montent et restent près de la paroi.  à une hauteur de 15mm, les bulles commencent à grossir et poursuivent leur ascension, avec un début de dispersion vers le centre de l'espace inter-ailettes.	e) 

FIGURE 3.14 – Désengagement des bulles d'oxygène le long de l'anode (cas :  $e = 6\text{mm}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $i_c = 1000\text{A.m}^{-2}$ ).

montent en restant très proches de la paroi, ce qui rend la visualisation difficile.

Les images enregistrées montrent que le diamètre moyen des bulles est de  $60 \mu m$  pour une hauteur correspondant aux cinq premiers millimètres. À partir d'une hauteur de 15 mm, la taille des bulles est plus importante car les bulles grossissent le long de l'anode, atteignant un diamètre moyen de l'ordre de  $120 \mu m$ . Ceci peut être dû au transfert de matière d'oxygène dissous de la solution vers les bulles électrogénérées (Vogt, 1984). La concentration en oxygène dissous est plus élevée dans la zone proche de la partie active de l'anode et diminue progressivement le long de l'anode (Joe et al., 1988).

#### 3.3.1.4 Effet de la densité de courant sur le diamètre moyen des bulles

L'effet de la densité de courant sur le diamètre moyen des bulles est illustré sur les figures 3.15 et 3.16. Le diamètre moyen a quasiment doublé (de  $60 \mu m$  jusqu'à  $120 \mu m$ ) pour une densité de courant passant de 500 à  $1000 A.m^{-2}$ , ce qui est en parfait accord avec les observations publiées dans la littérature (Wedershoven et al., 1982 ; Janssen et al., 1984 ; Chin Kwie Joe et al., 1988). La dispersion des diamètres de bulles est également plus importante. Ceci est probablement dû au fait que la distribution de courant le long de l'anode soit plus uniforme pour  $500 A.m^{-2}$  que pour  $1000 A.m^{-2}$  (Abdelouahed, 2012). Lorsque les bulles dépassent la partie active de l'anode (hauteur  $\approx 15$  mm), leur diamètre devient approximativement constant le long de l'anode (figure 3.15.f et 3.16.f). Les barres d'erreur illustrées dans les figures 3.15.f et 3.16.f correspondent à l'écart type des diamètres pris en compte.

#### 3.3.1.5 Effet de l'état de surface et de la densité de courant sur le diamètre moyen des bulles

Dans notre cellule expérimentale (figure 3.12), la densité de courant diminue le long de l'anode. Par conséquent, la dispersion de la distribution de taille des bulles d'oxygène augmente. Dans cette partie nous avons étudié la distribution de taille des bulles d'oxygène pour deux densités de courant uniformes sur l'anode et pour deux états de surface différents. À cet effet, une autre cellule rectangulaire a été utilisée avec deux anodes placées au fond de la cellule, face vers le haut (schéma en annexe 2.4). La première anode a été polie à l'aide d'un papier de verre 1200 Mesh tandis que la seconde anode avait été polie électrochimiquement dans un milieu très corrosif ( $LiCl 10 \text{ mol.l}^{-1} + HCl 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ), comme préconisé par Diard et al. (1992), sous une densité de courant de  $500 A.m^{-2}$  pendant 10 min.

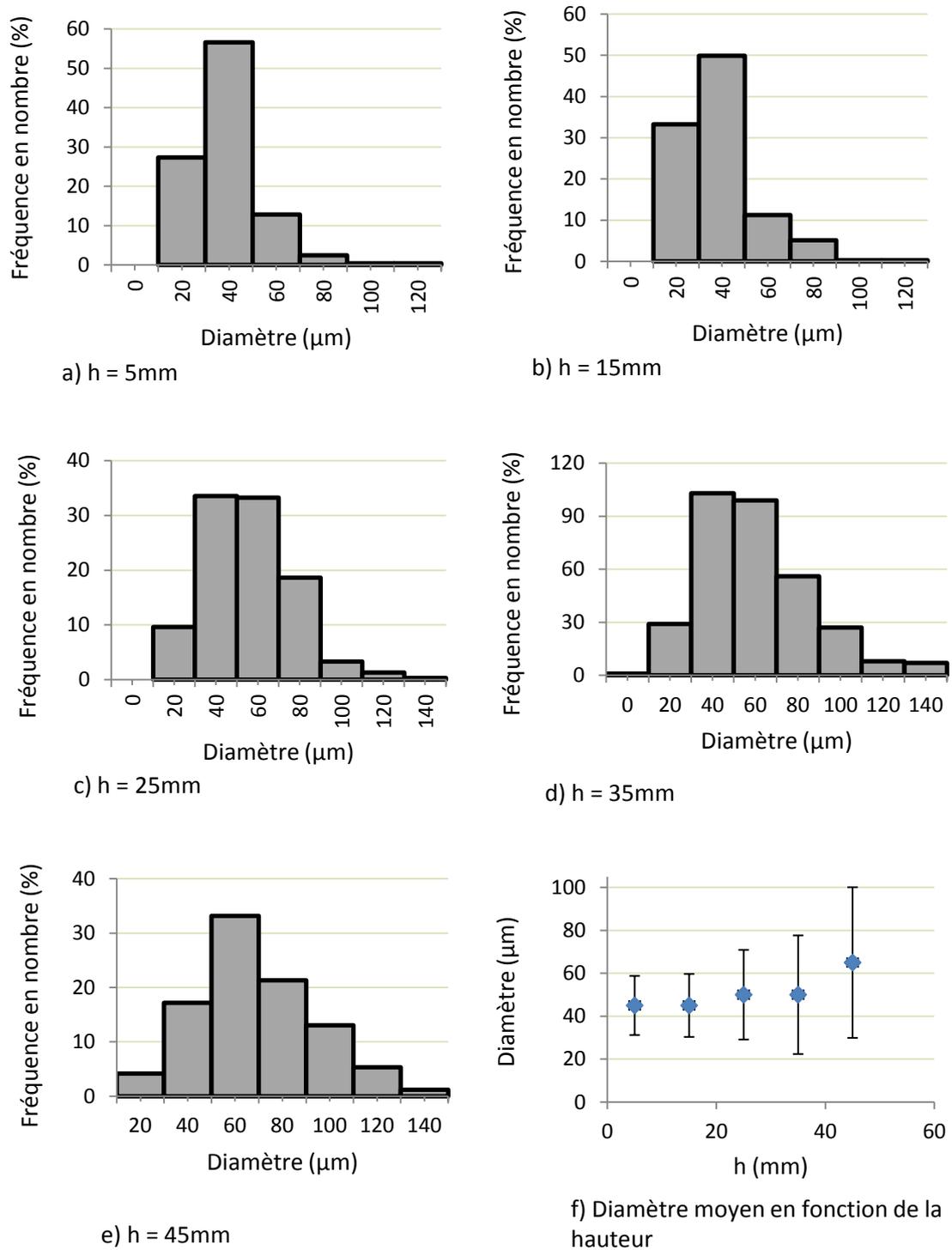


FIGURE 3.15 – Distribution de taille des bulles d'oxygène (cas :  $e = 6 \text{ mm}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $i_c = 500 \text{ A.m}^{-2}$ ).

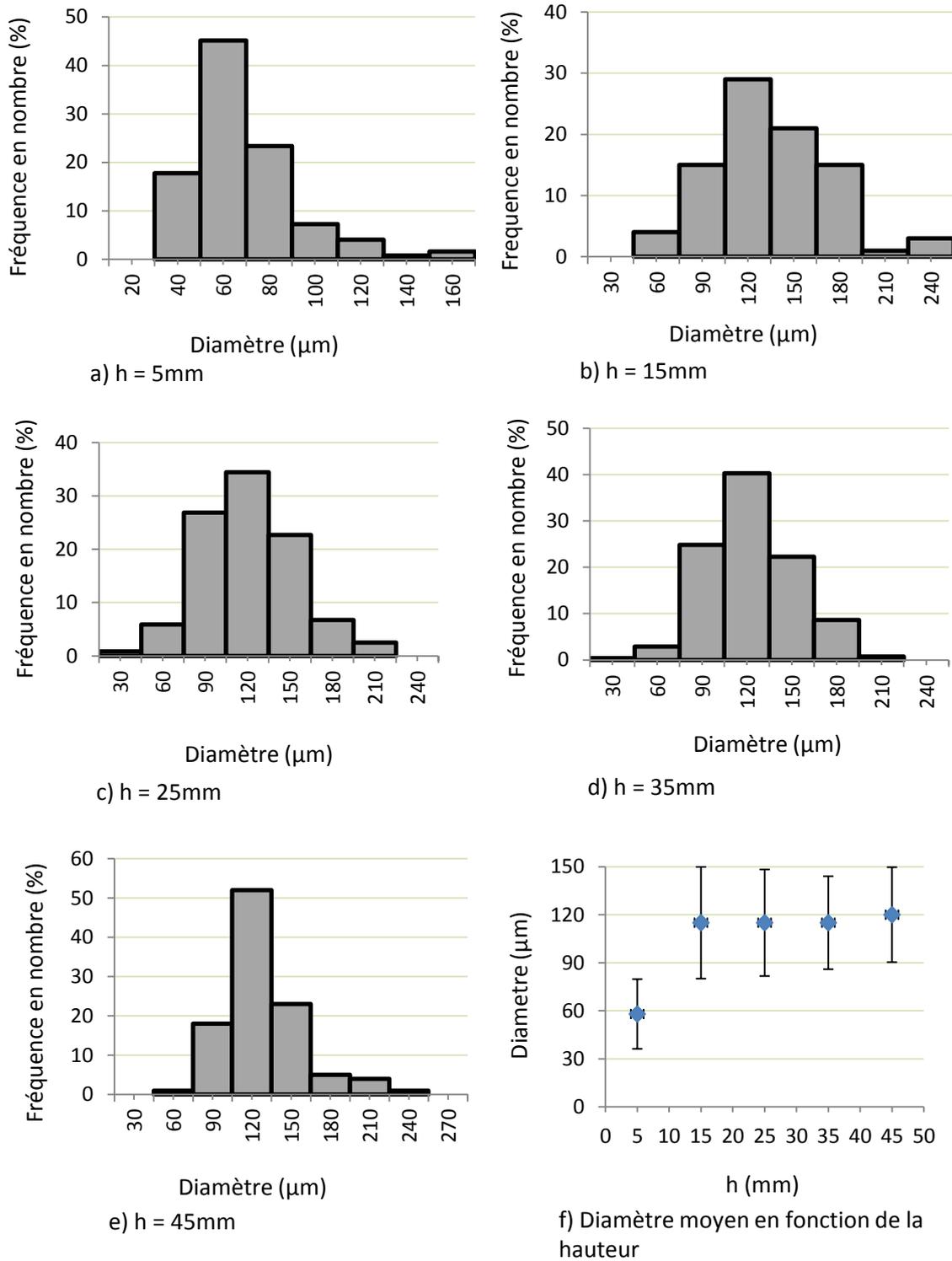


FIGURE 3.16 – Distribution de taille des bulles d'oxygène (cas :  $e = 6 \text{ mm}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ , icathode =  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ ).

Le diamètre moyen dépend de l'état de surface de l'anode et de la densité de courant (annexe 2.4). En effet, pour une même densité de courant ( $500 \text{ A.m}^{-2}$  par exemple), le diamètre moyen des bulles passe de  $45 \mu\text{m}$  (polissage mécanique) à  $65 \mu\text{m}$  (polissage électrochimique). Pour le même état de surface (polissage mécanique par exemple), le diamètre moyen des bulles passe de  $45$  à  $60 \mu\text{m}$  (lorsque la densité de courant passe de  $500 \text{ A.m}^{-2}$  à  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ ). Néanmoins, l'effet de la densité de courant sur le diamètre moyen des bulles apparaît moins marquant dans le cas d'une surface polie électrochimiquement (aux alentours de  $65 \pm 5 \mu\text{m}$  respectivement à  $500$  et  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ ). Ceci est certainement lié à l'influence de l'uniformité de l'état de surface polie électrochimiquement (qui apparaissait plus lisse et plus uniforme que la surface polie mécaniquement) sur le détachement des bulles.

### 3.3.1.6 Vitesse ascensionnelle des bulles d'oxygène

La vitesse ascensionnelle des bulles est mesurée le long de l'anode pour différents gaps et densités de courant ( $i=500, 1000$  et  $2000 \text{ A.m}^{-2}$ ), et pour deux angles d'inclinaisons ( $\alpha=0$  et  $45^\circ$ ). Précisons ici qu'il s'agit de la composante axiale de la vitesse ascensionnelle relative des bulles (figure 3.17) mesurée à proximité des parois des anodes, la composante radiale ayant été négligée. En effet, cette dernière, même si elle existe puisqu'elle est causée par le détachement des bulles de l'anode et par l'entraînement des bulles par le liquide vers le centre de l'espace inter-anodes, est nettement plus faible que la composante axiale de la vitesse ascensionnelle des bulles le long de l'ailette anode.

Comme le montre la figure 3.17, la vitesse des bulles augmente avec l'augmentation de la densité de courant, ce qui est parfaitement cohérent avec l'augmentation du diamètre moyen des bulles électrogénérées.

Pour les conditions correspondant à la figure 3.17.b ( $e = 2 \text{ mm}$ ,  $\alpha = 45^\circ$ ,  $i = 1000 \text{ A.m}^{-2}$ ) la vitesse ascensionnelle des bulles est de  $5 \text{ mm.s}^{-1}$  dans les premiers millimètres de hauteur. La taille moyenne correspondante des bulles est de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$ . Pour une hauteur de  $10 \text{ mm}$ , la vitesse des bulles passe à une vitesse moyenne de l'ordre de  $10 \text{ mm.s}^{-1}$  due à une augmentation du diamètre des bulles par transfert de matière. Pour une hauteur supérieure à  $10 \text{ mm}$ , les bulles atteignent leurs diamètres et vitesse terminaux avec un ordre de grandeur du diamètre et de la vitesse de  $120 \mu\text{m}$  et  $16 \text{ mm.s}^{-1}$  respectivement.

La figure 3.18 (qui n'est qu'une autre forme de représentation des résultats de la figure 3.17) montre l'effet de l'inclinaison sur la vitesse des bulles pour un espace inter-ailette de  $6 \text{ mm}$

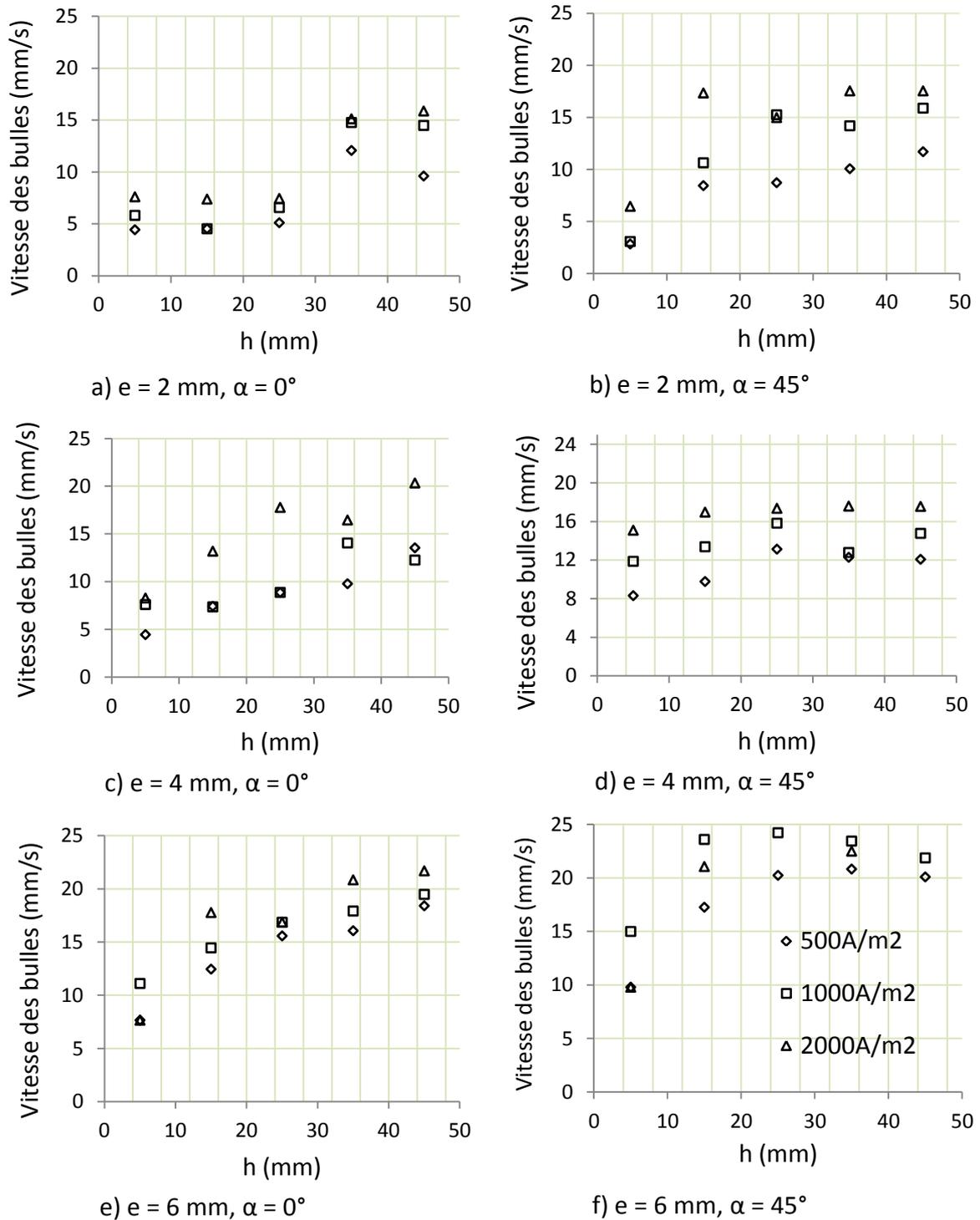


FIGURE 3.17 – Vitesse ascensionnelle relative pour différentes configurations de l'espace inter-anodes, densité de courants et angles d'inclinaison.

(figures 3.18.a, 3.18.b et 3.18.c) et l'effet de l'espace inter-ailettes sur la vitesse des bulles le long de l'anode (figures 3.18.d, 3.18.e et 3.18.f). On aperçoit une légère augmentation de la vitesse des bulles dans le cas d'une inclinaison des anodes à  $45^\circ$ . Cela est peut être lié à la différence des écoulements obtenus selon la présence ou l'absence d'inclinaison. En effet, dans le cas des anodes verticales ( $\theta = 0^\circ$ ), trois zones d'écoulement sont observées :

- Deux écoulements ascendants près des parois des anodes.
- Un écoulement descendant au centre de l'espace inter-ailettes.

Dans le cas d'une inclinaison de  $45^\circ$ , on observe la formation de deux zones seulement (à partir de 15 mm) : (i) Une zone supérieure, où le liquide est entraîné par l'essaim de bulles d'oxygène : (ii) Une zone inférieure, où le liquide descendant entraîne certaines bulles de faible diamètre.

Les figures 3.18.d, 3.18.e et 3.18.f montrent l'influence de l'effet de paroi sur la vitesse des bulles. La vitesse des bulles diminue avec la diminution de l'espace-anode pour une densité de courant fixée. Ceci est dû à l'effet stérique, lié à la proximité des parois, sur la vitesse des bulles.

Pour mettre en évidence l'influence, sur la vitesse des bulles, de l'effet de gêne stérique des bulles ainsi que celui des autres phénomènes tels que l'interaction mutuelle, l'effet de paroi, la présence de l'interface libre du liquide et de la recirculation du liquide, les vitesses obtenues expérimentalement ont été comparées à celles estimées en milieu infini.

### 3.3.1.7 Recirculation de liquide dans l'espace inter-ailettes

La figure 3.18 permet de comparer la vitesse mesurée expérimentalement à la vitesse ascensionnelle d'une bulle d'oxygène estimée, en se basant sur le diamètre moyen correspondant, dans le cas d'un milieu infini. On constate que la vitesse des bulles déterminée expérimentalement est relativement élevée par rapport à celle estimée à partir des lois de Stokes (relation (3.18)) et Turton et Clark (relation (3.19)). Cette différence de comportement peut être liée à une accélération des bulles due à la recirculation du liquide et à l'existence de différentes forces de portance et des parois exercées sur les bulles.

Il nous semble ainsi que l'effet de gêne stérique dû à l'augmentation du taux de vide le long de l'anode sur la vitesse ascensionnelle des bulles soit négligeable devant la quantité de mouvement récupérée par les bulles à cause de la recirculation de liquide.

La vitesse relative des bulles dans un essaim à proximité de l'anode avec prise en compte de l'effet de recirculation du liquide peut s'exprimer à partir de la somme de la vitesse d'un bulle

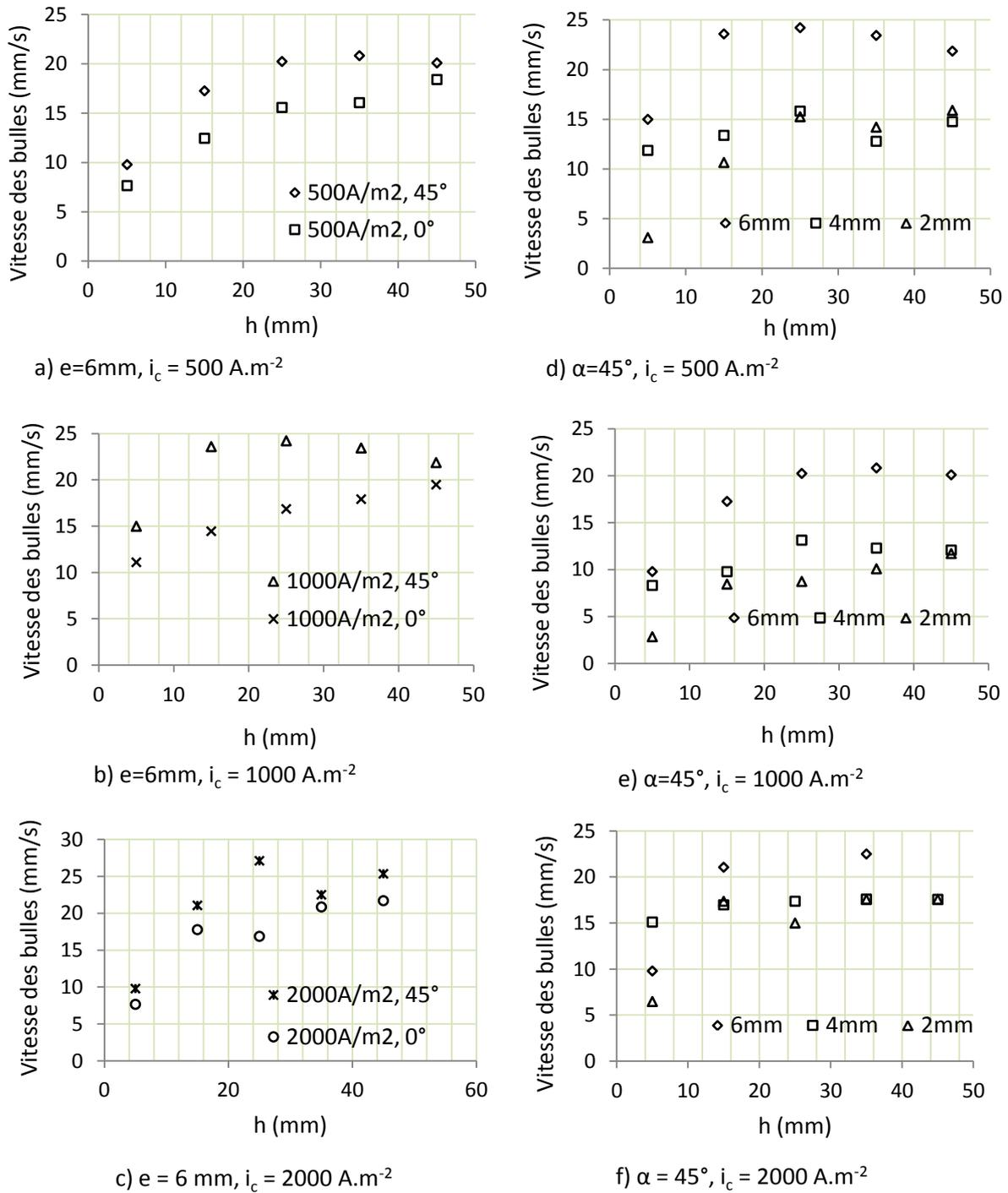


FIGURE 3.18 – Effet de l'angle d'inclinaison (figures a, b et c) et de la paroi (figures d, e et f) sur la vitesse des bulles dans différentes configurations géométriques et pour différentes densités de courant.

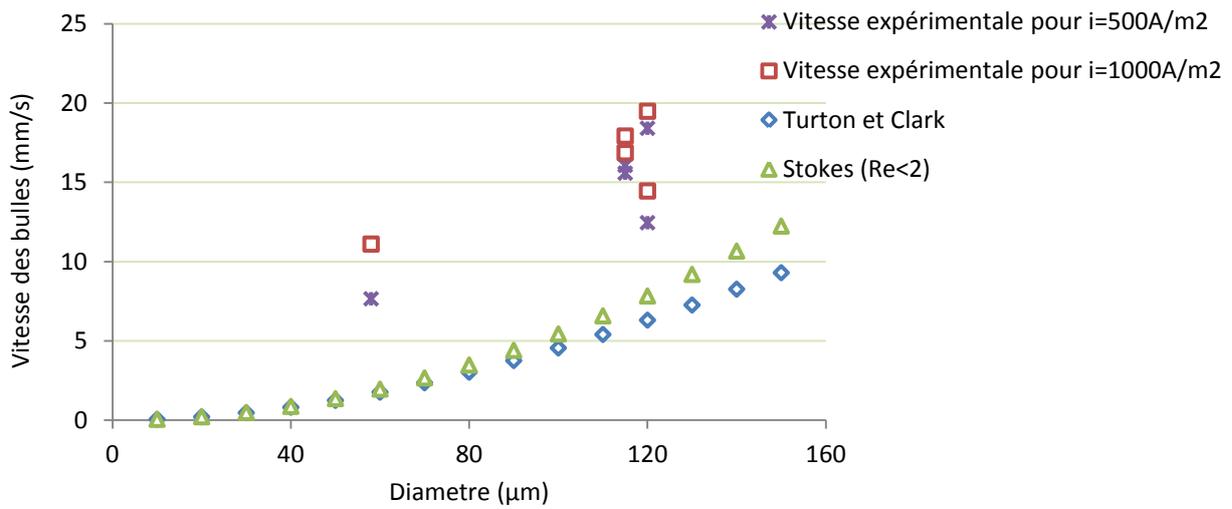


FIGURE 3.19 – Comparaison entre la vitesse expérimentale des bulles (cas :  $e = 6 \text{ mm}$ ,  $\alpha=0^\circ$ ,  $i_c=500, 1000 \text{ A.m}^{-2}$ ) et la vitesse ascensionnelle d'une bulle isolée dans un milieu infini.

isolée,  $V_{bulle}$ , et d'une vitesse correspondant au mouvement apporté par le liquide (qui s'écoule dans la même direction que les bulles près des ailettes) en recirculation :

$$V_{bulle} = V_{liquide} + V_b \quad (3.26)$$

Où  $V_{bulle}$  représente la vitesse de l'essaim de bulles. Cette expression nous permet d'estimer la vitesse de recirculation de la phase liquide. Sur toute la hauteur de l'anode, la vitesse des bulles reste relativement constante au voisinage d'une valeur moyenne de l'ordre de  $20 \text{ mm.s}^{-1}$ . On a vu également que le taux de vide augmentait le long de l'anode. Or, en principe, le taux de vide devrait diminuer avec l'augmentation de la vitesse de dégagement des bulles. Cette différence de comportement peut résulter de la recirculation des bulles au centre de l'espace inter-anodes à cause de la dispersion radiale du panache de bulles et de la recirculation du liquide. L'accumulation des bulles d'oxygène qui sont retenues dans l'espace interanodes peut alors contribuer à l'augmentation du taux de vide.

### 3.3.2 Résultats de la modélisation diphasique

#### 3.3.2.1 Effet de la taille de maille sur la précision de la solution

Dans cette partie, le but est d'obtenir une solution indépendante du maillage. Ainsi, différentes tailles de maille seront étudiées. Comme nous l'avons précisé auparavant, lorsque la cellule

est horizontale, les mailles sont parfaitement cubiques avec un côté fixé à une longueur comprise entre 0.2, ..., 0.75 mm.

Pour étudier l'effet de la taille des mailles sur la solution, la vitesse des bulles ainsi que le taux de vide locaux ont été représentés sur la figure 3.20 qui montre que la solution commence à se stabiliser à partir des tailles de maille comprises entre 0.2 et 0.25 mm de côté.

Le tableau 1 montre le champ de vitesse et la distribution des taux de bulles dans tout le volume de la cellule. On observe que le champ de vitesse ne varie pas trop d'une configuration à une autre (en allure et en ordre de grandeur). Cependant la distribution des taux de bulles change radicalement entre un pas de 0.75 mm et 0.2 mm. Ceci est dû à la "diffusion numérique" générée lors de la résolution des équations de bilans sur la phase dispersée.

L'utilisation d'une configuration bidimensionnelle a également été testée. On a observé que la solution était identique à celle trouvée en trois dimensions. Cependant, le résidu de l'équation de continuité reste relativement élevé (de l'ordre de 0.1), ce qui nous a conduit à ne considérer le problème qu'en tridimensionnel.

Les résultats donnés dans cette partie sont calculés dans une cellule tridimensionnelle. Les taux de vide négatifs qui apparaissent sur les courbes ne sont dus qu'à la régression polynomiale sous Excel et n'ont bien sûr aucune réalité physique.

### **3.3.2.2 Profil de vitesse des bulles et distribution de taux de vide le long de l'espace inter-ailettes**

Les résultats présentés dans cette partie ont été déterminés pour une taille de maille de 0.2 mm et en régime stationnaire. Des essais préliminaires ont montré que la force de masse ajoutée n'avait aucun effet sur les résultats et nous l'avons de ce fait négligée par la suite. La force de Basset n'a également pas été prise en compte. Ceci peut être expliqué par l'importance de la force de traînée devant ces forces (Chen et al., 2005). Bien que l'effet de la force de tension superficielle soit négligeable devant le reste des forces (Hill, 1998) l'utilisation d'une tension superficielle de  $72\text{mN}\cdot\text{s}^{-1}$  conduit le système à une divergence immédiate.

Lorsque la cellule est horizontale, seule la moitié des profils de vitesse et de taux de vide est présentée du fait de la symétrie géométrique que présente la cellule. La vitesse présentée dans ce cas est celle de la composante axiale (selon Y), car la vitesse radiale est très faible devant la composante axiale. Le diamètre moyen utilisé est de  $120\ \mu\text{m}$  et la viscosité dynamique de l'électrolyte est celle de l'eau ( $1\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ) sauf indication contraire.

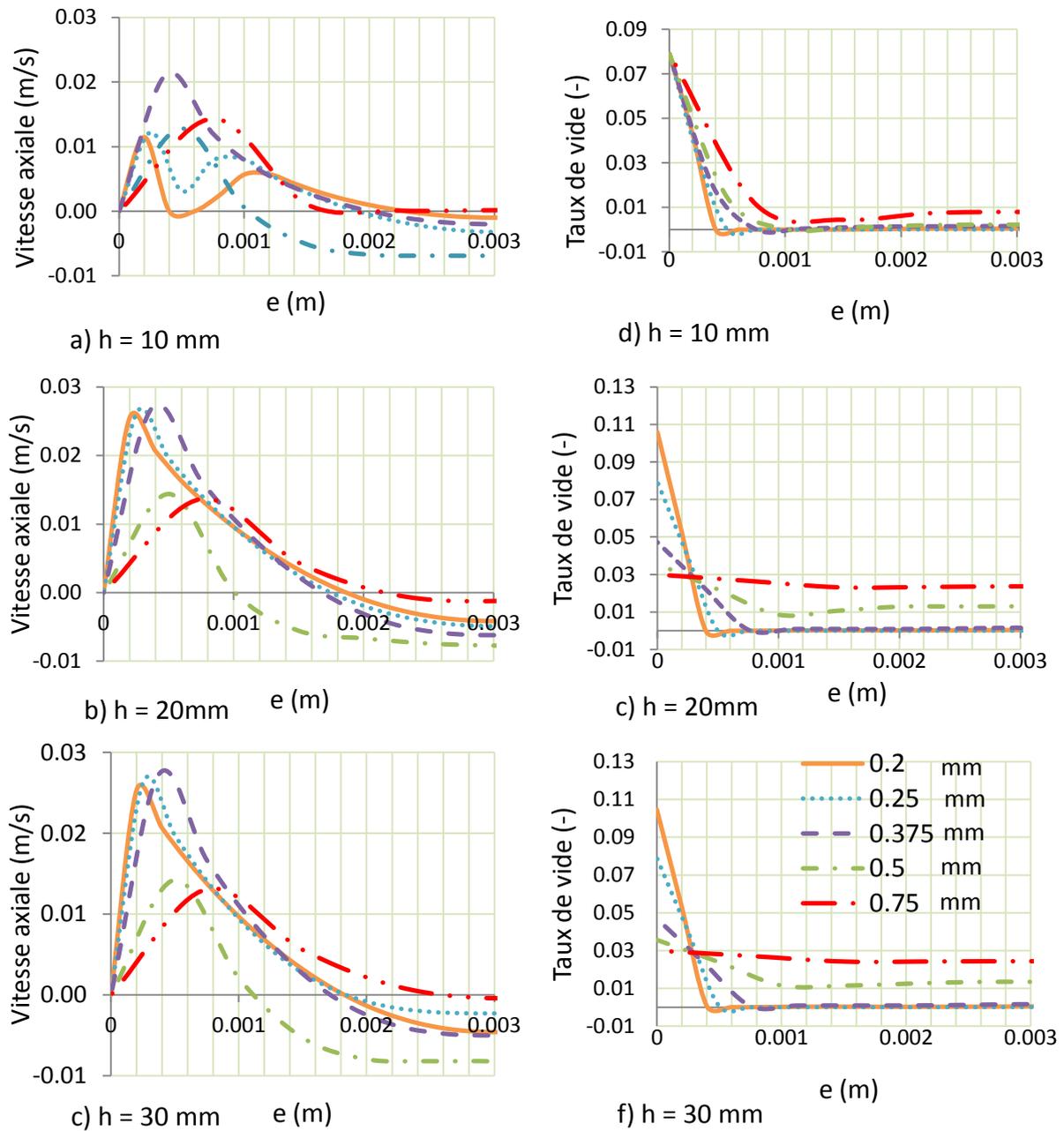
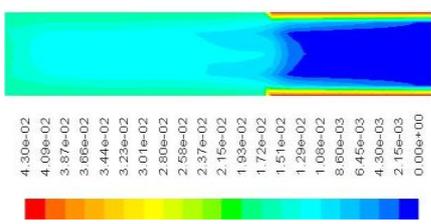
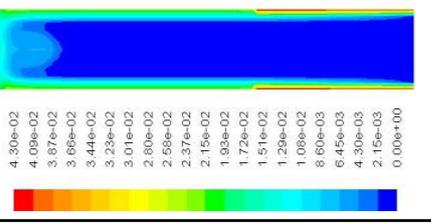
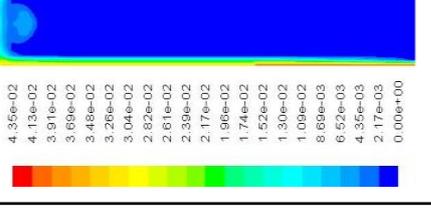
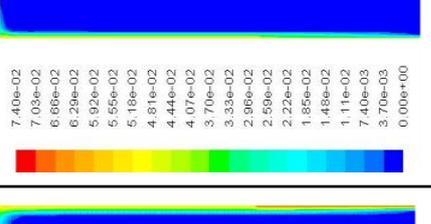
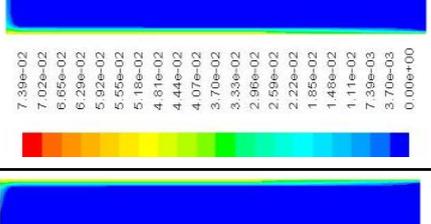
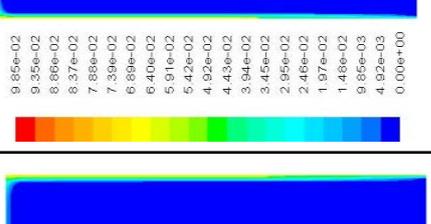
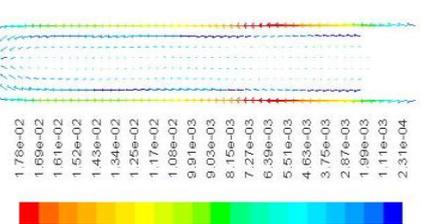
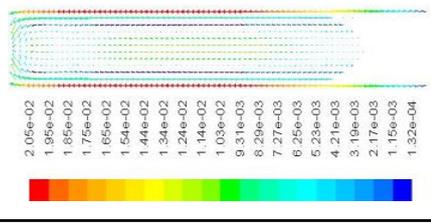
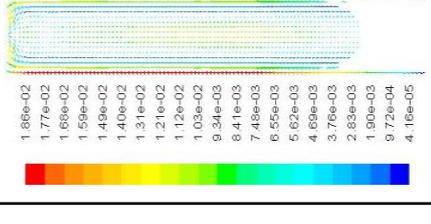
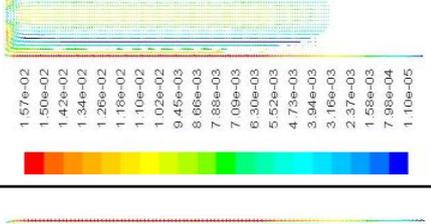
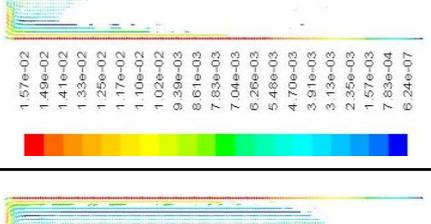
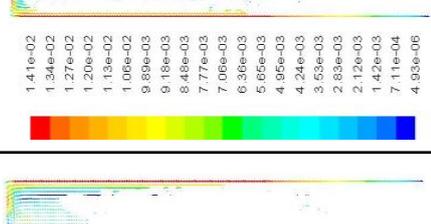


FIGURE 3.20 – Profil de vitesse et de taux de vide locaux simulés des bulles avec différents maillages.

Cette étude nous a montré que les forces de traînée et de portance ont un impact très important sur les résultats, plus particulièrement sur la distribution de taux de vide des bulles dans l'espace inter-ailette. En effet, l'effet du taux de vide local sur le coefficient de traînée a été pris en compte dans toutes les simulations. De ce fait, l'expression du coefficient de traînée modifié (relation (3.16)) a été utilisée. Le coefficient  $(1 - \alpha_d)^{1.7}$  est de l'ordre de 1.2 pour un taux de vide local de l'ordre de 0.1 (dans une fenêtre carré de 1 mm de côté près de la paroi).

TABLE 3.1 – Contour et champ de vitesse des bulles obtenus pour différents maillages

		Taille de maille (mm)					
		0.75mm	0.50 mm	0.375 mm	0.30 mm	0.25 mm	0.20 mm
Paramètre	Distribution de taux de vide (-)	 4.30e-02 4.09e-02 3.87e-02 3.66e-02 3.44e-02 3.23e-02 3.01e-02 2.80e-02 2.58e-02 2.37e-02 2.15e-02 1.93e-02 1.72e-02 1.51e-02 1.29e-02 1.08e-02 8.60e-03 6.45e-03 4.30e-03 2.15e-03 0.00e+00	 4.30e-02 4.09e-02 3.87e-02 3.66e-02 3.44e-02 3.23e-02 3.01e-02 2.80e-02 2.58e-02 2.37e-02 2.15e-02 1.93e-02 1.72e-02 1.51e-02 1.29e-02 1.08e-02 8.60e-03 6.45e-03 4.30e-03 2.15e-03 0.00e+00	 4.35e-02 4.13e-02 3.91e-02 3.69e-02 3.48e-02 3.26e-02 3.04e-02 2.82e-02 2.61e-02 2.44e-02 4.07e-02 3.70e-02 3.33e-02 2.96e-02 2.59e-02 2.22e-02 1.85e-02 1.48e-02 1.11e-02 7.40e-03 3.70e-03 0.00e+00	 7.40e-02 7.03e-02 6.66e-02 6.29e-02 5.92e-02 5.55e-02 5.18e-02 4.81e-02 4.44e-02 4.07e-02 3.70e-02 3.33e-02 2.96e-02 2.59e-02 2.22e-02 1.85e-02 1.48e-02 1.11e-02 7.40e-03 3.70e-03 0.00e+00	 7.39e-02 7.02e-02 6.65e-02 6.28e-02 5.92e-02 5.55e-02 5.18e-02 4.81e-02 4.44e-02 4.07e-02 3.70e-02 3.33e-02 2.96e-02 2.59e-02 2.22e-02 1.85e-02 1.48e-02 1.11e-02 7.39e-03 3.70e-03 0.00e+00	 9.85e-02 9.35e-02 8.86e-02 8.37e-02 7.88e-02 7.39e-02 6.89e-02 6.40e-02 5.91e-02 5.42e-02 4.92e-02 4.43e-02 3.94e-02 3.45e-02 2.95e-02 2.46e-02 1.97e-02 1.48e-02 9.85e-03 4.92e-03 0.00e+00
	Champ de vitesse (m.s <sup>-1</sup> )	 1.78e-02 1.69e-02 1.61e-02 1.52e-02 1.43e-02 1.34e-02 1.25e-02 1.17e-02 1.08e-02 9.91e-03 9.03e-03 8.15e-03 7.27e-03 6.39e-03 5.51e-03 4.63e-03 3.75e-03 2.87e-03 1.99e-03 1.11e-03 2.31e-04	 2.05e-02 1.95e-02 1.85e-02 1.75e-02 1.65e-02 1.54e-02 1.44e-02 1.34e-02 1.24e-02 1.14e-02 1.03e-02 9.34e-03 8.41e-03 7.48e-03 6.55e-03 5.62e-03 4.69e-03 3.76e-03 2.83e-03 1.90e-03 9.72e-04 1.15e-03 1.32e-04	 1.86e-02 1.77e-02 1.68e-02 1.59e-02 1.49e-02 1.40e-02 1.31e-02 1.21e-02 1.12e-02 1.03e-02 9.34e-03 8.41e-03 7.48e-03 6.55e-03 5.62e-03 4.69e-03 3.76e-03 2.83e-03 1.90e-03 9.72e-04 1.16e-05	 1.57e-02 1.50e-02 1.42e-02 1.34e-02 1.26e-02 1.18e-02 1.10e-02 1.02e-02 9.45e-03 8.66e-03 7.88e-03 7.09e-03 6.30e-03 5.52e-03 4.73e-03 3.94e-03 3.16e-03 2.37e-03 1.58e-03 7.98e-04 1.10e-05	 1.57e-02 1.49e-02 1.41e-02 1.33e-02 1.25e-02 1.17e-02 1.10e-02 1.02e-02 9.39e-03 8.61e-03 7.83e-03 7.04e-03 6.26e-03 5.48e-03 4.70e-03 3.91e-03 3.13e-03 2.35e-03 1.57e-03 7.83e-04 6.24e-07	 1.41e-02 1.34e-02 1.27e-02 1.20e-02 1.13e-02 1.06e-02 9.89e-03 9.18e-03 8.48e-03 7.77e-03 7.06e-03 6.36e-03 5.65e-03 4.95e-03 4.24e-03 3.53e-03 2.83e-03 2.12e-03 1.42e-03 7.11e-04 4.53e-06

Chen et al. (2005) ont montré que, parmi toutes les forces interfaciales, seule la force de traînée est dominante et que la modélisation correcte de la force de traînée seule peut être suffisante pour modéliser le comportement des bulles et du liquide dans les colonnes à bulles.

La figure correspondant au cas n° 6 dans le tableau 1 montre que les bulles électrogénérées montent près de la paroi (quasiment dans le premier millimètre) jusqu'à ce qu'elles quittent la cellule par le haut. Ceci ne correspond pas aux visualisations réalisées par la caméra rapide qui ont montré la dispersion du panache de bulles le long de l'espace inter-anode. Afin d'améliorer la dispersion des bulles dans l'espace inter-anodes, les différentes relations du coefficient de portance  $C_l$  disponibles sur ANSYS 14.5 ont été testées. Les différentes relations n'ont aucun effet sur la dispersion des bulles. Des valeurs constantes de ce coefficient de portance ont alors été choisies afin de comprendre l'impact de ces valeurs sur la dispersion des bulles dans la cellule.

Dans la littérature, les auteurs n'ont pas le même avis sur l'importance de la force de portance sur l'écoulement à bulles. Si certains auteurs estiment que la force de portance peut être négligée (Chen et al., 2005 ; Zhang, 2010 ; Pflieger et Becker, 2001 ; van Baten et Krishna, 2004), d'autres considèrent qu'elle doit être incluse dans le modèle mathématique (Ekambara et al., 2008 ; Bhole, 2008 ; Frank et al., 2008).

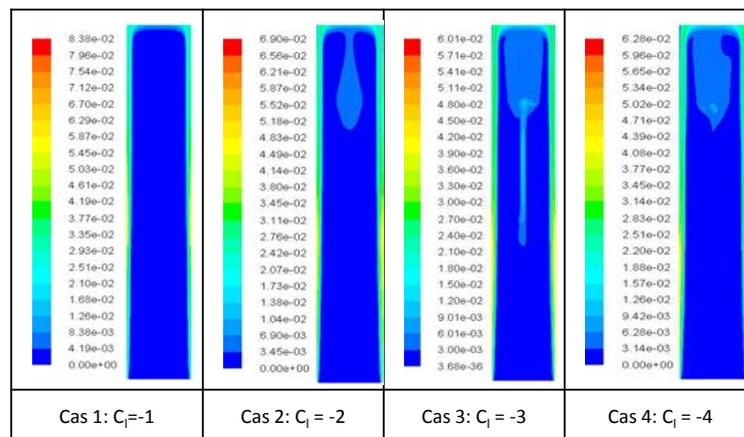


FIGURE 3.21 – Distribution de taux de vide dans l'espace inter-ailette dans différents cas de coefficient de portance (pour un  $CD = 1.2$ ,  $e = 6$  mm,  $i_c = A.m^{-2}$ ).

L'incorporation de la force de portance permet d'améliorer la dispersion des bulles dans la cellule (Gupta et Roy, 2012). D'après Gupta et Roy (2012) le coefficient  $C_l$  varie de -0.5 à +1. L'utilisation de valeurs de  $C_l$  comprises dans cet intervalle ne permet pas d'avoir des résultats satisfaisants quant à la dispersion des bulles. La figure 3.21 montre dans quatre cas l'effet de

Cl sur la dispersion des bulles (considéré dans ce cas comme un paramètre ajustable, même si la signification physique de certaines valeurs est discutable). On constate que les bulles se dispersent de mieux en mieux avec des valeurs négatives de Cl. On estime que, dans notre cas, l'effet de la force de portance est très important à cause de la recirculation du liquide au centre de la cellule. Ceci est observé expérimentalement.

La figure 3.22 explique et résume les forces appliquées sur une bulle dues à l'écoulement ascendant (à coté de l'anode) et descendant (au centre de la cellule).

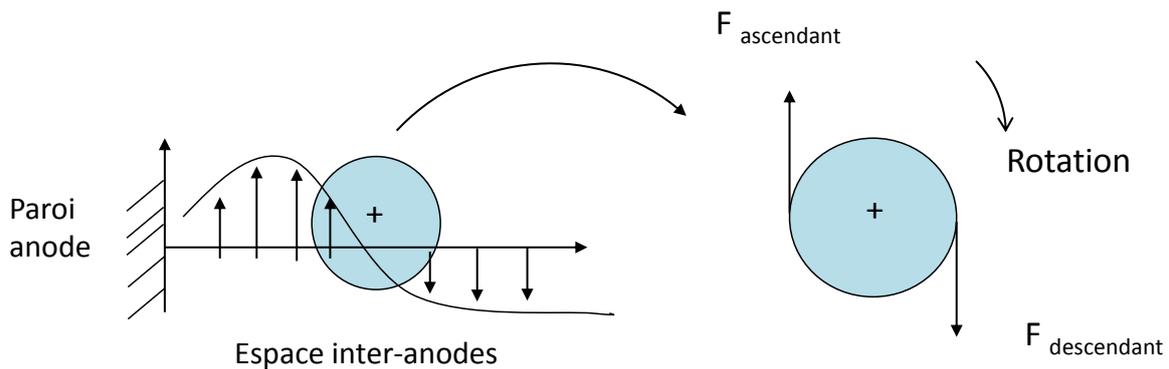


FIGURE 3.22 – Effet schématique de la force de portance sur une bulle. a) profil qualitatif de vitesse du liquide. b) représentation qualitative de l'effet de force de portance.

La figure 3.23 reporte les résultats d'une simulation réalisée avec un coefficient de traînée égal à 2 (l'équivalent d'un taux de vide local égal à 0.34). En comparant la figure 3.23 avec la figure 3.21, Il apparait que les deux forces (de traînée et de portance) sont les forces dominantes sur la dispersion des bulles d'oxygène lors de leur désengagement.

### Comparaison avec les résultats expérimentaux

La confrontation des résultats de simulation aux résultats expérimentaux constitue une étape essentielle qui permet la validation et l'exploitation du modèle. À notre connaissance, aucune étude de modélisation diphasique de désengagement des bulles électrogénérées n'a été confrontée aux expériences. Dans ce but, la vitesse relative des bulles ainsi que le taux de vide ont été comparés aux résultats expérimentaux pour différentes densités de courant. Le diamètre moyen des bulles pour chaque cas de modélisation est de  $65 \mu m$ ,  $120 \mu m$  et  $170 \mu m$ , valeurs correspondant respectivement aux densités de courants  $500 A.m^{-2}$ ,  $1000 A.m^{-2}$  et  $2000 A.m^{-2}$ .

Afin de pouvoir établir la comparaison avec l'expérience, les vitesses de bulles obtenues par

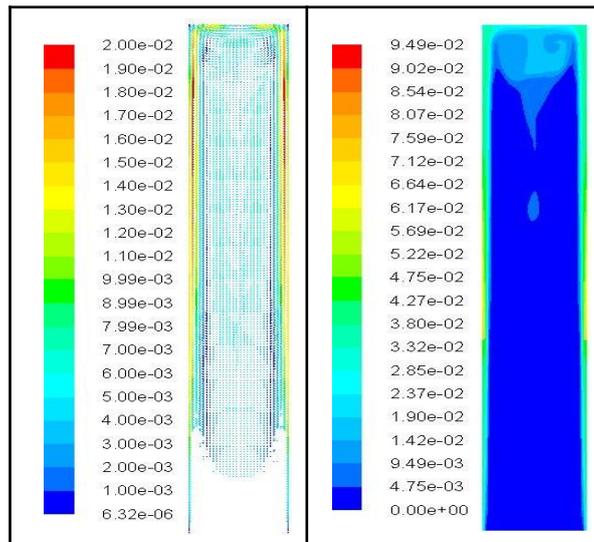


FIGURE 3.23 – Taux de vide et vitesse des bulles dans l'espace inter-ailette dans le cas d'un coefficient de la force de portance égal à -2 et un coefficient de trainée égal à 2 ( $e = 6 \text{ mm}$ ,  $i_c = 1000 \text{ A.m}^{-2}$ )

la simulation ont été moyennées sur le premier millimètre depuis la paroi dans l'espace inter-anodes. Par conséquent, la vitesse représentée est moyennée sur 9 points (le point à la paroi n'a pas été pris en compte). De même, le taux de vide local est moyenné sur toute la largeur de la cellule (donc, sur l'épaisseur du canal, ici de 6 mm).

- **Vitesse moyenne des bulles** : un très bon accord est obtenu entre la vitesse mesurée expérimentalement par caméra rapide et celle prédite par la simulation pour des coefficients  $C_l$  compris entre -2 et -4 (figure 3.24). Comme observé expérimentalement, les bulles atteignent leur vitesse terminale au bout de 20mm. L'augmentation de la vitesse dans les cas ( $C_l = -2, -3$  et -4) est expliqué par la diminution de l'effet stérique entre les bulles dû à la force de portance qui permet de pousser les bulles loin de l'anode vers l'espace inter-ailettes. Ce dernier point peut être également confirmé dans la figure 3.25 qui montre l'étalement des profils pour ( $C_l = -2, -3$  et -4) vers le centre de la cellule, et l'augmentation de la vitesse des bulles près de la paroi.

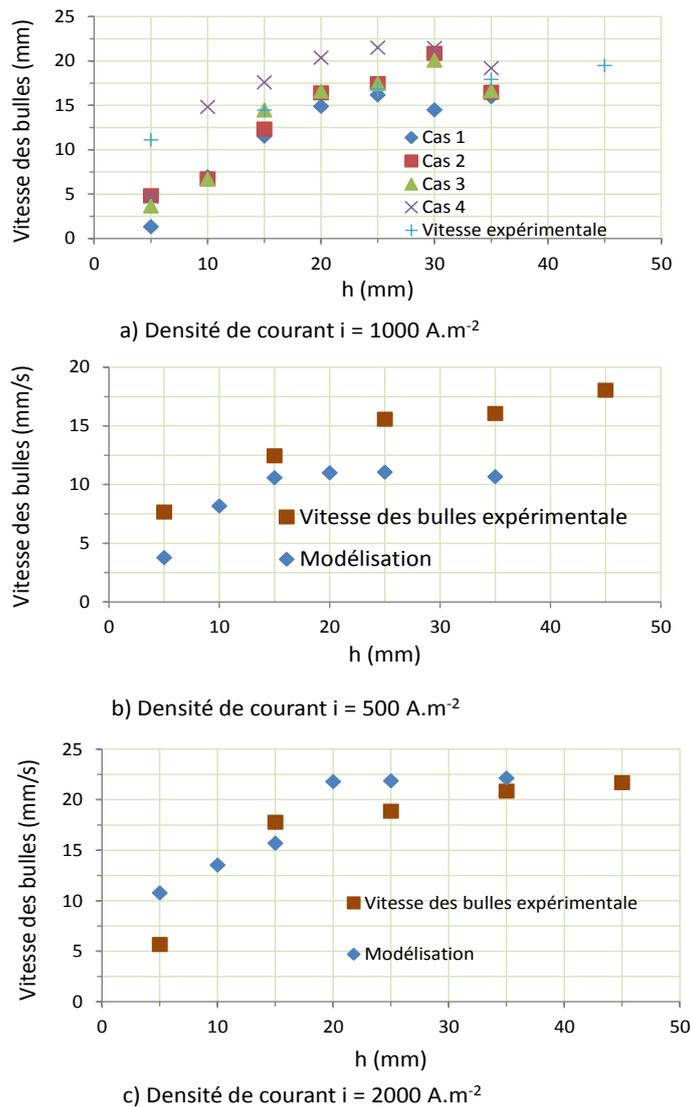


FIGURE 3.24 – Comparaison entre la vitesse expérimentale des bulles et : a) la vitesse des bulles pour  $i = 1000 \text{ A.m}^{-2}$  dans les différents cas (1, 2, 3 et 4) de modélisation, b)  $C_l = -2$  et  $i = 500 \text{ A.m}^{-2}$ , c)  $C_l = -2$  et  $i = 2000 \text{ A.m}^{-2}$ .

- **Taux de vide** : La figure 3.26 montre que, pour les quatre valeurs de  $C_l$  testées, le gaz reste proche de la paroi, ceci confirme les observations effectuées par caméra rapide qui ont montré la formation d'un rideau de bulles près des électrodes. Le taux de vide estimé par simulation reste relativement faible (inférieur localement et dans tous les cas à 5%) devant celui mesuré expérimentalement qui peut dépasser 10%. Néanmoins, on observe une amélioration des résultats en utilisant des coefficients  $C_l$  compris entre -1 et -4. Cette différence peut être

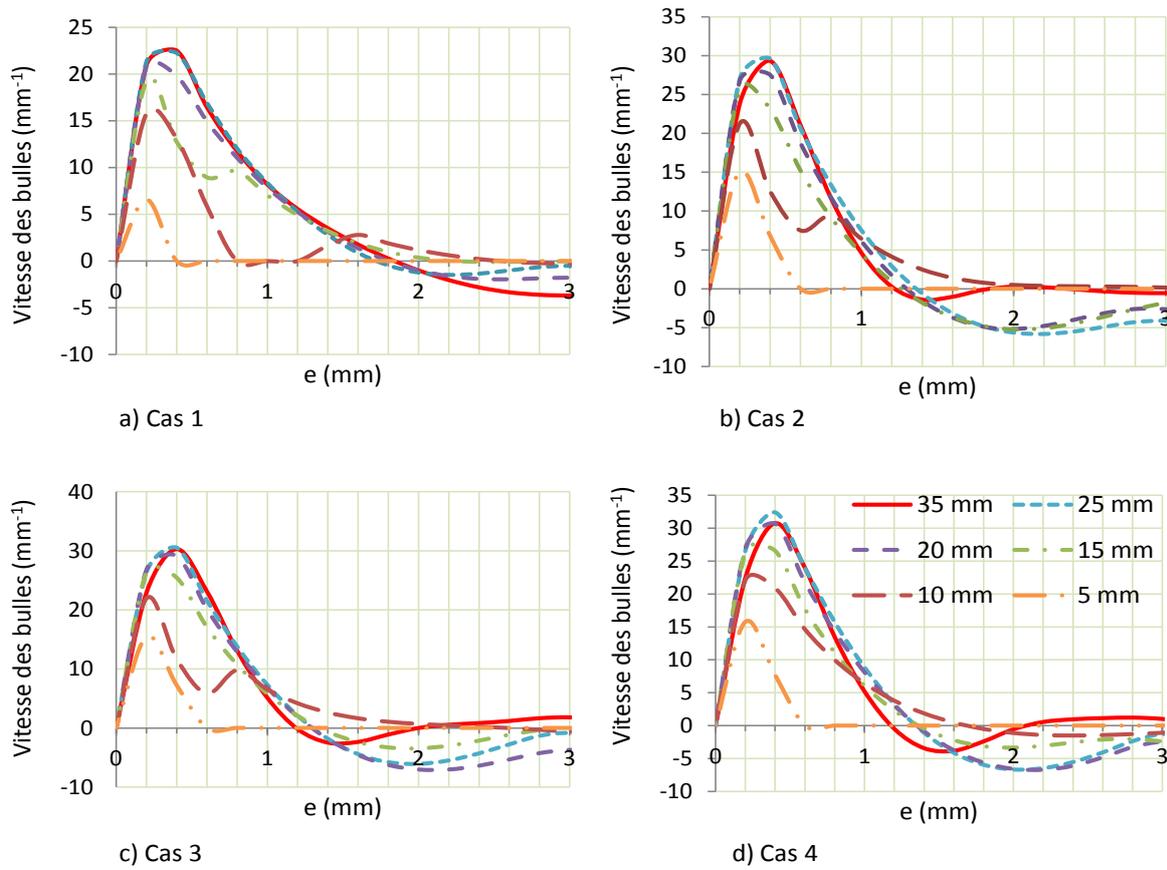


FIGURE 3.25 – Profil de vitesses de bulles pour différents coefficients de la force de portance à différents endroits de l'espace inter-anodes.

également expliquée par l'hypothèse faite sur le diamètre, car le taux de vide augmente avec la diminution du diamètre des bulles (comme montré ci-après).

La comparaison des résultats de taux de vide expérimentaux et simulés montrent un désaccord. Ceci est essentiellement dû à deux facteurs :

- une erreur commise sur les valeurs expérimentales du taux de vide qui ont été surestimées à cause de l'incertitude liée à l'estimation de la profondeur de champ de vision de zoom utilisé.
- une sous-estimation du taux de vide par simulation, car la dispersion du gaz est plus faible dans le gap, et le diamètre des bulles a été fixé à 120  $\mu m$ .

Compte tenu de ces deux facteurs d'erreur, on peut conclure que notre modèle peut prévoir le comportement des bulles électrogénérées dans un espace étroit. Cependant, une amélioration dans la description de la dispersion des bulles reste toujours nécessaire, afin de mieux comprendre

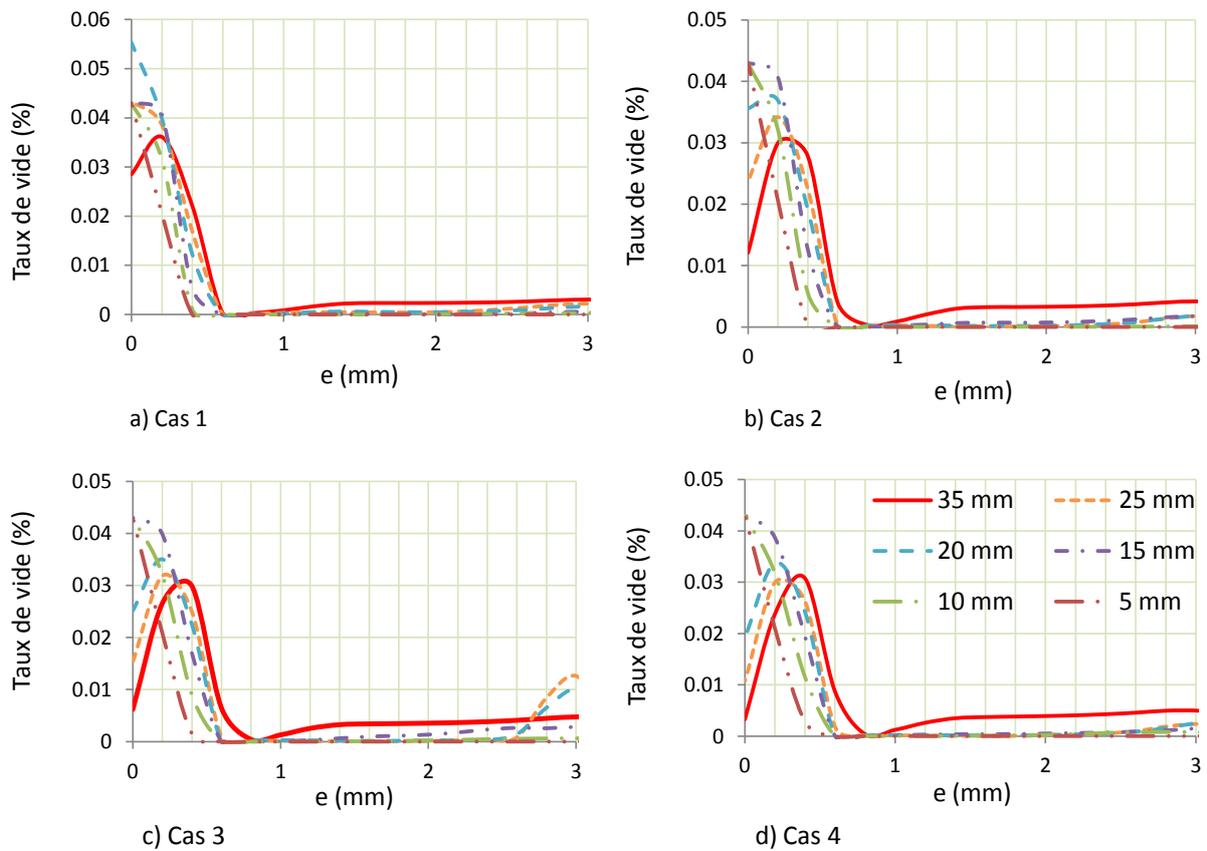
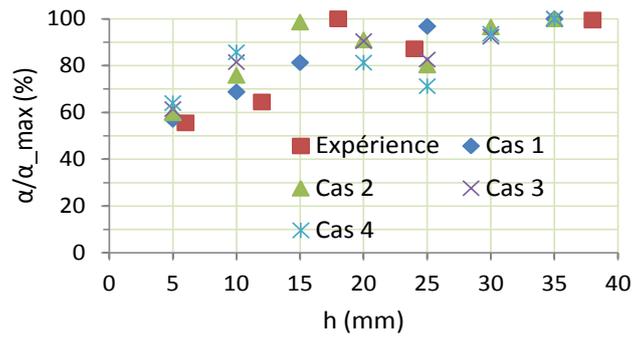


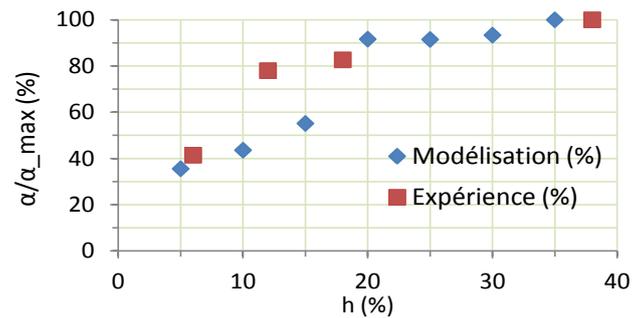
FIGURE 3.26 – Profil du taux de vide local pour différents coefficients de la force de portance à différents endroits dans l'espace inter-anodes.

les phénomènes observés expérimentalement.

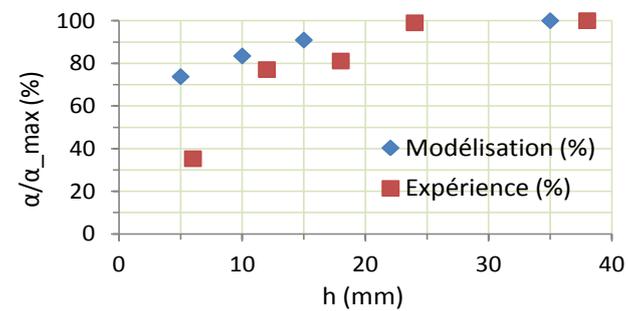
En raison de cette divergence que nous ne pouvons actuellement expliquer, nous avons calculé les rapports des taux de vide locaux aux valeurs maximales,  $\alpha/\alpha_{max}$ , observées ou calculées en haut de l'espace. La figure 3.27 présente une comparaison de ces rapports calculés ou bien tirés de l'expérience. Globalement, l'augmentation du taux de vide normalisé est bien prédite par le modèle, quelle que soit la valeur du coefficient de portance qui a été fixé à -2 dans la suite de ce chapitre. Comme nous l'avons commenté précédemment, le taux de vide atteint pratiquement son niveau maximal à une cote verticale de 20 mm environ.



a) Densité de courant  $i = 1000 \text{ A.m}^{-2}$



b) Densité de courant  $i = 500 \text{ A.m}^{-2}$



c) Densité de courant  $i = 2000 \text{ A.m}^{-2}$

FIGURE 3.27 – Comparaison des valeurs  $\alpha/\alpha_{max}$  expérimentales et simulées, a)  $i = 1000 \text{ A.m}^{-2}$  et pour les différents cas (1, 2, 3 et 4) de modélisation, b)  $C_l = -2$  et  $i = 500 \text{ A.m}^{-2}$ , c)  $C_l = -2$  et  $i = 2000 \text{ A.m}^{-2}$ .

### 3.3.2.3 Effet du diamètre moyen sur le désengagement des bulles

L'étude expérimentale nous a montré l'existence d'une distribution de tailles de bulles dans l'espace inter-anodes ; par ailleurs, le diamètre des bulles augmente réellement le long de l'espace inter-anodes. Pour les simulations, les bulles de gaz sont supposées monodisperses ce qui est

contraire à ce qui a été constaté expérimentalement. Afin de mieux comprendre les phénomènes régissant l'hydrodynamique dans cet espace, il était nécessaire de faire varier le diamètre des bulles dans les simulations : c'est l'objet de ce paragraphe qui présente l'effet du diamètre moyen sur leur désengagement (vitesse et taux de vide). La figure 3.28 montre, pour un espace inter-anodes fixe de 6 mm, les profils de vitesse des bulles et de taux de vide pour des diamètres moyens de 120  $\mu m$  (figures 3.28.a et b), 100  $\mu m$  (figures 3.28 c et d) et 80  $\mu m$  (figures 3.28 e et f).

La comparaison des figures 3.28.a, c et e, montre globalement que le taux de vide local augmente avec la diminution du diamètre moyen, même si cet effet est d'une importance modérée. Cette augmentation principalement observée le long de l'anode est due à l'accumulation des bulles (comme expliqué dans la partie précédente). On constate également que le taux de vide local obtenu à une hauteur d'anode de 35 mm passe par un minimum presque nul à environ 1 mm de la paroi à cause de la dispersion des bulles vers le centre de la cellule. Ainsi, la veine fluide au milieu de l'espace comporte des bulles de gaz, mais à des fractions volumiques de l'ordre du pourcent.

L'effet de diamètre sur la vitesse des bulles est également montré sur la figure 3.28 (b, d et f). Dans les trois cas de figure 3.28., la vitesse ascensionnelle des bulles est visible dans un film près de la paroi anodique avec la présence d'un pic dans le profil de vitesse. La hauteur de ce pic augmente avec la cote le long de l'espace pour atteindre son maximum au-delà de 15 mm. On remarque que la vitesse diminue avec la diminution du diamètre moyen, plus particulièrement pour un diamètre de 80  $\mu m$  où la diminution de la vitesse observée par rapport aux deux autres diamètres (100 et 120  $\mu m$ ) atteint 25%. Cet effet traduit l'importance de la force de traînée mais les autres forces en présence rendent l'influence globale plus complexe. Par ailleurs, la forme du pic de vitesse dépend du diamètre des bulles et, à une cote verticale de 35 mm, la vitesse des bulles de 80  $\mu m$  s'annule à 1.1 mm de la paroi, alors que ce point de vitesse nulle est observé à 1.8 mm avec les bulles les plus grosses. En corollaire, le mouvement des bulles de 120  $\mu m$  est montant dans le film près de l'anode et faiblement descendant dans la zone centrale; avec des bulles de 80  $\mu m$ , la région de l'espace avec des bulles descendantes n'est pas exactement le coeur de l'espace mais plutôt dans un film (pour x compris entre 1.1 et 2.3 mm environ) alors que dans la zone centrale, les bulles possèdent une vitesse quasiment nulle.

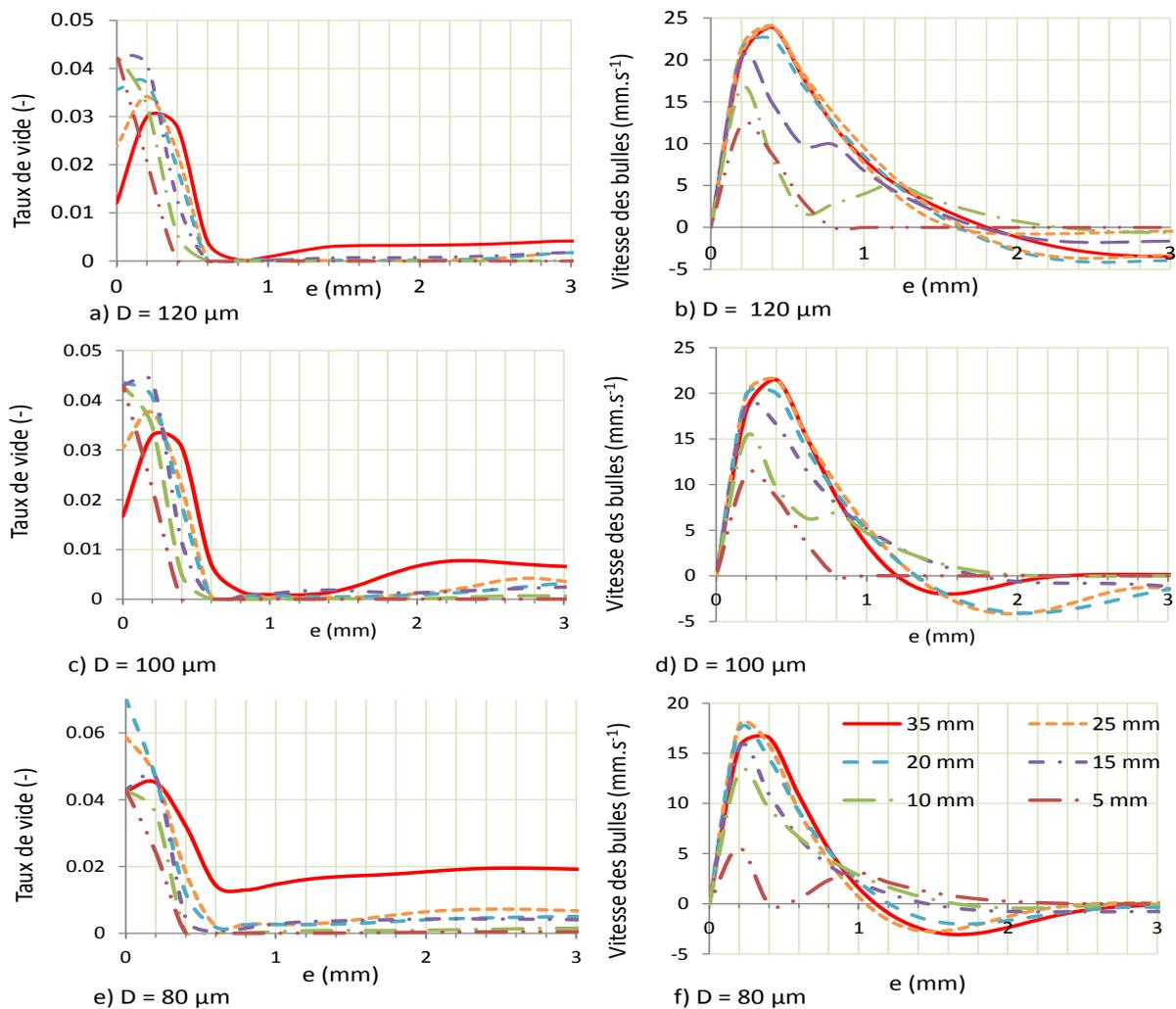


FIGURE 3.28 – Profil de vitesse et de taux de vide local le long de l’anode pour différents diamètres des bulles ( $C_l = -2$ ).

### 3.3.2.4 Effet de la viscosité de la phase continue sur le désengagement des bulles

L'effet de la viscosité a également été étudié dans cette partie. La figure 3.29 présente les profils de vitesses des bulles et de taux de vide pour une viscosité de la solution de 2.7 mPa.s qui représente la viscosité d'un mélange de 50% d'eau et 50% de soude (massique) à 110°C, température opératoire pour la réduction électrolytique d'hématite. La figure 3.30 .b montre une diminution de la vitesse des bulles de 50% quand l'eau est remplacée par un milieu plus visqueux en raison bien sûr des forces visqueuses qui s'opposent au mouvement. On remarque également que les bulles atteignent leurs vitesses terminales au bout d'une hauteur de 15-20

mm.

D'autre part, et en conséquence de la diminution de la vitesse des bulles, le taux de vide local (et moyen) augmente dans l'espace inter-ailettes. Ceci devrait se traduire par des conductivités du milieu global plus faibles, et augmenter la chute ohmique. Cette dernière implique une diminution immédiate de la densité de courant le long de l'anode (à tension de cellule fixée) ou bien une augmentation de cette tension à même densité de courant.

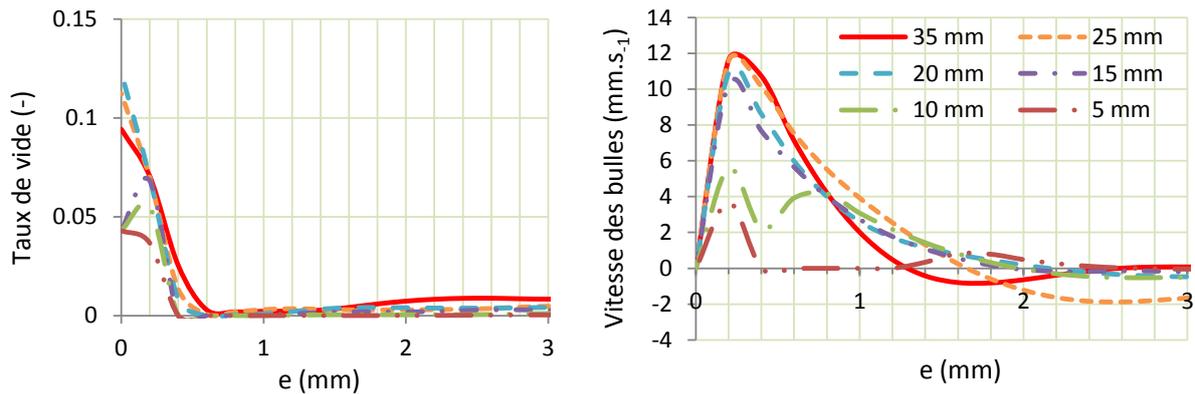


FIGURE 3.29 – Profil de vitesses des bulles et de taux de vide dans une solution de  $2.7 \cdot 10^{-3}$  Pa.s ( $D_m = 120 \mu m$ )

### 3.3.2.5 Effet de l'inclinaison de la cellule sur la vitesse et la distribution des bulles

La figure 3.30 présente les profils de vitesses de bulles et de taux de vide dans le cas où la cellule est inclinée à  $45^\circ$  et pour deux viscosités dynamiques ( $10^{-3}$  et  $2.7 \cdot 10^{-3}$  mPa.s). Ici on présente les deux composantes de la vitesse. L'effet de la viscosité sur la vitesse des bulles et le taux de vide est le même que dans le cas d'une cellule sans inclinaison. Pour une viscosité de 2.7 mPa.s (figure 3.30.e), le retour du liquide a un impact direct sur la composante axiale de la vitesse en bas de l'anode. Ceci est expliqué par l'entraînement par le liquide descendant des bulles vers le bas et la contribution non négligeable des forces visqueuses. Le profil de taux de vide (figure 3.30.c et 3.30.f) montre la formation d'un rideau de bulles sur l'anode à gauche qui est visiblement plaqué à la paroi dans le cas de la solution la plus visqueuse. Par ailleurs, le taux de vide local est très faible à droite de l'anode : ce phénomène risque d'engendrer des conductivités locales différentes. On a montré expérimentalement que l'effet de l'angle d'inclinaison sur la densité de courant reste insignifiant dans notre cas. Ceci reste valable dans ces conditions très

particulières de la densité de courant, la nature de l'électrolyte et la nature de l'électrode.

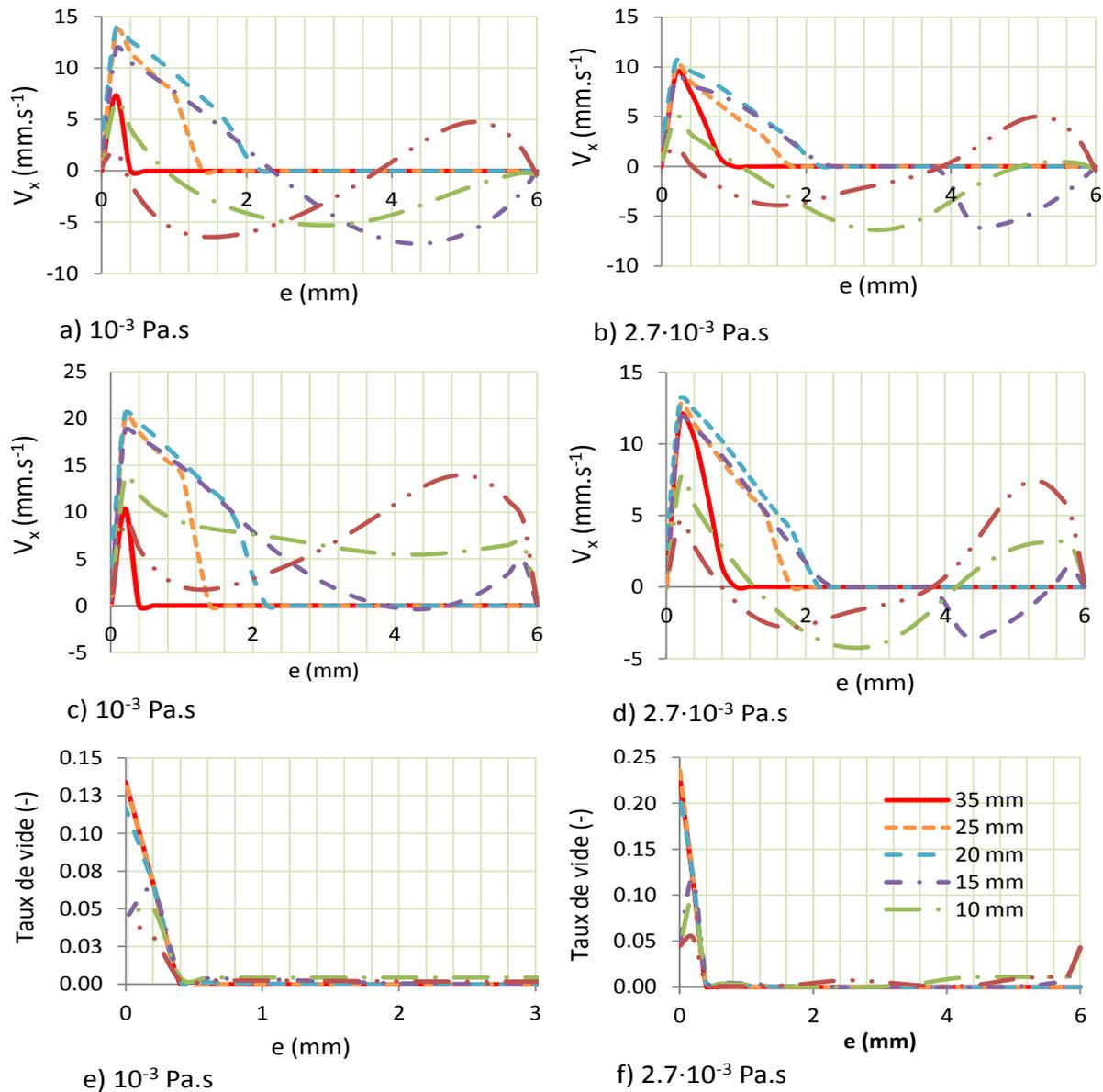


FIGURE 3.30 – Comparaison entre les profils de vitesse des bulles et de taux de vide dans le cas d'une inclinaison de  $45^\circ$  ( $D_m = 120 \mu m$ ).

### 3.3.2.6 Entrainement et recirculation de liquide

La simulation montre que la phase liquide est très affectée par le mouvement des bulles dans l'espace inter-ailettes des réacteurs électrochimiques (Kuhn, 1989.b). Dans le cas des électrodes verticales, on voit que les lignes de courant induites par l'ascension des bulles forment deux

zones symétriques (figure 3.22).

Dans le cas d'une inclinaison de  $45^\circ$ , on observe la formation d'un vortex dans la partie inférieure de l'anode, dû au désengagement ascensionnel des bulles de la plaque droite. Dans la partie supérieure de l'anode, on observe la formation des deux zones (ascendante et descendante). Ce phénomène est bien connu dans les colonnes à bulles où on voit la formation d'un écoulement descendant vers le bas dans une région intermédiaire entre la paroi et le centre de l'espace inter-ailettes.

### 3.3.3 Conclusion et perspective

Dans ce travail, une étude hydrodynamique de comportement des bulles électrogénérées dans un espace étroit de quelques millimètres a été réalisée. Cette étude nous a permis de caractériser le diamètre moyen, la vitesse et la trajectoire des bulles d'oxygène générées dans une cellule d'électrolyse d'eau fonctionnant sans écoulement forcé de liquide. L'utilisation de la caméra rapide avec un zoom adéquat apparaît comme une technique fiable pour la détermination de la forme, la taille et de la vitesse des bulles électrogénérées au voisinage des parois et dans un espace inter-électrode faible (de quelques millimètres). Les bulles d'oxygène sont parfaitement sphériques et ne coalescent pas du fait de la rigidité de leur paroi et des forces de répulsion. Le diamètre des bulles augmente dans la partie inférieure de l'anode du fait du transfert de matière d'oxygène dissous vers les bulles et se stabilise avec l'éloignement des bulles de la zone active de l'anode. Lorsque les anodes sont verticales, les bulles électrogénérées montent et se dispersent progressivement vers le centre le long de leur trajet. Dans le cas d'une inclinaison de  $45^\circ$  de la cellule, comme dans le cas réel du pilote, les bulles montent et forment un rideau à proximité de l'anode. Les bulles atteignent leurs vitesses maximales au bout de 15 à 20 mm de hauteur d'anode, ce qui correspond à une distribution efficace de la densité de courant, leur vitesse étant proportionnelle à leur diamètre. La recirculation de liquide dans l'espace inter-ailettes augmente la vitesse de désengagement des bulles.

La modélisation hydrodynamique diphasique a été réalisée afin d'étudier le désengagement des bulles d'oxygène dans cet espace inter-ailettes. Malgré les hypothèses simplificatrices considérées dans la modélisation (entrée uniforme des bulles, diamètre moyen, force électrostatique négligée...), cette étude a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux. Les bulles montent et forment un rideau à proximité de l'anode et atteignent leurs vitesses maximales au bout de 15-20 mm de hauteur d'anode. Cette étude nous a permis d'identifier les forces domi-

nantes sur le désengagement des bulles. Les forces de traînée et de portance apparaissent comme prédominantes sur le comportement des bulles. Le modèle pourrait être amélioré par l'incorporation (à l'aide des UDF) des forces de répulsions électrostatiques entre les bulles. Cette dernière peut améliorer la dispersion des bulles dans l'espace inter-ailettes.

Les résultats obtenus dans cette première étude hydrodynamique nous ont permis de nous orienter vers la construction d'une seconde cellule avec des anodes de 20 mm de hauteur et qui, comme la cellule pilote, et avec circulation forcée d'électrolyte. Le but est d'étudier sur cette cellule l'écoulement à bulles dans l'ensemble du réacteur et de proposer une géométrie qui permette de favoriser le désengagement des bulles.

## Chapitre 4

# Étude hydrodynamique de dégagement des bulles d'oxygène dans une cellule fonctionnant sous écoulement forcé de liquide

## Introduction

Cette partie sera consacrée à l'étude du comportement du liquide et des bulles électrogénérées dans la cellule fonctionnant en écoulement forcé de liquide. La compréhension du comportement des bulles et du liquide en haut de la cellule est nécessaire pour améliorer le désengagement gazeux et, par conséquent, optimiser la géométrie de la cellule. Comme pour l'étude précédente, la transparence du milieu était indispensable afin de pouvoir utiliser la caméra rapide pour les mesures des paramètres hydrodynamiques, les autres techniques de mesure ayant été écartées à cause de la géométrie de la cellule. Même si elle aurait pu être directement utilisée dans cette cellule, la réaction de réduction de l'hématite a été écartée du fait de l'opacité du milieu liée à la présence des particules d'hématite. Ainsi, pour assurer la transparence du milieu et pouvoir ainsi utiliser des techniques de mesure optiques, l'utilisation d'une réaction alternative avec désengagement des bulles d'oxygène dans un milieu alcalin a été favorisée. La réaction la plus simple à mettre en oeuvre et la mieux connue est l'électrolyse de l'eau dans un milieu alcalin. Elle a été mise en oeuvre dans une cellule conçue pour fonctionner en écoulement forcé de liquide et en prenant en compte les résultats précédents, avec des anodes de hauteur optimisée égale à 20 mm.

## 4.1 Dispositif expérimental de la cellule de laboratoire

Le dispositif expérimental présenté ci-après est utilisé en écoulement monophasique et en écoulement diphasique en présence ou en absence d'écoulement forcé de la phase liquide. Afin d'éviter le problème de l'hydrogène formé à la cathode, une cellule constituée de deux compartiments (anodique et cathodique) a été conçue. La cellule représentée sur la figure 4.1 montre ces deux compartiments qui sont séparés par une membrane en tissu polyamide avec une grille de très faible diamètre de l'ordre de  $75 \mu m$  de côté (annexe 3.1). Le séparateur permet toutefois le passage, entre les deux compartiments, des ions qui assurent le transfert de courant électrique entre les deux électrodes. Il est évident que cette membrane crée une chute ohmique non négligeable qui implique une surconsommation électrique. Le tissu est tendu le long de la cellule et constitue une paroi rigide équivalente à la cathode réelle. Comme le montre la figure 4.2 qui présente les schémas des dispositifs expérimentaux utilisés en écoulement monophasique de liquide (sans réaction électrochimique) et diphasique (en présence de réaction électrochimique), l'écoulement de l'électrolyte dans les deux compartiments s'effectue dans le même sens afin d'éviter le passage des bulles d'hydrogène dans le compartiment anodique. En effet, cet inconvénient aurait

pu se produire à cause des perturbations liées à un écoulement ascendant dans le compartiment cathodique. Un séparateur gaz-liquide a été installé pour éviter la recirculation dans la cellule des bulles d'oxygène et d'hydrogène entraînées par l'électrolyte. Un agitateur magnétique a été placé dans le réservoir afin d'assurer le maintien en suspension des particules de traceur dans l'électrolyte. Une longueur de cellule de 108 mm est choisie suite aux résultats de modélisation, ce qui sera justifié dans la partie de modélisation ci-après. La profondeur de la cellule est fixée à 1 cm afin de faciliter les observations avec la caméra rapide. Les expériences sont réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique. La température est contrôlée par un thermocouple inséré en haut de la cellule. L'effet Joule est négligeable ici à cause de la circulation externe du liquide (il n'y a pas d'accumulation de la chaleur comme dans le cas de la cellule fonctionnant sans écoulement forcé de liquide). Toutes les électrodes utilisées dans cette étude ont été polies avec un papier abrasif de 1200 Mesh. Sachant que les parois latérales de la cellule doivent absolument être transparentes pour l'utilisation des techniques de mesures optiques, nous avons donc choisi le Plexiglas<sup>®</sup>. La structure inférieure de la cellule est réalisée en PVC. Les deux compartiments de la cellule sont décrits dans ce qui suit.

#### 4.1.1 Compartiment anodique

L'anode est formée d'une succession de 20 ailettes en nickel fixées sur une tige à l'aide de vis. La tige est également en nickel et sert à la fois de support de fixation et d'alimentation électrique. L'alimentation électrique en courant continu est la même que celle utilisée dans la cellule étudiée dans le chapitre précédent. Un courant constant a été imposé durant toutes les expériences. Le support est placé le plus haut possible par rapport aux anodes afin qu'il ne participe pas à la réaction d'oxydation des ions hydroxydes  $OH^-$ . La surface latérale d'une ailette d'anode est de ( $20 \times 10 \text{ mm}^2$ ). La hauteur (20 mm) a été choisie conformément aux résultats de distribution de courant et de vitesse de bulles obtenus dans les deux chapitres précédents. L'épaisseur d'une ailette est fixée à 3 mm à cause des contraintes techniques, notamment la réalisation d'un trou avec filetage pour fixer l'ailette sur le support. La cellule est conçue de manière à faire varier l'espace inter-ailettes. Dans cette partie, seuls les résultats correspondant à un espace inter-ailettes de 2 mm et une inclinaison de  $45^\circ$  seront présentés dans ce chapitre.

#### 4.1.2 Compartiment cathodique

La cathode est une plaque plane en titane platiné d'une surface de  $(1 \times 10 \text{ cm}^2)$  placée en bas du compartiment, perpendiculairement aux anodes. Le choix du titane platiné comme matériau de l'électrode est justifié par le fait qu'il présente une faible surtension cathodique pour le dégagement d'hydrogène. Cette cathode représente une cathode équivalente à la cathode plane de la cellule pilote. La réaction de réduction d'hématite est substituée par une réaction de réduction des ions d'hydrogène  $H^+$  en hydrogène gazeux sous forme de bulles. L'utilisation d'une pompe s'est avérée nécessaire afin d'évacuer les bulles d'hydrogène et d'éviter leur passage dans le compartiment anodique. Les différentes dimensions sont détaillées en annexe 3-1.

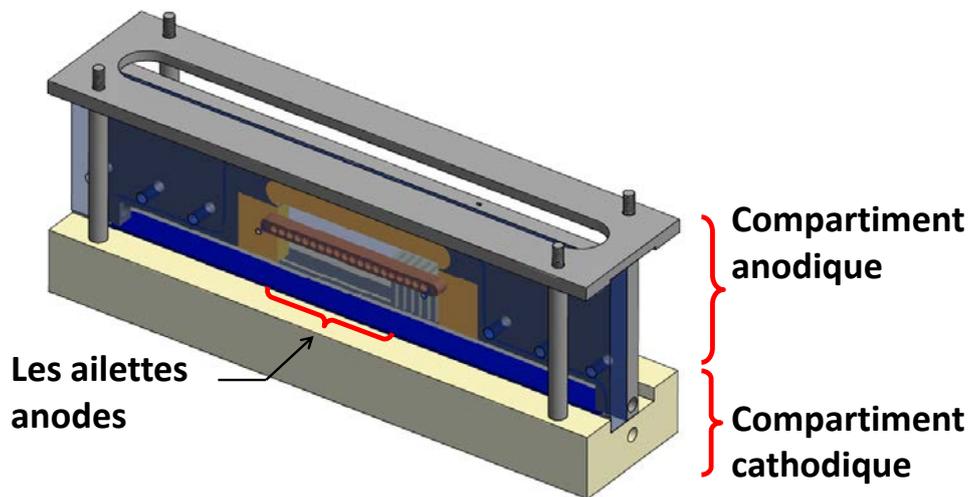


FIGURE 4.1 – Cellule expérimentale. a) schéma de la cellule. b) photo du compartiment anodique de la cellule.

### 4.1.3 Traitement des images

Le logiciel Flow-manager<sup>®</sup> a été utilisé pour le traitement d'images en écoulement monophasique. En écoulement diphasique, le taux de vide a été déterminé à partir de l'analyse des images des films enregistrés en utilisant le logiciel Matlab. La vitesse des bulles a été déterminée de la même manière que dans la cellule fonctionnant sans écoulement forcé de liquide par suivi d'un essaim de bulles.

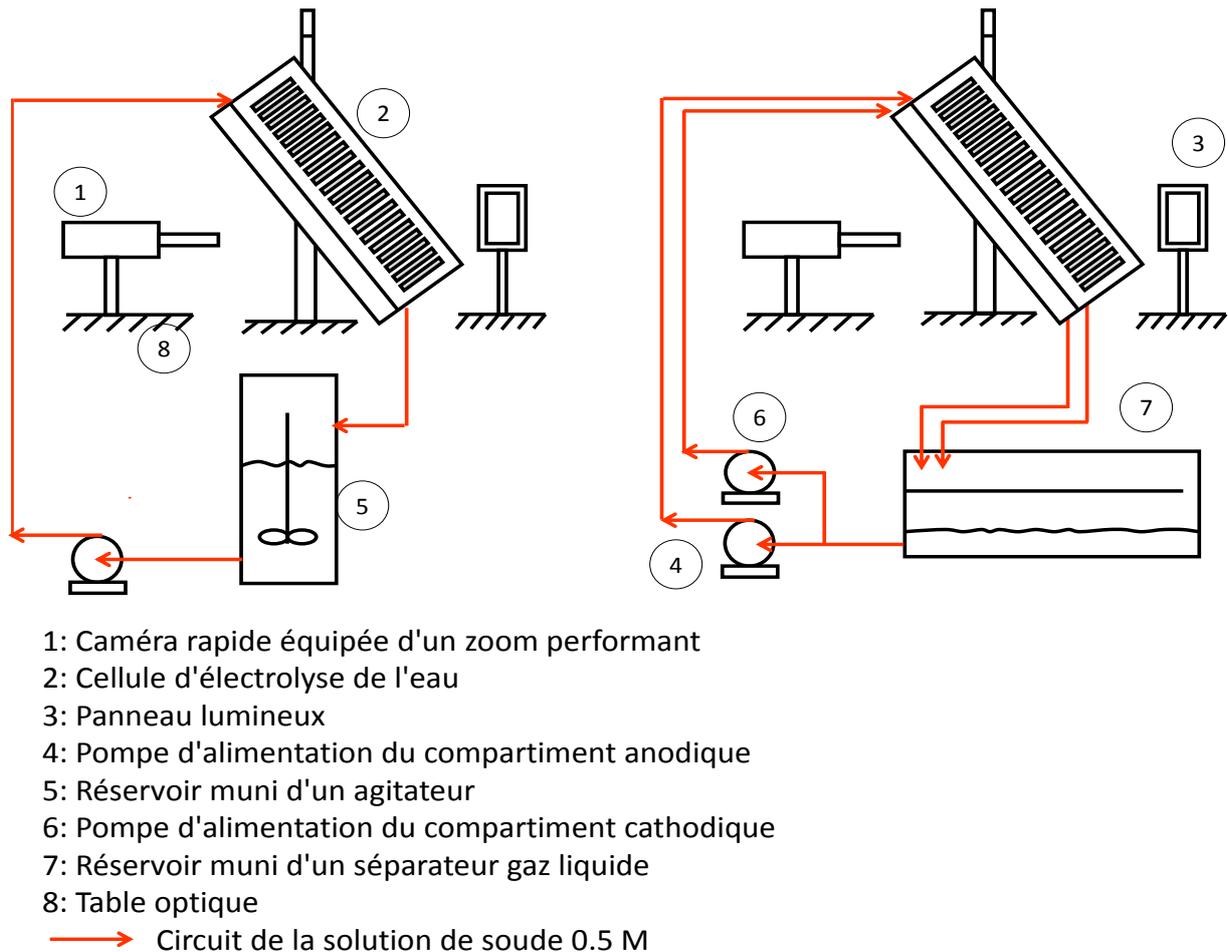


FIGURE 4.2 – Cellule expérimentale. a) schéma de la cellule. b) photo du compartiment anodique de la cellule.

### 4.1.4 Choix de la vitesse du liquide

En prenant en compte les propriétés physiques de la suspension telles que la densité et la viscosité, et la géométrie de la cellule pilote d'une part et les propriétés physiques de notre

électrolyte et la géométrie de notre cellule d'autre part, la similitude hydrodynamique (voir annexe 3.2) nous a amené à travailler avec une vitesse de l'ordre de  $11 \text{ mm.s}^{-1}$ . Cependant, une vitesse moyenne d'entrée de l'électrolyte de  $11 \text{ mm.s}^{-1}$  ne permet pas expérimentalement le remplissage de la cellule. La cellule reste en effet à moitié vide et la majorité des anodes ne sont pas immergées dans l'électrolyte. L'optimisation expérimentale de la vitesse d'entrée de l'électrolyte a montré qu'une vitesse de  $90 \text{ mm.s}^{-1}$  permettait d'obtenir une surface libre à la sortie haute de la cellule. Cette vitesse correspond à un nombre de Reynolds de l'ordre de 168 et permet par conséquent d'obtenir, comme dans le cas de la cellule pilote, un écoulement laminaire dans la cellule. Ainsi, même si nous ne pourrions pas reproduire exactement les mêmes phénomènes que dans la cellule pilote ULCOWIN2, cette vitesse nous permet toutefois d'obtenir une tendance du comportement permettant de comprendre le comportement des écoulements des phases liquide et gaz dans la cellule pilote.

Dans ce qui suit, les mesures nécessaires à la compréhension du comportement des bulles d'oxygène et de la phase liquide aux différents endroits de la cellule ont été réalisées en utilisant la caméra rapide décrite précédemment et un dispositif adéquat (figure 4.2).

## 4.2 Résultats

Les résultats expérimentaux obtenus en écoulement monophasique et diphasique dans cellule inclinée à  $45^\circ$  avec un espace inter-ailettes de 2 mm sont présentés ci-après. Aucune modification dans la géométrie de la cellule n'est effectuée dans cette partie. Une solution de NaOH 0.5 M dont la viscosité et la masse volumique sont proches de celles de l'eau est utilisée comme électrolyte à température ambiante et sous pression atmosphérique.

### 4.2.1 Écoulement monophasique de la solution électrolyte (sans réaction électrochimique)

Dans cette partie, des particules d'ensemencement en polyamide (PSP) d'un diamètre de  $5 \mu\text{m}$  ont été utilisées afin de déterminer le champ de vitesse de la phase liquide dans la cellule présentée sur la figure 4.2.b.

#### 4.2.1.1 Champ de vitesse de la phase liquide dans l'espace inter-ailettes

La figure 4.3 montre le champ de vitesse de la phase liquide obtenu dans l'espace inter-ailettes des trois premières ailettes. Le champ de vitesse de la phase liquide mesuré dans le grand gap

anode-cathode situé au-dessous des anodes ne sera volontairement pas présenté par souci d'ordre de grandeur de gamme de vitesse. En effet, la vitesse du liquide dans le gap anode-cathode est en moyenne de  $90 \text{ mm.s}^{-1}$  alors que celle mesurée dans les espaces compris entre les ailettes de l'anode est de l'ordre de  $6 \text{ mm.s}^{-1}$ . Cette figure illustre de plus la formation des vortex générés par les angles droits des ailettes à l'entrée du canal inter-ailettes.

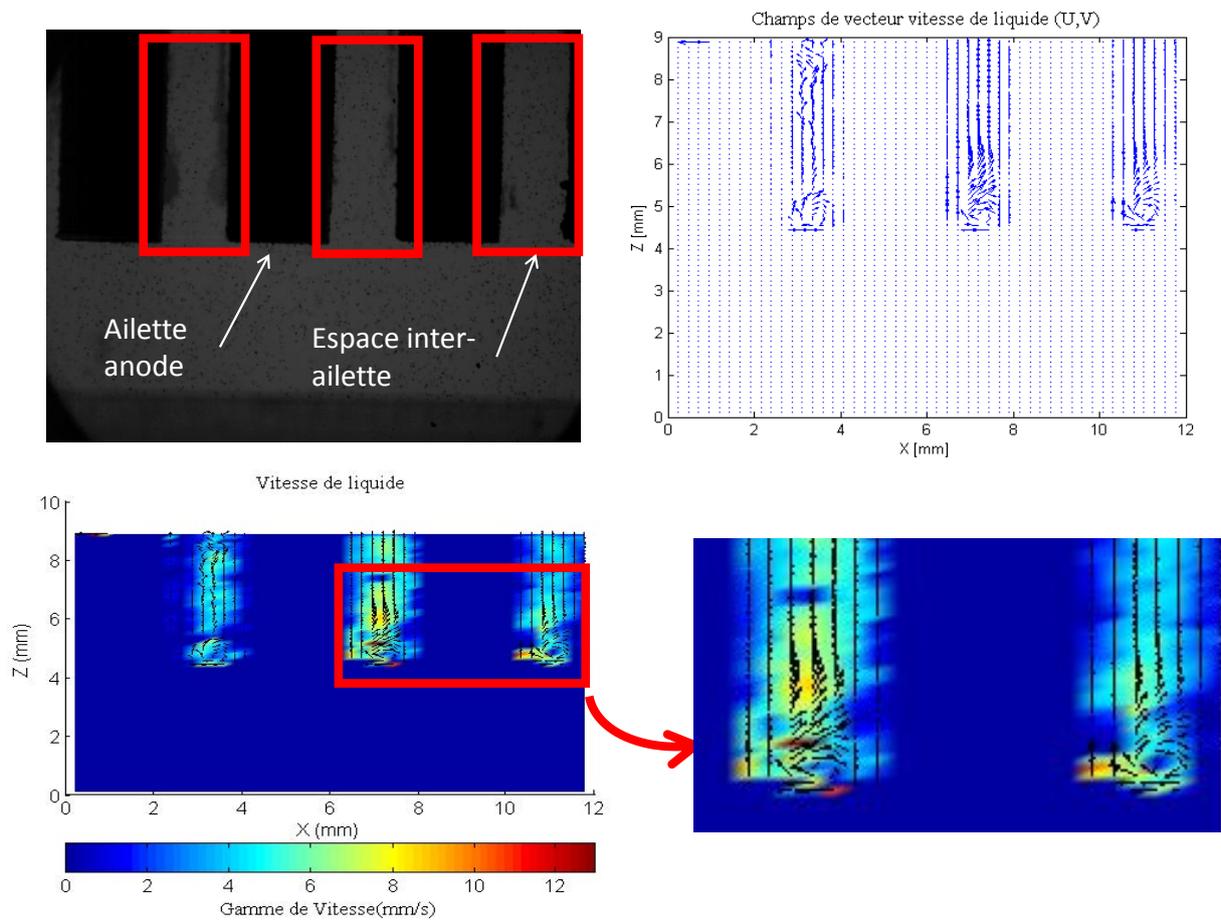


FIGURE 4.3 – Champ de vitesse de la phase liquide dans l'espace inter-ailettes dans les trois premiers espaces inter-ailettes.

Dans la partie centrale de la cellule, le liquide est quasiment stagnant, comme l'ont montré de nombreuses prises de vue (ces images ne sont pas présentées ici).

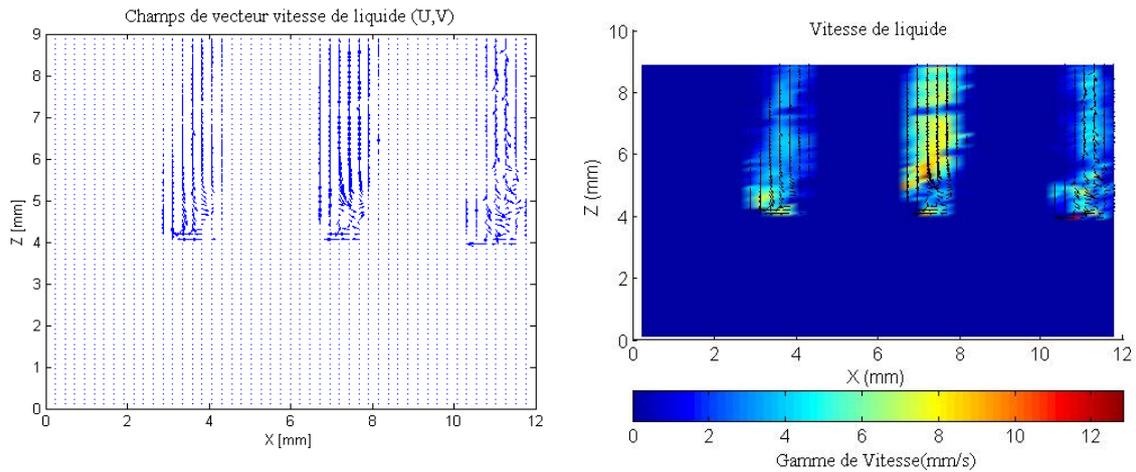


FIGURE 4.4 – Champ de vitesse de la phase liquide dans l'espace inter-ailettes dans les dernières anodes.

Le champ de vitesse de la phase liquide obtenu dans les derniers espaces inter-ailettes de la cellule est présenté sur la figure 4.4 qui montre un mouvement descendant du liquide dans l'espace inter-ailettes. On remarque que l'ordre de grandeur de la vitesse du liquide descendant dans l'espace inter-ailettes est le même que celui de la vitesse du liquide ascendant dans les premiers espaces inter-ailettes. Comme à l'entrée de la cellule, on observe également la formation de vortex en bas du canal inter-ailettes.

#### 4.2.1.2 Champ de vitesse dans le gap anode-cathode

Dans cette partie, les observations sont limitées, du fait de la conception même de la cellule, à la partie supérieure du gap anode-cathode à proximité de la surface inférieure des anodes. La figure 4.5 montre, dans une fenêtre d'observation de 4 mm de hauteur, le champ de vitesse de la phase liquide à l'entrée de la cellule, au-dessous des premières anodes. On peut ainsi constater que l'écoulement est établi et présente un profil parabolique caractéristique de celui du régime laminaire, la vitesse étant négligeable à proximité de la paroi inférieure de l'anode. La vitesse moyenne du liquide dans le gap anode-cathode est de  $90 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (vérifiée expérimentalement). L'écoulement de l'électrolyte présente le même comportement dans le reste du gap le long de la cellule.

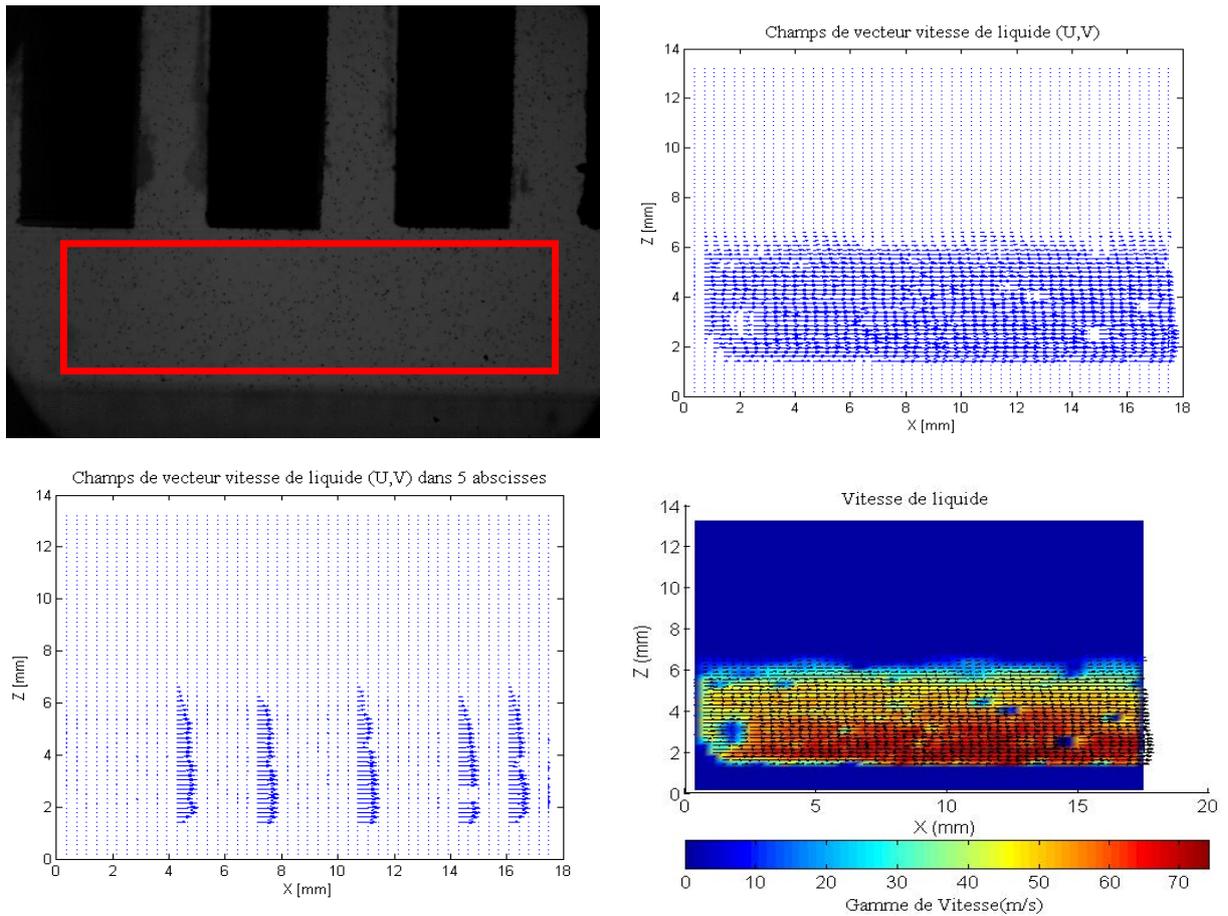


FIGURE 4.5 – Champ de vitesse de la phase liquide dans le gap anode-cathode à l'entrée de la cellule (les trois premières ailettes).

#### 4.2.1.3 Champ de vitesse dans la partie supérieure de la cellule

Le champ de vitesse de la phase liquide dans le gap supérieur de la cellule a été mesuré. Il montre (figure 4.6) que l'écoulement du liquide est dirigé vers le bas, soit vers la sortie de la cellule avec un profil relativement parabolique, la vitesse moyenne du liquide étant de l'ordre  $35 \text{ mm.s}^{-1}$  et le nombre de Reynolds de l'ordre de 58. On observe également l'existence de perturbations sur le champ de vitesse probablement dues aux singularités induites par la présence des ailettes de l'anode et à la faible épaisseur du gap supérieur.

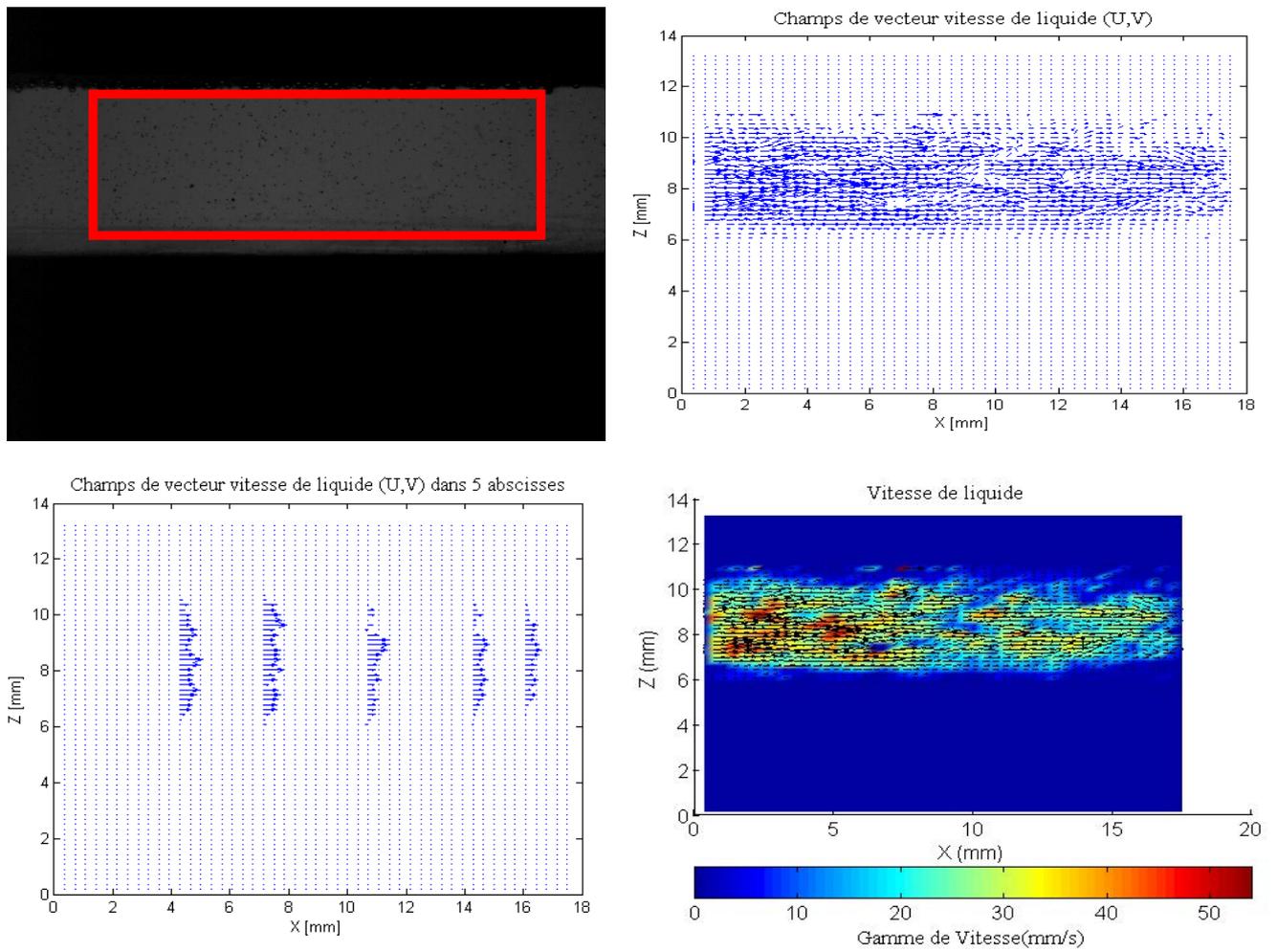


FIGURE 4.6 – Champ de vitesse de la phase liquide dans le gap supérieur central de la cellule.

La figure 4.7 montre le champ de vitesse mesuré dans la partie supérieure située juste en amont de la sortie de la cellule. On constate ainsi que l'écoulement conserve son profil parabolique dans le gap supérieur jusqu'en bas de la cellule où le mouvement du liquide est forcé descendant dans les derniers espaces inter-ailettes.

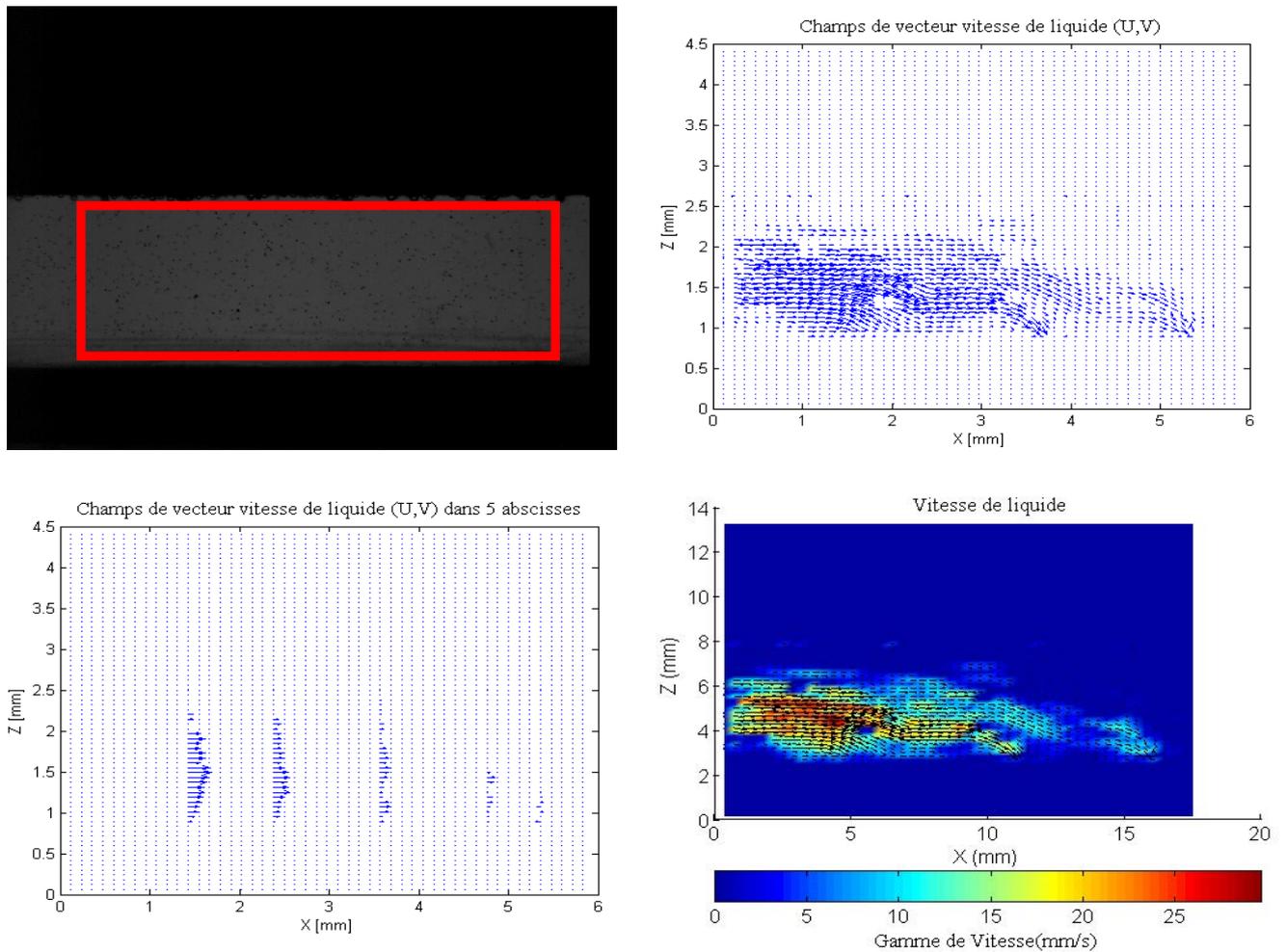


FIGURE 4.7 – Champ de vitesse de la phase liquide dans le gap supérieur, en amont de la sortie de la cellule.

### Conclusion

L'étude précédente a été consacrée au comportement de la phase liquide dans la cellule en absence de génération de bulles d'oxygène. On étudiera dans ce qui suit le comportement de la phase liquide en présence de réaction électrochimique pour différentes densités de courant. La comparaison de ces deux parties nous permettra de comprendre l'effet des bulles électrogénérées sur l'écoulement de la phase liquide.

### 4.2.2 Écoulement diphasique en présence de réaction électrochimique

En présence de réaction chimique, l'écoulement de la phase liquide dans la cellule n'a pu être caractérisé par PIV du fait de la présence de gaz. En effet, la distribution des tailles de

bulles d'oxygène étant polydisperse, le logiciel Flow manager considère les bulles d'oxygène, et principalement les microbulles, comme particules de traceur. Le traitement d'image aurait alors été imprécis et n'aurait pas permis l'obtention de résultats satisfaisants. Les particules de traceur n'ont de ce fait pas été utilisées afin de déterminer le champ de vitesse de la phase gaz en considérant dans ce cas les bulles comme traceur. Le champ de vitesse de la phase gaz a été mesuré en substituant le plan laser par une source lumineuse.

#### 4.2.2.1 Cellule fonctionnant sans écoulement forcé de la phase liquide

Dans cette partie, la cellule fonctionne sans écoulement forcé du liquide. La solution électrolyte est de la soude 0.5 M dont la viscosité et la masse volumique sont voisines de celles de l'eau.

La figure 4.8 montre le comportement des bulles électrogénérées dans la cellule. Les observations suivantes peuvent être apportées concernant l'écoulement des phases :

- Dans les premiers espaces inter-ailettes : l'écoulement de la phase liquide s'effectue du haut de la cellule vers le grand gap anode-cathode, les bulles étant alors entraînées, compte tenu de leur faible vitesse ascensionnelle, vers le gap anode-cathode en s'y accumulant (figure 4.8.a).

- Au milieu de la cellule (figure 4.8.b) : les bulles se dirigent vers l'espace inter-ailettes, et forment un rideau de bulles comme dans le cas reporté dans la partie précédente (CH. 3). La seule différence observée dans ce cas par rapport à la cellule fonctionnant en monophasique concerne la disparition du vortex en bas de l'espace inter-ailettes. Cette absence de vortex est avantageuse en présence de réaction électrochimique du fait d'une amélioration du désengagement des bulles électrogénérées et par conséquent de la diminution de la chute ohmique. Le comportement des bulles dans le gap situé en haut de la cellule est identique à ce qui a été observé dans la partie précédente (CH. 3).

- À la sortie de la cellule (figure 4.8.c) : la disparition du vortex en bas de l'anode est encore obtenue comme au milieu de la cellule. Néanmoins, le rideau de bulles est relativement étalé jusqu'en haut de l'ailette anode. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la vitesse de recirculation de liquide dans l'espace inter-ailettes est relativement faible.

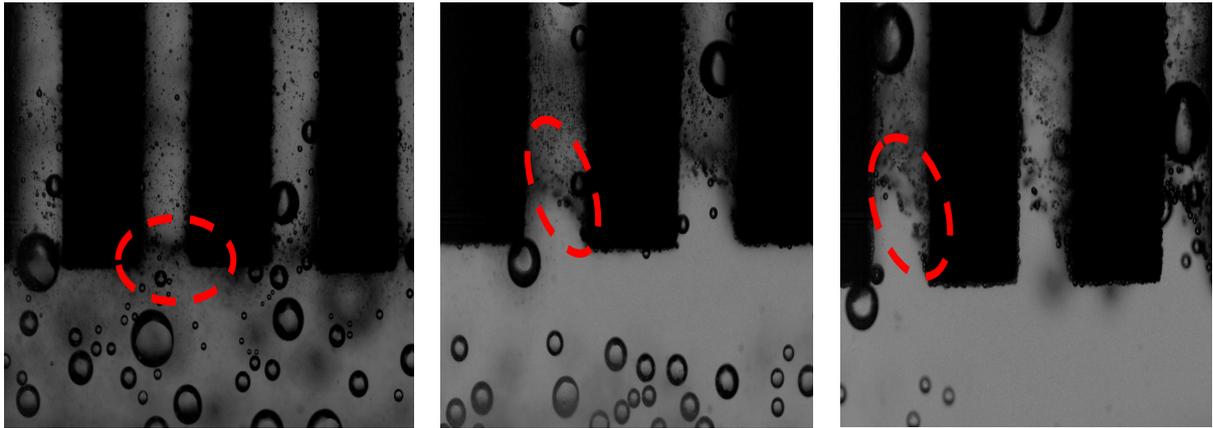


FIGURE 4.8 – Comportement des bulles en absence d'écoulement forcé de liquide, a) à l'entrée, b) au milieu, c) à la sortie.

#### Vitesse du liquide dans le gap anode-cathode

Le liquide dans le gap anode-cathode est quasiment stagnant ; pour les premières ailettes d'anodes, les bulles entraînées vers le bas par le liquide se dispersent dans le gap anode-cathode (figure 4.9) et se dirigent vers l'entrée de la cellule (entrée du liquide dans le cas d'un écoulement forcé) quittent la cellule par la sortie en haut (l'entrée de liquide dans le cas d'un écoulement forcé). À partir des ailettes 4-5, il n'y a plus de bulles dans le gap anode-cathode, car les bulles montent dans l'espace inter-ailettes. La vitesse du liquide qui est relativement faible dans le gap anode-cathode est due à la mauvaise recirculation du liquide dans les premiers espaces inter-ailettes, car le liquide qui circule vers le bas dans l'espace inter-ailettes perd une grande partie de sa quantité de mouvement par frottements et à cause de la présence des grosses bulles qui montent.

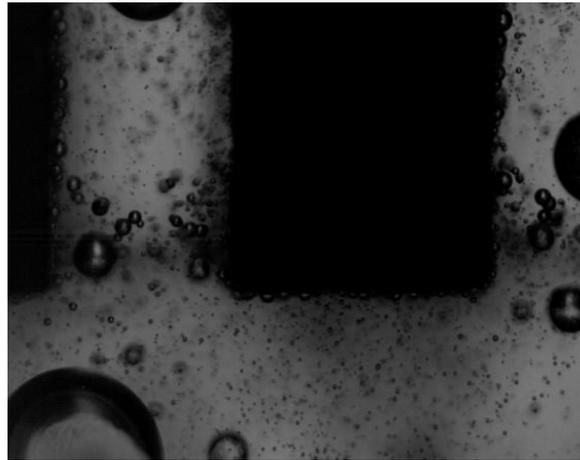


FIGURE 4.9 – Dispersion des bulles d'oxygène dans le gap anode-cathode au-dessous des premières ailettes anodes.

#### 4.2.2.2 Cellule fonctionnant en écoulement forcé de la phase liquide

Cette étude a porté sur deux géométries différentes, mais seule la géométrie de la section en bas de l'anode a été modifiée.

##### 4.2.2.2.1 Cas d'une section d'ailette rectangulaire constante

**4.2.2.2.1.1 Comportement des bulles dans l'espace inter-ailettes** Cette étude a été réalisée dans la cellule en présence d'anodes de section plane. Les bulles d'oxygènes sont parfaitement sphériques et, comme dans le cas de la cellule fonctionnant sans écoulement forcé de liquide, aucune coalescence n'a été observée. Comme nous l'avons montré dans la partie précédente, la vitesse du liquide est ascendante dans les premiers espaces inter-ailettes, ce qui a pour conséquence de déplacer la boucle de recirculation du liquide (mentionnée précédemment dans la zone B) vers le haut de l'espace inter-ailettes dans les premières ailettes. La figure 4.10 montre une vue globale de la cellule inclinée à  $45^\circ$ , fonctionnant sous une densité de courant de  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ . Les flèches rouges indiquent la direction de l'écoulement de la phase bulles ; les flèches en vert celles de l'écoulement de la phase liquide.

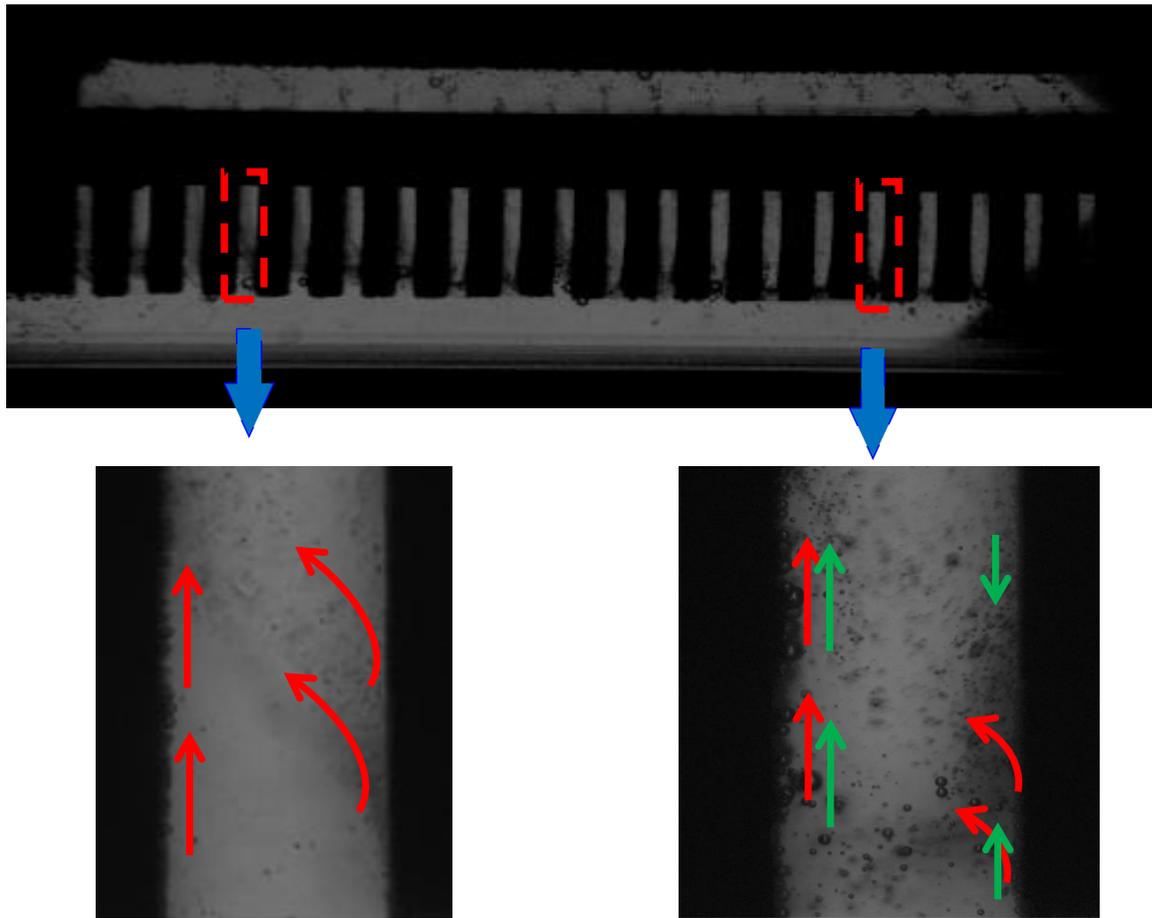


FIGURE 4.10 – Vue globale de la cellule inclinée à 45° fonctionnant sous une densité de courant de 1000  $A.m^{-2}$  (en vers : mouvement de liquide, en rouge : mouvement des bulles).

### Diamètre moyen des bulles

Les bulles issues de la partie inférieure de l'ailette anode rentrent dans l'espace inter-ailettes avec un diamètre de l'ordre 200  $\mu m$  (dans le cas d'une densité de courant de 1000  $A.m^{-2}$ ) plus important que le diamètre moyen des bulles générées dans l'espace inter-ailettes de l'ordre de 110  $\mu m$  (figure 4.11). La taille de ces bulles peut croître dans les premiers millimètres de hauteur en raison de la surconcentration en oxygène dissous en bas du canal. Les bulles provenant de la partie basse de l'anode ne sont pas prises en compte sur la figure 4.11 qui montre la distribution de tailles de bulles obtenues dans l'espace inter-ailettes pour différentes densités de courant.

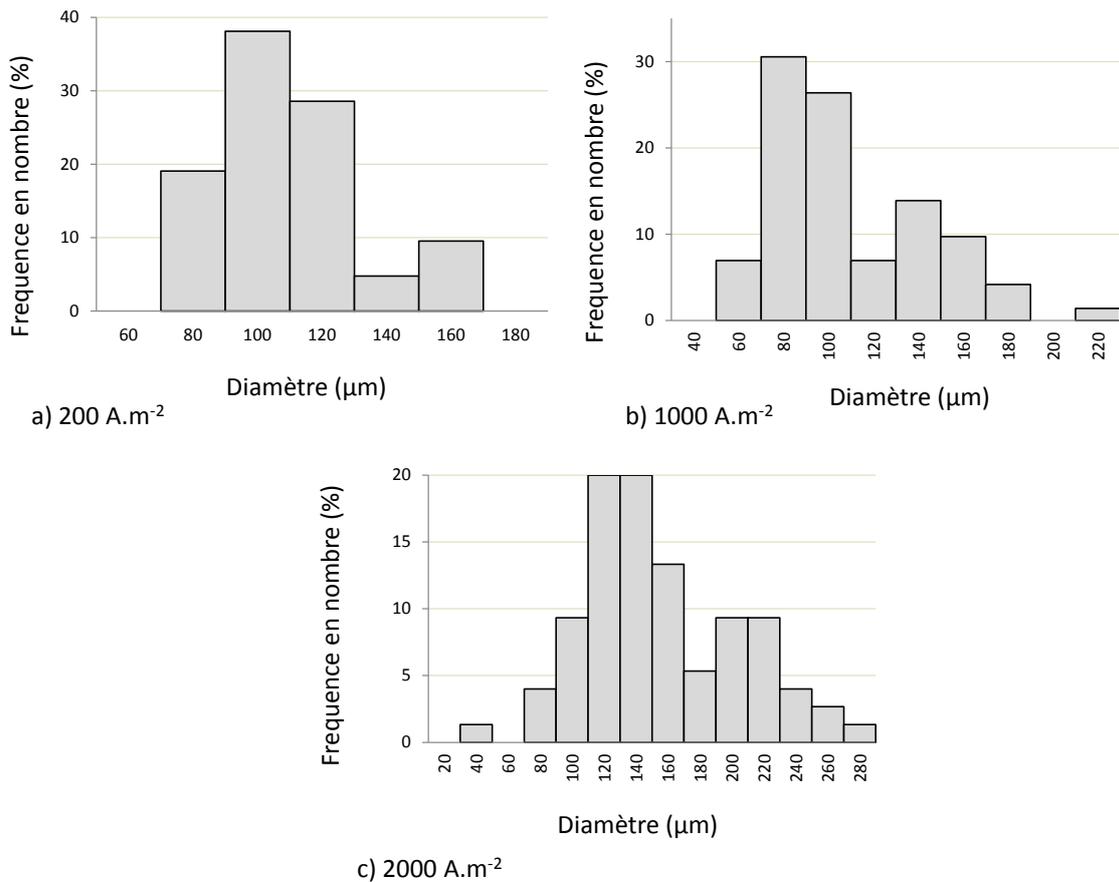


FIGURE 4.11 – Distribution de diamètres des bulles sous différentes densités de courant, a) 200  $A.m^{-2}$ , b) 1000  $A.m^{-2}$ , 2000  $A.m^{-2}$ .

### Vitesse des bulles

Le comportement des bulles d'oxygène dans l'espace inter-ailettes est similaire à celui observé dans la cellule sans écoulement forcé de liquide (CH. 3). Les bulles formées sur la surface droite par rapport à l'espace inter-ailettes (figure 4.10) rejoignent les bulles formées sur la surface gauche et montent le long de l'anode.

### Taux de vide

Le comportement des bulles dans l'espace inter-ailettes est similaire à celle observée dans la cellule sans écoulement forcé de liquide. Les bulles de grand diamètre formées dans la partie inférieure de l'ailette anode entrent dans l'espace inter-ailettes ; tandis que les bulles de faible diamètre seront principalement entraînées vers le gap anode-cathode. Au-delà de quelques millimètres de hauteur d'anode, on constate la formation d'une boucle de recirculation avec un

écoulement de liquide ascendant le long du côté gauche et un écoulement de liquide vers le bas le long du côté droit par rapport à l'espace inter-ailettes. Cette boucle de recirculation, due au passage des bulles du côté droit vers le côté gauche de l'anode des bulles, peut entraîner une augmentation du taux de vide du fait de la recirculation des petites bulles dans cette zone. La figure 4.12 montre une augmentation logique du taux de vide avec la distribution de courant, due à l'augmentation du débit de production d'oxygène.

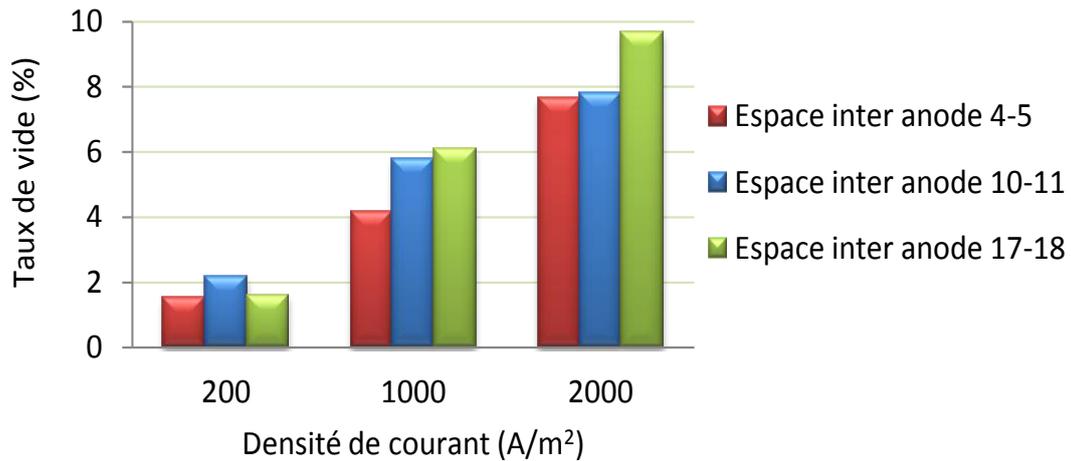


FIGURE 4.12 – Taux de vide en bas de l'espace inter-ailettes (mesuré dans une fenêtre de  $4 \times 2 \text{ mm}^2$ ).

**4.2.2.2.1.2 Comportement des bulles dans la partie haute de la cellule** La figure 4.13 montre qualitativement le comportement du liquide et des bulles dans le gap situé en haut de la cellule (zone de désengagement du gaz).

Dans cette partie de la cellule, on observe l'ascension des bulles d'oxygène jusqu'à la paroi supérieure puis le long de cette paroi. On peut par ailleurs remarquer la polydispersité des diamètres de bulles. Le liquide est extrêmement gêné, à cause de la montée des bulles comme le montre la figure 4.13.

**Remarque**

On peut constater globalement que la cellule étudiée dont la conception est similaire à celle de la cellule pilote d'ArcelorMittal (ULCOWIN2) permet effectivement le désengagement des bulles d'oxygène à travers l'espace inter-ailettes. Cependant, l'écoulement de la phase liquide est extrêmement gêné, tant dans l'espace inter-ailettes qu'en haut de la cellule.

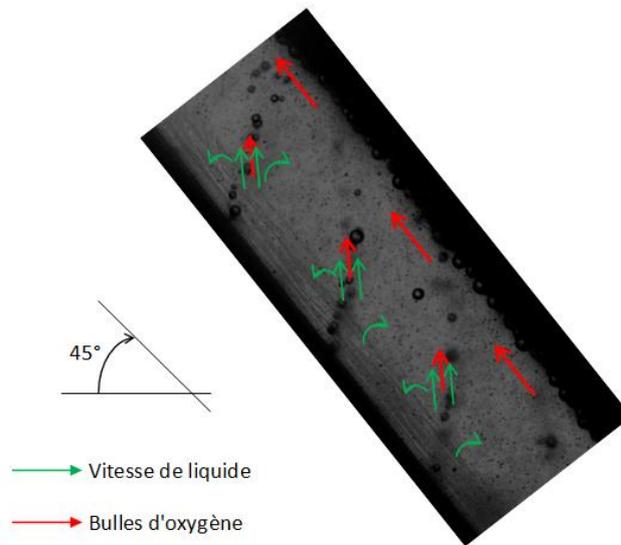


FIGURE 4.13 – Description qualitative du champ de vitesse de liquide et des bulles dans la partie supérieure de la cellule (entre les anodes 10 et 13).

### Diamètre moyen des bulles

Comme le montre la figure 4.14, une très grande dispersion des diamètres de bulles peut être observée (selon le réglage de la puissance du zoom). Les diamètres moyens de bulles mesurés pour différentes densités de courant et à différentes positions longitudinales du gap supérieur (au-dessus des 4<sup>ème</sup>, 10<sup>ème</sup> et 17<sup>ème</sup> anodes) sont représentés sur la figure 4.14 qui montre que leur augmentation avec la densité de courant est relativement faible.

**Vitesse des bulles** La vitesse moyenne des bulles mesurée dans le gap supérieur de la cellule est illustrée sur la figure 4.15 pour différentes densités de courant et positions longitudinales, c'est à dire le long de la paroi supérieure du gap. Pour une densité de courant donnée, la vitesse moyenne des bulles est indépendante de la position longitudinale des bulles le long de la paroi supérieure, ce qui confirme l'indépendance de la taille moyenne des bulles le long de la paroi supérieure à densité de courant fixée et l'absence d'accumulation de gaz dans cette zone.

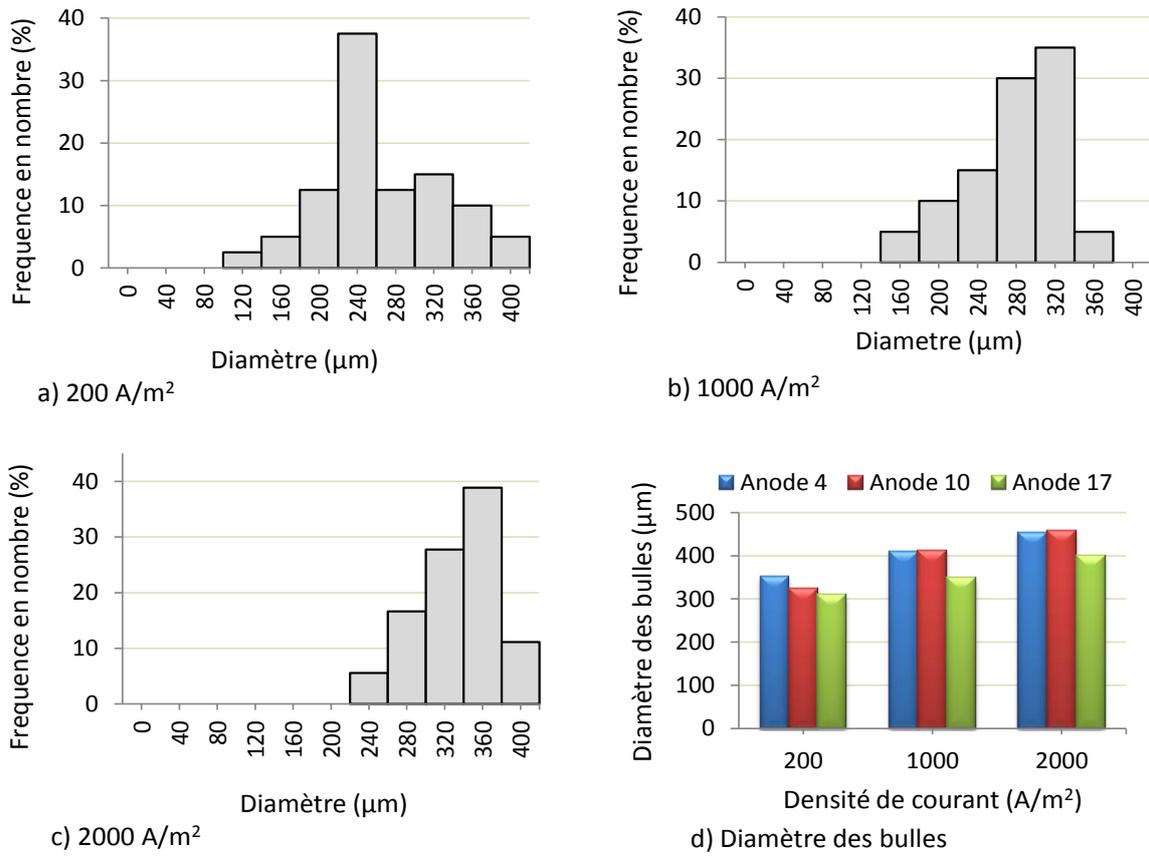


FIGURE 4.14 – a), b), c) Distribution de taille de bulles et (d) diamètre moyen des bulles dans le gap supérieur de la cellule.

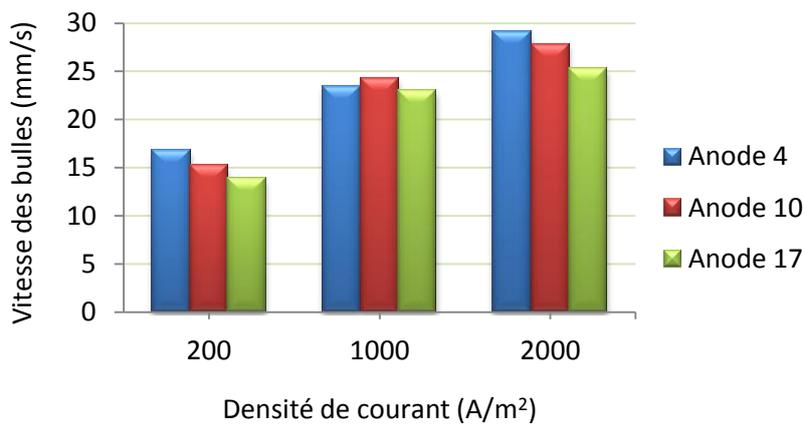


FIGURE 4.15 – Vitesse des bulles dans la partie supérieure de la cellule.

On peut observer également en haut de la cellule que le liquide circule vers le bas sous l'effet de la gravité. Avec le désengagement des bulles, le liquide est perturbé par l'ascension des bulles avec, d'un côté le panache de bulles qui sort de l'espace inter-ailettes, et de l'autre côté, l'accumulation et le désengagement des bulles sur la paroi supérieure de la cellule. Ceci se traduit par la formation de petits vortex au-dessus de chaque paire d'ailettes.

**Taux de vide** Le taux de vide en haut de la cellule a également été mesuré pour différentes densités de courant et à différentes positions longitudinales dans le gap supérieur de la cellule. Les résultats de la figure 4.16 montrent que le taux de vide augmente avec la densité de courant à cause de l'augmentation du débit d'oxygène mais il est relativement indépendant de la position longitudinale choisie, ce qui confirme l'indépendance des deux autres paramètres (taille moyenne et vitesse des bulles) avec la position longitudinale. Ce résultat implique qu'il n'y a pas d'accumulation de bulles le long de l'espace supérieur, même à forte densité de courant. La détermination du champ de vitesse de liquide dans cette zone nous aurait permis de mieux interpréter ces résultats en prenant en compte le sens d'écoulement de la phase liquide.

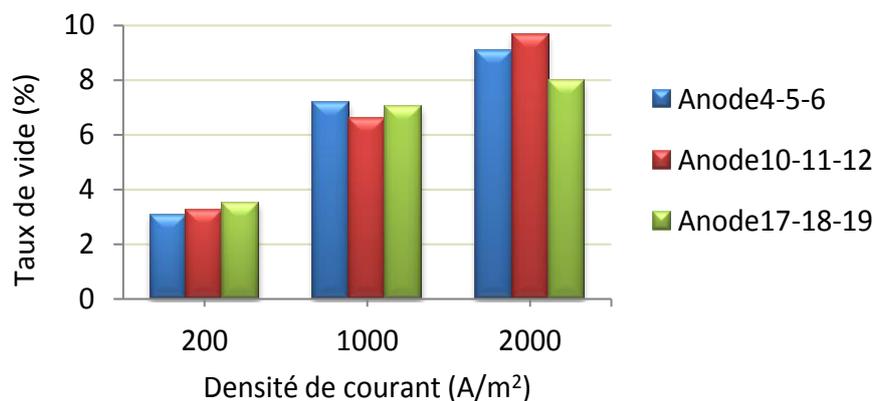


FIGURE 4.16 – Taux de vide selon la position longitudinale dans le gap supérieur de la cellule et la densité de courant.

#### 4.2.2.2.1.3 Comportement des bulles dans la partie inférieure des ailettes anodes

Dans le gap anode-cathode, à proximité de la surface du bas de l'anode parallèle à la cathode, les bulles électrogénérées progressent à contre-courant par rapport à l'écoulement de l'électrolyte dans le gap anode-cathode, la vitesse du liquide étant très faible près des anodes (cf. § 2.1.2 et figure 4.5).

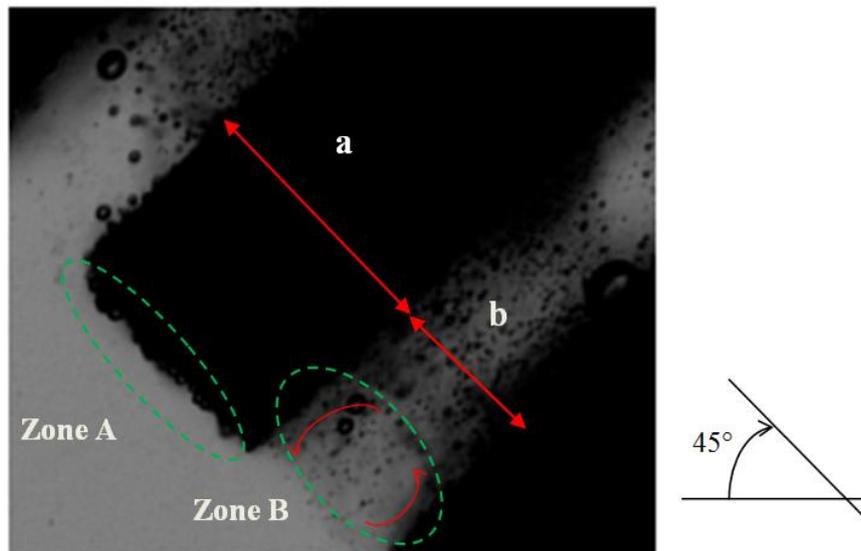


FIGURE 4.17 – Formation du train de bulles au voisinage de l'anode dans la partie inférieure de la cellule.

Par ailleurs, on observe, dans cette partie basse de l'anode (zone A de la figure 4.17), la formation d'un train de bulles, impliquant ainsi, du fait de l'augmentation du taux de vide dans cette zone, une augmentation directe de la chute ohmique. Les valeurs du diamètre moyen des bulles dans cette zone ainsi que celles de la vitesse moyenne des bulles obtenues expérimentalement en se basant sur les vitesses des différentes classes de bulles sont reportées sur la figure 4.18 pour différentes densités de courant. Dans cette zone, compte tenu de l'inclinaison de la surface inférieure de l'anode et de la direction opposée de la vitesse du liquide qui reste toutefois négligeable à proximité de la paroi, les bulles grossissent puis se détachent, mais leur désengagement n'est pas aisé du fait de l'effet stérique des bulles d'une part et de l'inclinaison de la paroi inférieure de l'anode d'autre part. La figure 4.18 montre que le diamètre moyen des bulles augmente avec la densité de courant, ce qui est dû à l'augmentation de la surconcentration en oxygène dissous avec la densité de courant. Cette augmentation devient toutefois négligeable pour des densités de courant importantes probablement à cause de l'obtention rapide de la taille limite de détachement des bulles. La vitesse des bulles correspondant augmente logiquement avec la densité de courant mais elle est très faible, ce qui était prévisible du fait du désengagement gêné des bulles précisé ci-dessus concernant notamment la géométrie de la partie inférieure de l'ailette. Pour mettre en évidence l'effet de cette géométrie sur le désengagement des bulles, les

vitesses de bulles considérées comme étant rigide compte tenu de leur taille et obtenues expérimentalement sont comparées à celles estimées, en se basant sur le diamètre moyen, à partir de la relation de Turton et Clark (cette dernière n'étant valable qu'en milieu infini et ne prenant pas en compte l'effet stérique des bulles donnera un ordre de grandeur des vitesses de bulles dans le cas favorable). On constate en effet que les vitesses expérimentales obtenues avec cette géométrie d'anode sont nettement plus faibles. La figure 4.17 montre par ailleurs la formation d'un vortex en bas de l'espace inter-aillettes (zone B sur la figure 4.17) ce qui empêche davantage le désengagement des bulles dans cet espace et augmente également la chute ohmique.

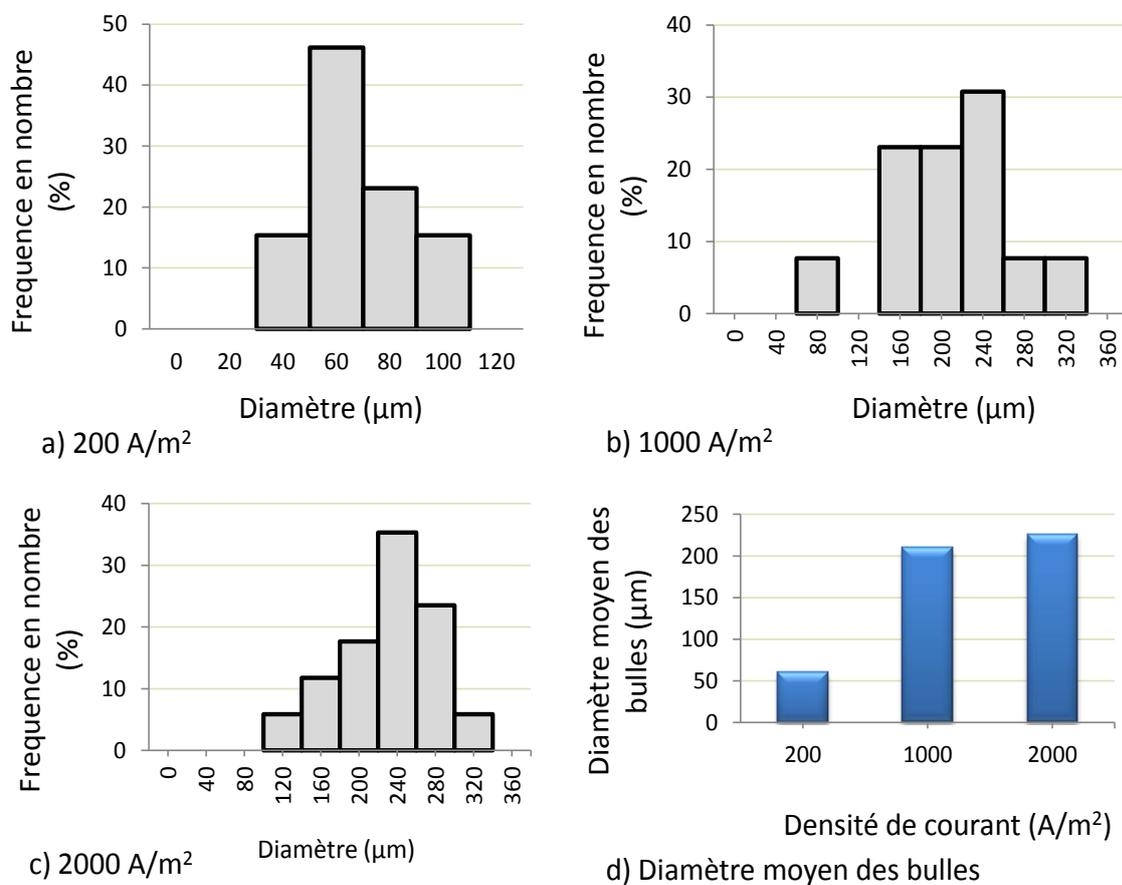


FIGURE 4.18 – Diamètre moyen des bulles en bas de l'anode ( $\mu m$ ).

Les valeurs du taux de vide mesuré dans une fenêtre carrée de 3 mm de côté en trois positions longitudinales différentes de la cellule (4<sup>ème</sup>, 10<sup>ème</sup> et 17<sup>ème</sup> ailette) et pour différentes densités de courant sont reportées sur la figure 4.20. Cette figure montre que le taux de vide augmente avec la densité de courant appliquée à la cellule mais semble indépendant de la position longitudinale

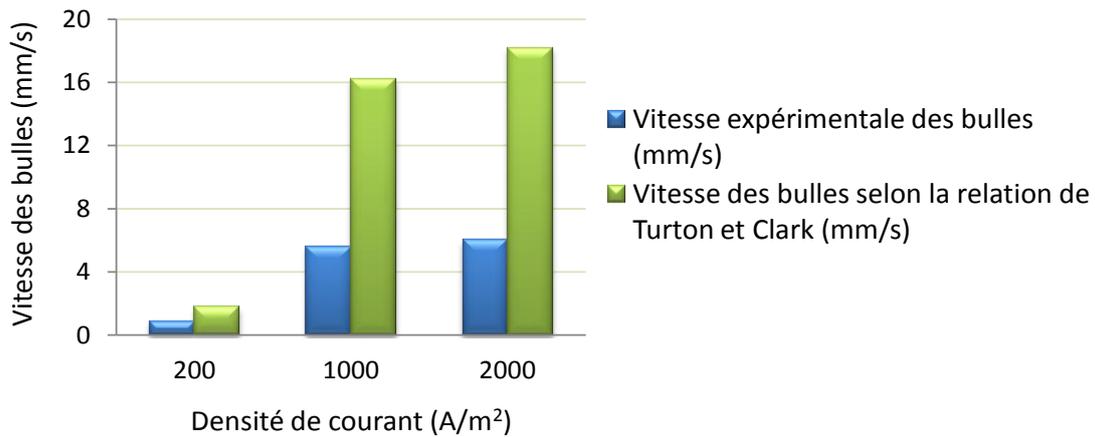


FIGURE 4.19 – Comparaison entre la vitesse des bulles mesurée expérimentalement en bas de l'anode (zone A) et la vitesse déterminée par la relation de Turton et Clark en se basant sur le diamètre moyen.

de l'ailette de l'anode. Ceci est certainement lié :

- à l'uniformité de la distribution de la densité de courant entre l'entrée du liquide dans la cellule et sa sortie de cette dernière,
- au profil de vitesse qui est établi dans tout l'espace séparant l'anode de la cathode,
- au comportement similaire des bulles proches des ailettes de l'anode de la cellule,
- à l'absence d'accumulation de gaz dans la cellule dans toute la cellule.

Les essais réalisés montrent qu'une faible quantité de bulles s'échappe vers le gap anode-cathode et est entraînée par le liquide vers la sortie de la cellule (annexe 3.3). La remontée des bulles est rarement observée dans ces conditions à cause de l'importance de la vitesse du liquide par rapport à la vitesse ascensionnelle des bulles.

Compte tenu des résultats précédents et, dans le but de réduire l'effet freinant de la surface plane en bas de l'ailette anode, on peut imaginer quelques configurations et géométries possibles d'anodes, telles que celles illustrées sur la figure 4.20, permettant d'améliorer le désengagement des bulles d'oxygène. On peut ainsi envisager :

- l'utilisation de tubes cylindriques (f à h) avec un pas carré ou triangulaire permettant d'éviter l'accumulation des bulles de gaz et d'améliorer leur vitesse de désengagement. Ces tubes peuvent être orientés soit dans la direction orthogonale au sens de l'écoulement (f et g), soit dans le même sens que l'écoulement d'électrolyte (h).

- un couplage entre les deux configurations (plaque plane et tube); dans ce cas, la partie

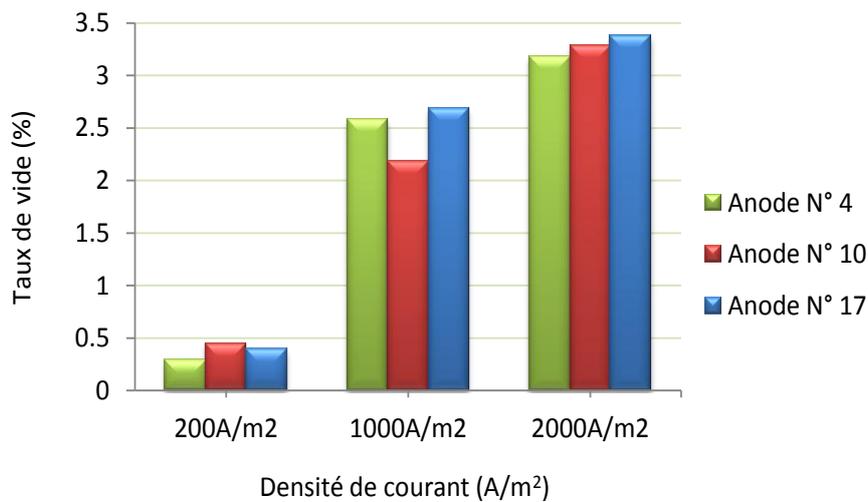


FIGURE 4.20 – Taux de vide en bas des ailettes anodes (4<sup>ème</sup>, 10<sup>ème</sup> et 17<sup>ème</sup> ailette ; dans une fenêtre de 3 mm).

inférieure de l'anode possède une forme arrondie (d), la partie supérieure de l'anode étant plane.

- une ailette anode taillée en V (b) : le désengagement des bulles à droite de l'ailette est moins favorable que celui obtenu à gauche du fait de la similitude de cette dernière configuration avec celle de la cellule étudiée ci-dessus et de l'écoulement forcé et opposé descendant de la solution électrolytique. Nous nous sommes orientés vers l'étude expérimentale du cas le plus défavorable de la configuration (b) en prenant des ailettes biseautées de la configuration (c) qui sera présentée ultérieurement (§2.2.2.2).

Le métal déployé (figure 1.4) n'a pas été considéré dans la figure 4.20, car il risque de présenter une forte non-uniformité de la distribution de la densité de courant comme déjà discuté dans la partie précédente (CH 1). Des simulations ont été réalisées en écoulement monophasique pour certaines configurations (f et g dans la figure 4.20). La configuration en tubes cylindriques des anodes n'a pas été retenue, car les résultats de modélisation monophasique de l'écoulement ont montré que le liquide passait au-dessus des tubes et redescendait à travers l'espace inter-ailettes, ce qui laissait supposer l'entraînement des bulles d'oxygène vers le gap anode-cathode en écoulement diphasique.

### Remarque

Sachant que l'uniformité de la distribution de la densité de courant à la cathode est un critère crucial pour le rendement du procédé, il est important de vérifier l'uniformité de la distribution

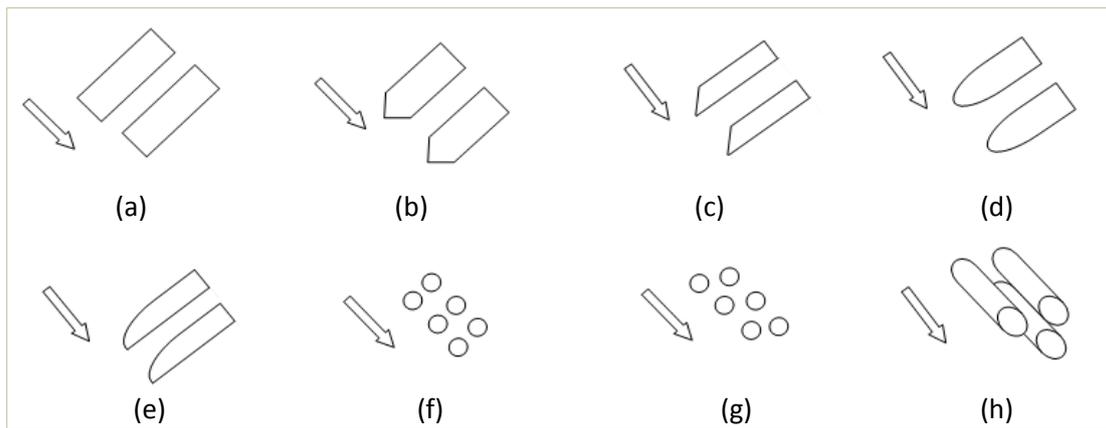


FIGURE 4.21 – Configurations et géométries possibles de l'ailette anode.

de la densité de courant à la cathode parmi les configurations de la figure 4.20 sélectionnées et jugées favorables pour le désengagement des bulles d'oxygène.

**4.2.2.2.2 Cas d'une section d'ailette biseautée** Afin d'améliorer le désengagement des bulles en bas de l'anode, on a étudié expérimentalement l'effet d'une anode biseautée en bas comme le montre la figure 4.22. Les critères concernant ce choix ont été justifiés précédemment (§2.2.1). Le but de cette modification serait d'améliorer la vitesse de désengagement des bulles et d'éliminer le train de bulles, et par conséquent de réduire l'effet du taux de vide sur la conductivité électrique. Par ailleurs, cette nouvelle anode facilite en principe le détachement des bulles du fait de l'augmentation de la force de flottabilité comme le montre la figure 4.23.

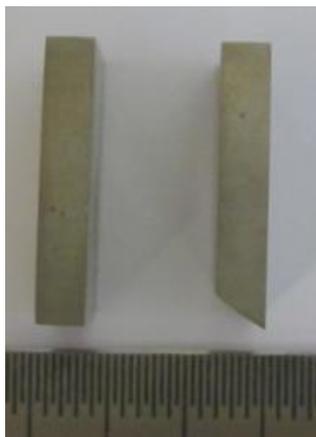


FIGURE 4.22 – Comparaison entre les deux anodes (ailette et ailette biseautée en bas).

En effet, comme le montre la figure 4.24, la vitesse des bulles électrogénérées est relativement améliorée par rapport à celle obtenue avec une surface d'anode plane ; elle passe de  $5.59 \text{ mm.s}^{-1}$  à  $10.9 \text{ mm.s}^{-1}$ . Ainsi, avec la configuration biseautée, le désengorgement des bulles est amélioré, l'effet stérique étant réduit.

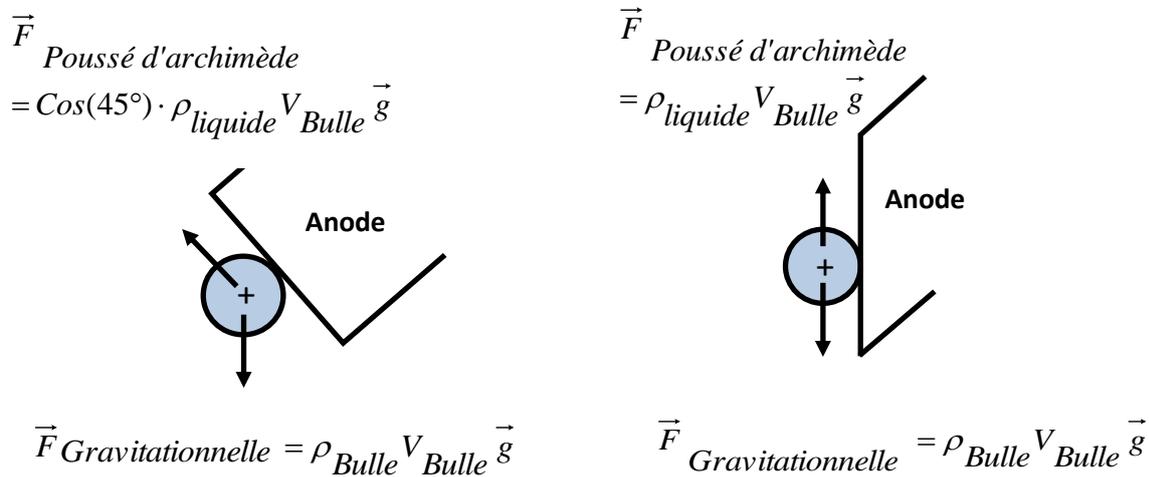


FIGURE 4.23 – Schéma des principales forces appliquées sur la bulle lors son détachement de l'anode dans le cas d'une ailette anode a) rectangulaire, b) biseautée.

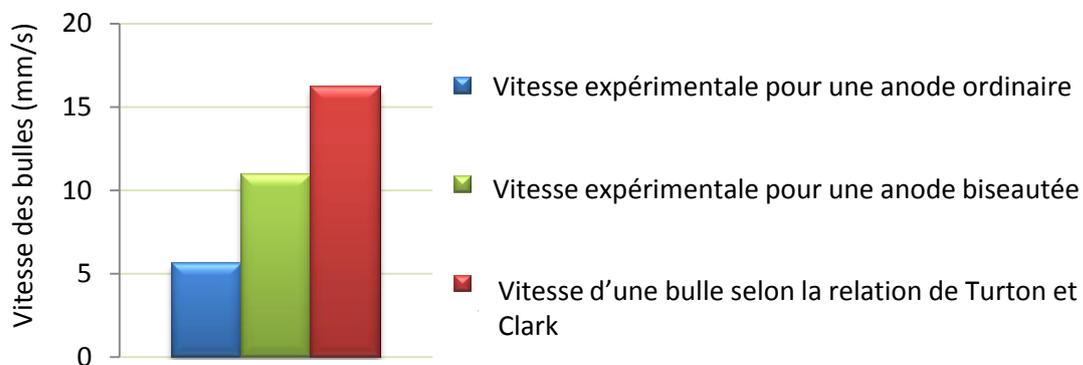


FIGURE 4.24 – Comparaison entre la vitesse des bulles dans différentes configurations et la vitesse calculée à partir de la relation de Turton et Clark.

### Distribution de la densité de courant à la cathode et à l'anode

Le but de ce paragraphe est d'étudier numériquement l'uniformité de la distribution de la densité de courant à la cathode et à l'anode dans le cas d'une ailette biseautée pour la cellule de

laboratoire et la cellule pilote ULCOWIN2. La densité de courant à la cathode reste parfaitement uniforme pour un gap anode-cathode de 15 mm. À l'anode, la densité de courant diminue le long de l'anode comme dans le cas des ailettes anodes de section inférieure rectangulaires (figure 4.25). La différence entre les allures correspondant aux deux distributions est due principalement à la cinétique de la réaction électrochimique à l'anode, cette dernière étant relativement plus rapide à haute température ( $\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (donc, moins uniforme).

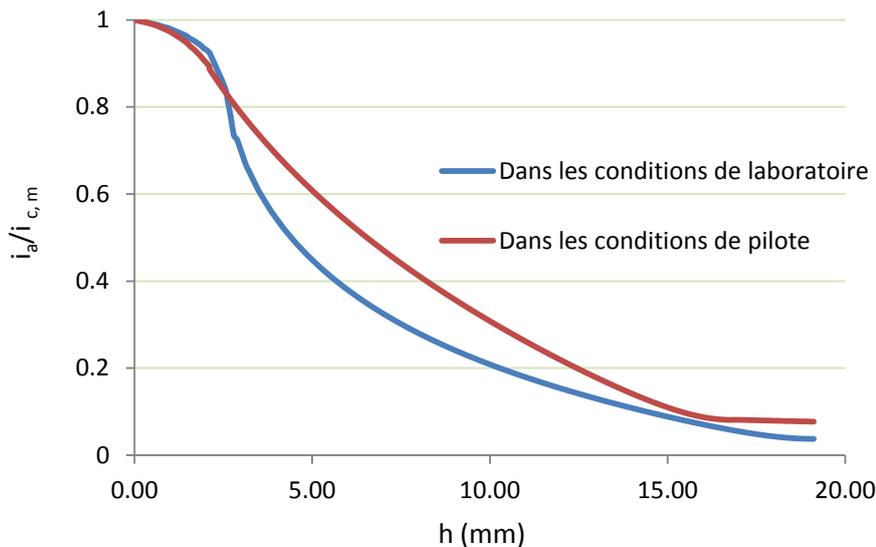


FIGURE 4.25 – Modélisation de la distribution de la densité de courant à l'anode de la cellule de laboratoire munie d'une anode biseautée.

### 4.2.3 Modélisation monophasique de l'écoulement dans la cellule de laboratoire

Cette partie concerne la modélisation monophasique de l'écoulement dans la cellule. La figure 4.26 présente la géométrie de la cellule utilisée. L'écoulement est considéré laminaire et en régime permanent. Les propriétés physiques de l'électrolyte sont les même que celles de l'eau.

#### 4.2.3.1 Conditions aux limites :

Pour la modélisation, les conditions aux limites suivantes ont été considérées :

- À l'entrée : la vitesse du liquide à l'entrée est fixée égale à  $90\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- À la sortie haute de la cellule : on a vu expérimentalement que l'introduction de l'électrolyte à une vitesse égale à  $90\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  permettait un remplissage total de la cellule et également

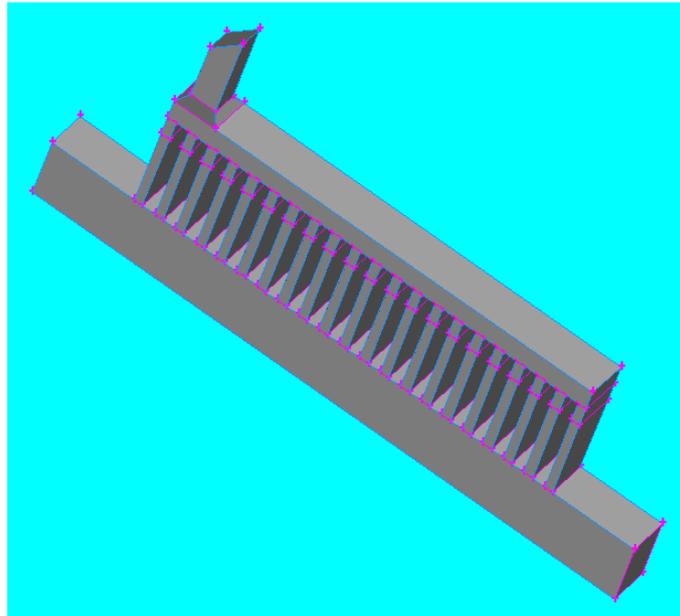


FIGURE 4.26 – Géométrie utilisée pour modéliser l'écoulement du liquide dans la cellule.

l'obtention d'une surface libre du liquide en haut de la cellule. Sous Fluent, la condition limite "Pressure outlet" a été choisie à cet endroit. La pression à cette condition a été ajustée afin d'empêcher la sortie du liquide.

- À la sortie basse de la cellule : on a fixé la condition "Pressure outlet" pour représenter cette sortie.

#### 4.2.3.2 Résultats

Les figures 4.27.a et 4.27.b présentent le champ de vitesse de la phase liquide dans la cellule (pour deux gammes de vitesse différentes). On constate que la vitesse du liquide est très faible entre les ailettes anodes. Dans les premiers espaces inter-ailettes, le liquide se dirige vers le haut de la cellule avec une vitesse moyenne de l'ordre de  $6-10 \text{ mm.s}^{-1}$ . Dans la partie centrale de la cellule, le liquide est quasiment stagnant entre les ailettes anodes. À la sortie, le liquide se dirige de haut en bas de la cellule, vers la sortie basse. La figure 4.28 montre la formation des vortex à l'entrée des espaces inter-ailettes. Ces observations permettent de valider la modélisation monophasique de l'écoulement dans la cellule avec les résultats expérimentaux trouvés avant (§ 2.1).

Une modélisation diphasique a de même été tentée sur cette cellule. Chaque espace inter-ailettes a été divisé en 20 mailles (selon l'espace inter-ailettes de 2 mm). Cependant, les calculs

sont très coûteux en termes de temps et ne convergent malheureusement pas. Ceci est probablement dû à la multitude des pointes formées par les ailettes anodes.

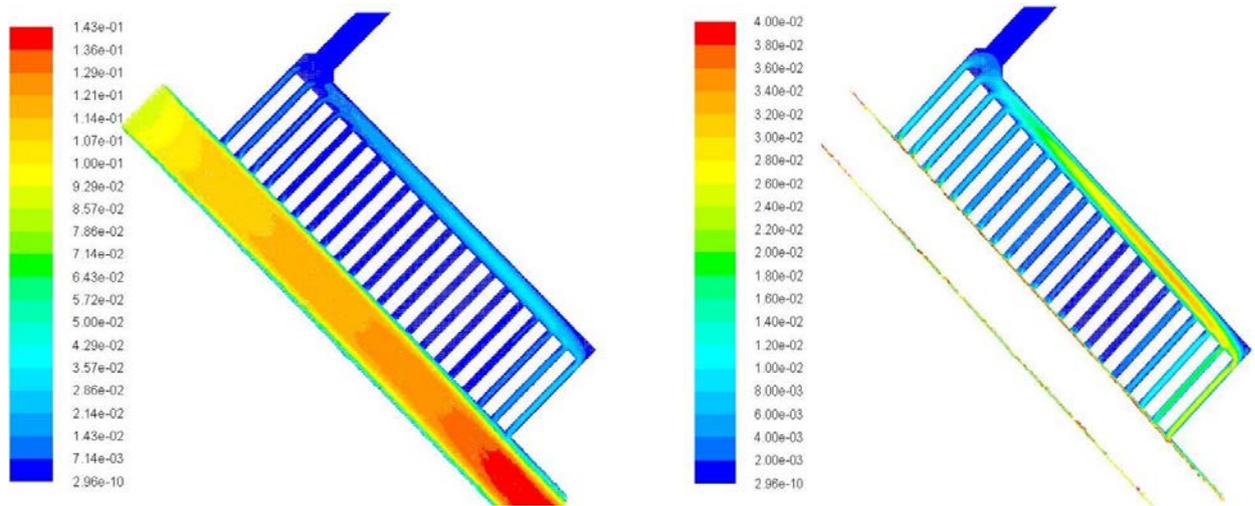


FIGURE 4.27 – Champ de vitesse dans la cellule, a) dans toute la cellule, b) en haut de la cellule et dans les espaces inter-ailettes.

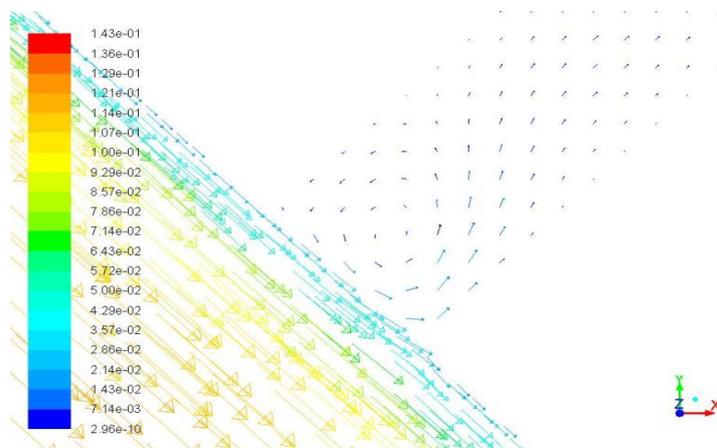


FIGURE 4.28 – Formation des vortex à l'entrée des espaces inter-ailettes.

### 4.3 Modélisation monophasique de l'écoulement dans la cellule ULCOWIN2

Cette partie est consacrée à la modélisation de l'écoulement monophasique dans la cellule ULCOWIN2. On s'intéressera dans un premier temps au cas d'anodes de section rectangulaire

puis au cas des anodes d'une autre géométrie afin de prévoir le comportement de la phase liquide dans la cellule et de déterminer la géométrie permettant d'obtenir les meilleures conditions de la circulation du liquide dans la cellule en écoulement monophasique. Le but de ces dernières modélisations est de diminuer la vitesse du liquide dans certaines zones afin d'assurer un meilleur désengagement des bulles d'oxygène. D'autre part, ces modélisations permettront de vérifier l'uniformité de l'écoulement entre les deux électrodes. La perte de charge dans la cellule sera également étudiée pour une meilleure répartition des pressions dans la cellule.

### 4.3.1 Hypothèses et conditions aux limites

Une série d'hypothèses a été considérée dans toutes les modélisations reportées ici. Ces hypothèses concernent l'écoulement, les conditions aux limites, la phase liquide et la géométrie elle-même. Les réactions à la cathode et à l'anode ont été négligées dans cette partie.

a) Sur la cellule : La cellule présente une symétrie qui permet de travailler en 2D, elle sera découpée par un plan vertical en deux parties symétriques. Compte tenu de la faible distance entre deux anodes (de l'ordre de quelques millimètres), la modélisation en 3D est très difficile du fait d'une capacité limitée de notre processeur et du nombre élevé de mailles à utiliser dans ce cas.

b) Sur le liquide : La densité et la viscosité de la solution sont respectivement égales à  $1500 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $2.7 \text{ mPa.s}$ .

c) Sur l'écoulement : L'écoulement est considéré laminaire et en régime permanent.

d) Conditions aux limites :

#### **Condition limite à l'entrée de la cellule :**

La vitesse de liquide dans la cellule (dans l'espace principal compris entre la cathode et l'ensemble des anodes) est de  $150 \text{ mm.s}^{-1}$  en considérant un espacement cathode-anodes de 15 mm. Pour atteindre une telle vitesse de liquide dans la cellule en écoulement établi dès l'entrée de la cellule, une canalisation de 10 cm de diamètre est ajoutée en amont pour toutes les modélisations. Une vitesse de liquide de  $180 \text{ mm.s}^{-1}$ , ajustée pour avoir  $150 \text{ mm.s}^{-1}$  dans l'espace principal, est considérée dans cette canalisation (figure 4.29).

- **Condition limite de sortie du gaz (en tête de cellule)** Plusieurs hypothèses ont été testées pour la sortie du gaz en tête de cellule sous ANSYS Fluent pour prévoir le comportement du liquide en haut de la cellule. Les expériences réalisées au centre de recherche d'ArcelorMittal en écoulement monophasique de liquide dans la cellule ont montré l'absence de sortie du

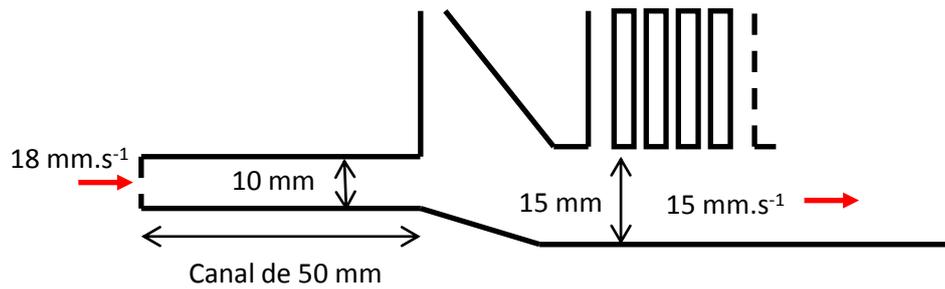


FIGURE 4.29 – Schéma de l'entrée de la cellule pilote.

liquide en tête de cellule, les essais effectués en écoulement triphasique ayant permis d'enregistrer un débit de liquide négligeable (goutte à goutte) à cet endroit, ce 'goutte à goutte' étant principalement dû à l'entraînement du liquide par les bulles de gaz s'échappant à cet endroit.

Ainsi, pour cette condition limite en tête de cellule, l'hypothèse qui consiste à fixer une pression de l'ordre de 40 Pa pour éviter la sortie du liquide par le haut de la cellule a été considérée.

- **Condition limite à la sortie basse du liquide** Dans la partie inférieure de la cellule, la pression atmosphérique a été imposée comme condition de sortie. L'utilisation de la condition OUTFLOW donne exactement les mêmes résultats. La croissance du fer à la cathode n'est pas prise en compte.

- **Le maillage** : Le maillage choisi est triangulaire avec une arête de 1 millimètre en raison de l'espace inter-ailettes. Le maillage quadratique a également été testé, cependant aucune différence n'a été observée au niveau des résultats obtenus avec les deux types de maillage. Le schéma de la figure 4.23 récapitule les conditions aux limites utilisées dans les modélisations.

### 4.3.2 Champ de vitesse et de pression dans la cellule actuelle

Les figures 4.31 et 4.32 présentent les champs de vitesse et de pression statique dans la cellule pilote. La pression diminue logiquement le long de la cellule. Globalement, on peut remarquer l'existence de trois zones différentes de champ de vitesse.

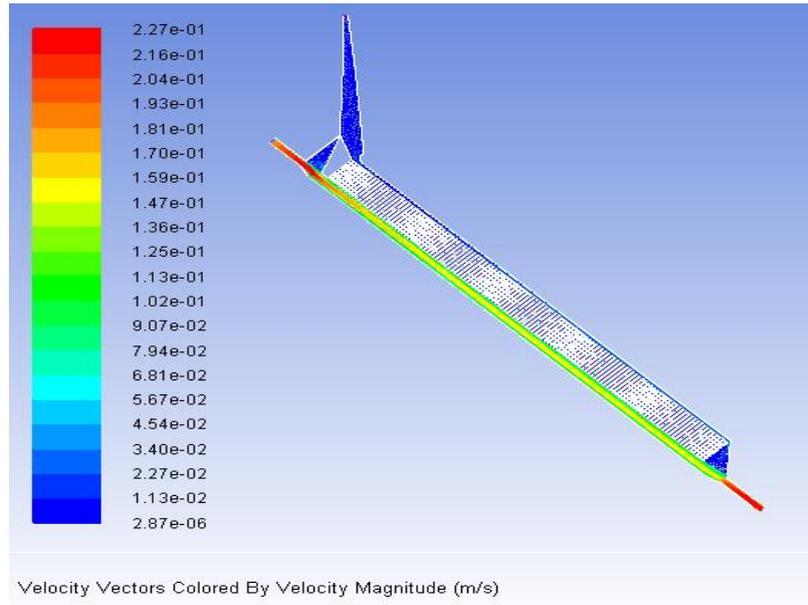


FIGURE 4.30 – Champ de vitesse dans la cellule pilote.

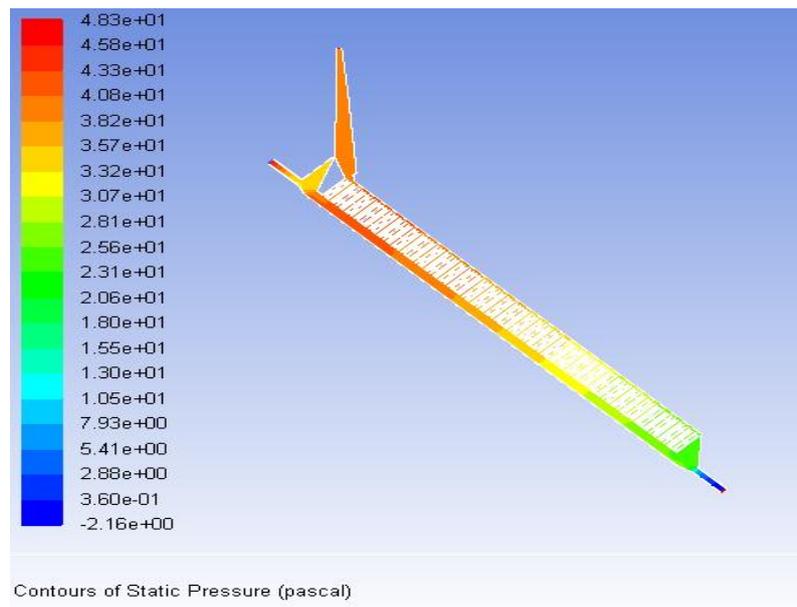


FIGURE 4.31 – Champs de pression statique dans la cellule pilote.

### Zone 1 : l'entrée de la cellule (figure 4.32)

En bas de la cellule, dans l'espace compris entre la cathode et les anodes, on remarque que le champ de vitesse est perturbé du fait du changement de section lié à une ouverture placée en amont des anodes afin de permettre en principe le désengagement des bulles qui

pourraient être entraînées dans le circuit externe en fonctionnement triphasique. Dans cette zone, les modélisations mettent en évidence la formation d'un vortex (figure 4.32). Entre les dix premières anodes, l'écoulement du liquide est ascendant avec une vitesse de l'ordre de  $10 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Au-dessus de ces 10 premières anodes, le liquide monte vers la sortie haute de la cellule avec une vitesse de  $20 \text{ mm.s}^{-1}$  dans l'espace supérieur couvercle-anodes, correspondant à un nombre de Reynolds de 53 (basé sur le diamètre hydraulique).

L'écoulement est établi dans l'espace principal à partir de la 8ème anode (38.4mm de la première anode).

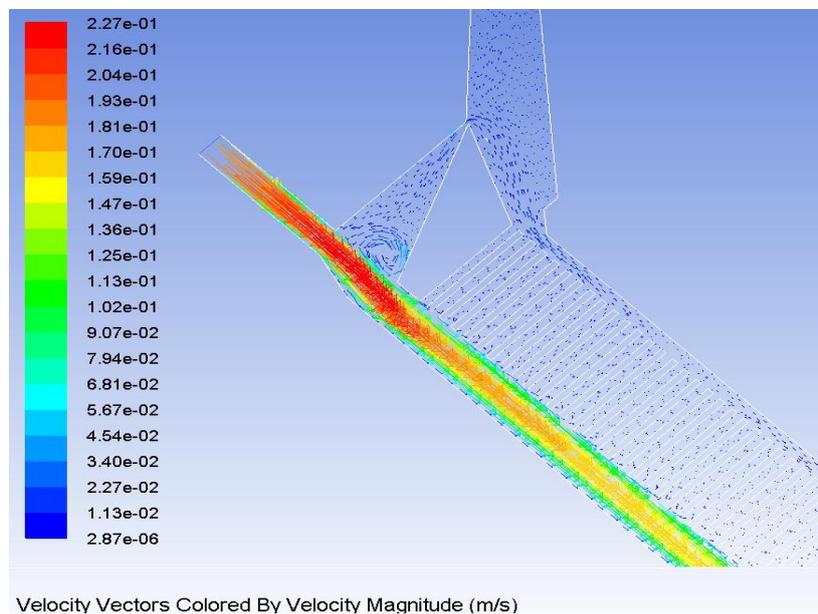


FIGURE 4.32 – Champs de vitesse a l'entrée de la cellule.

### **Zone 2 : Milieu de la cellule**

Cette partie commence après les 10 premières anodes, où le liquide devient quasi-stagnant entre les anodes. L'écoulement du liquide au-dessus des anodes, dans le gap supérieur, est dirigé vers la sortie basse de la cellule avec une vitesse de l'ordre  $23 \text{ mm.s}^{-1}$  et un nombre de Reynolds de l'ordre de 60. Dans l'espace principal anode-cathode, le profil de vitesse de la phase liquide conserve sa forme parabolique (figures 4.33 et 4.34), malgré les perturbations dues à l'existence des espaces inter-ailettes. La vitesse moyenne de l'écoulement est de  $150 \text{ mm.s}^{-1}$  avec un nombre de Reynolds de l'ordre de 1071.

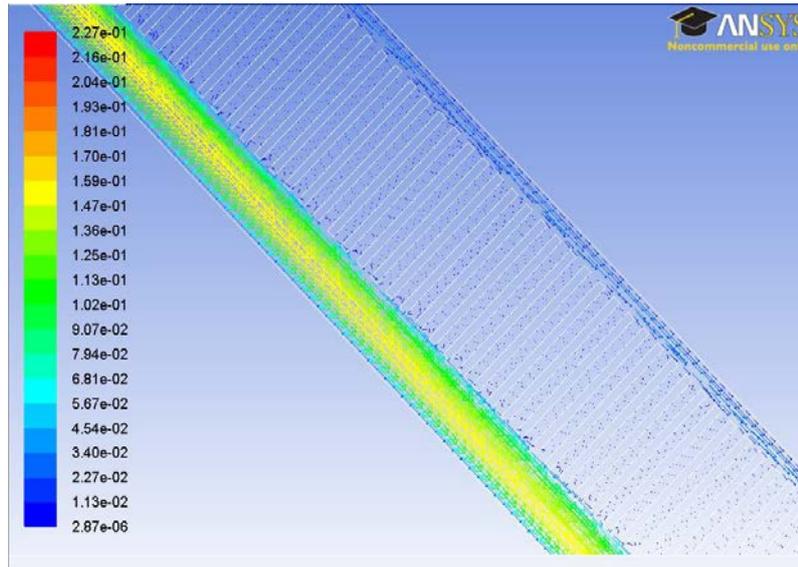


FIGURE 4.33 – Champ de vitesse au milieu de la cellule.

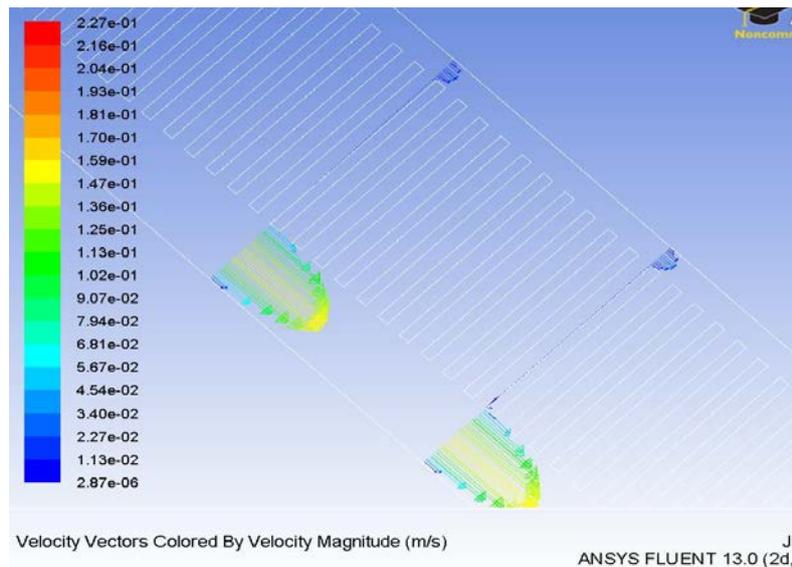


FIGURE 4.34 – Forme parabolique du champ de vitesse.

**Zone 3 : sortie basse de la cellule (figure 4.35).** Avant la sortie de la cellule, il y a une zone sans anodes. Cette zone a en principe pour but de désengager, en fonctionnement triphasique, les bulles d'oxygène qui peuvent être entraînées par le liquide dans l'espace principal situé entre la cathode et les anodes. Par ailleurs, une partie du liquide provenant de la partie supérieure de la cellule avec une vitesse de l'ordre de  $22 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  alimente cette zone vers le bas.

Un vortex dû au brusque changement de section se forme dans cette zone élargie.

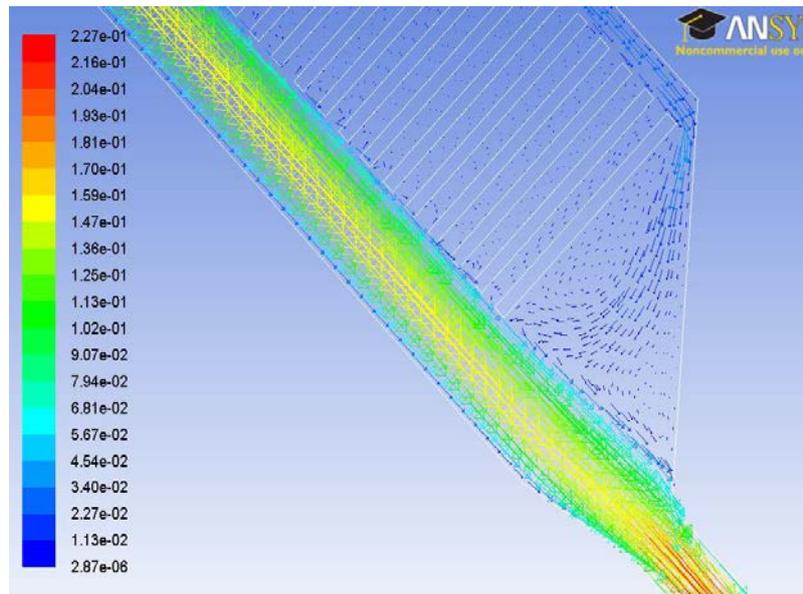


FIGURE 4.35 – Champ de vitesse à la sortie de la cellule.

- En bas des anodes

La forme en ailette des anodes permet la formation de vortex à l'entrée de chaque espace inter-ailettes. La vitesse maximale de recirculation de liquide dans cette zone est de  $11.2 \text{ mm.s}^{-1}$  (figure 4.36).

- Sortie haute de la cellule :

A cette extrémité, la condition limite est optimisée de façon à obtenir un débit de liquide sortant très faible en tête de cellule. La pression est fixée à 40 Pa pour éviter le débordement du liquide. Le débit de liquide sortant représente 1% du débit de sortie en bas de la cellule (figure 4.37).

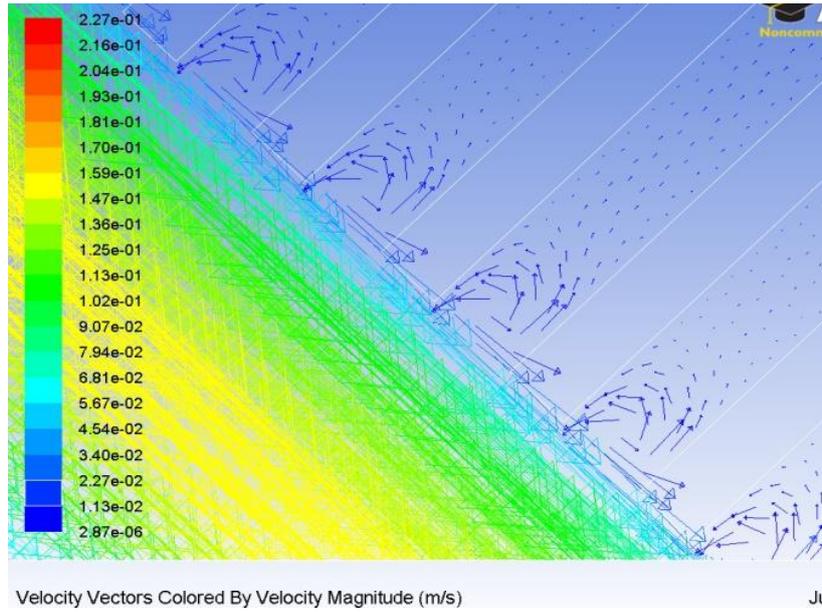


FIGURE 4.36 – Formation de petits vortex en bas des anodes.

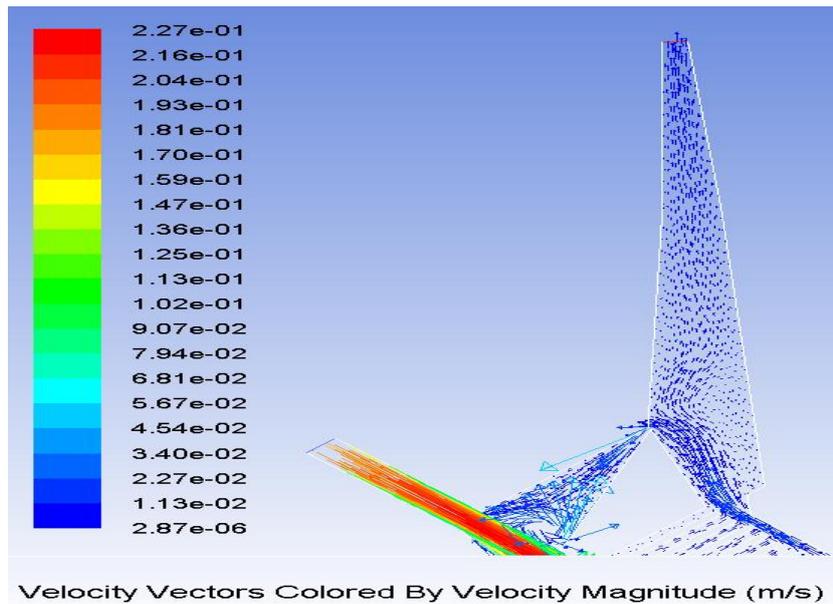


FIGURE 4.37 – Champ de vitesse à la sortie haute de la cellule.

### 4.3.3 Estimation de la perte de charge dans la cellule pilote en monophasique

La perte de charge est calculée entre l'entrée et la sortie basse de la cellule. Elle représente la perte de charge maximale dans la cellule. La perte de charge obtenue par modélisation ente

ces deux points est de l'ordre de 40 Pa. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle mesurée par Lavelaine De Maubeuge sur la cellule ArcelorMittal). La figure 4.38 montre le profil de pression statique simulé dans la cellule. Les deux perturbations à l'entrée et à la sortie de la cellule sont dues à l'existence des deux zones de désengagement de bulles supposées amont et aval. Dans la zone intermédiaire comprise entre ces deux zones, la perte de charge est quasi linéaire le long de la cellule. Pour le calcul de cette perte de charge, l'effet des singularités des anodes est négligé en assimilant l'ensemble des anodes à une plaque plane. Ainsi, la perte de charge est calculée en considérant l'écoulement entre deux plaques (cathode et anodes) planes. Le profil de pression montre une évolution quasiment linéaire de la perte de charge dans la cellule.

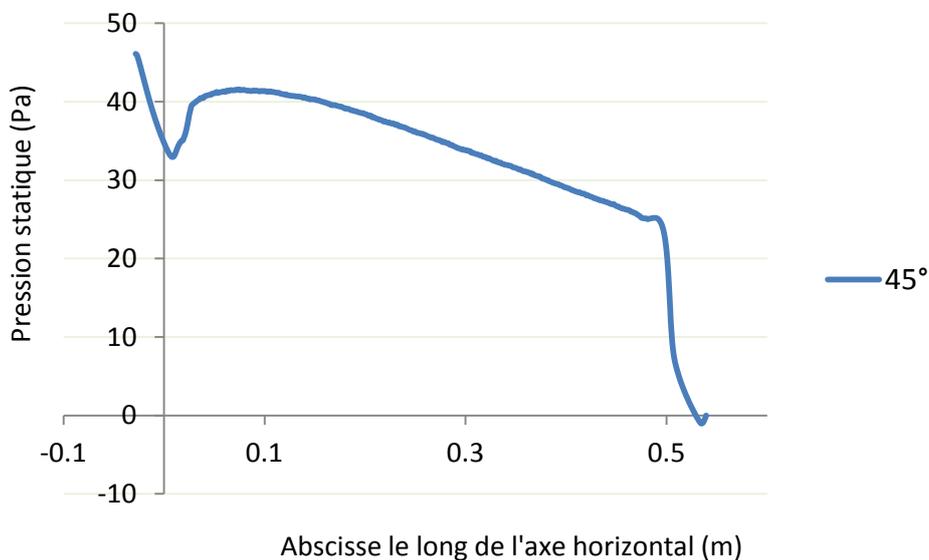


FIGURE 4.38 – Perte de charge dans la cellule pilote.

#### 4.3.4 Modifications apportées sur la cellule pilote

Des modélisations à l'aide du code de calcul de Mécanique des Fluides Numérique ANSYS Fluent ont été réalisées sur la cellule précédente en modifiant sa géométrie. Ainsi, les effets de l'inclinaison, de l'espace inter-ailettes, de l'espace au-dessus des anodes et de la hauteur de l'anode ont été simulés en écoulement monophasique de liquide.

#### 4.3.4.1 Effet de l'inclinaison de la cellule

L'effet de l'inclinaison de la cellule a été étudié sur le champ de vitesse et sur la perte de charge. Trois inclinaisons sont ainsi comparées :  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  et  $45^\circ$ . On notera que la cellule disponible dans le centre de recherches d'ArcelorMittal est inclinée à  $45^\circ$ .

##### Effet sur le champ de vitesse

Le champ de vitesse ainsi que la vitesse moyenne de la phase liquide obtenus pour les trois inclinaisons étudiées sont quasiment les mêmes. L'effet de l'inclinaison est par conséquent négligeable sur le champ de vitesse en écoulement monophasique, ce qui est logique compte tenu de l'absence de bulles de gaz et par conséquent de l'effet du désengagement de ces bulles.

**Effet sur la perte de charge** L'effet de l'inclinaison de la cellule sur la perte de charge dans la cellule est reporté sur la figure 4.39 qui montre que le profil de pertes de charge est approximativement le même dans les trois configurations étudiées.

Remarque : il y a un étagement ici qui est lié à la projection de l'abscisse le long de la cathode sur un plan horizontal.

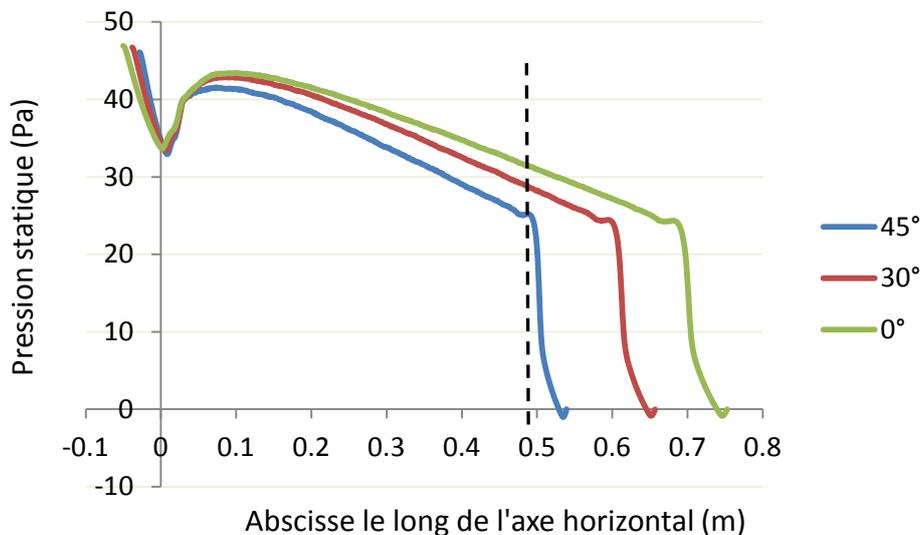


FIGURE 4.39 – Perte de charge dans la cellule pilote à différentes inclinaisons.

##### Effet de l'espace inter-ailettes

L'effet de la distance inter anodes sur l'écoulement a été étudié en considérant deux distances différentes :

- i) distance inter-ailettes  $e = 6 \text{ mm}$

ii) distance inter-ailettes  $e = 2$  mm.

Dans les deux cas, on obtient la même forme générale du champ de vitesse (avec les mêmes zones décrites précédemment) et de perte de charge  $\Delta P$  que dans la cellule actuelle. En revanche, certaines différences sont observées dans les cas suivants :

Cas  $e = 6$  mm :

La vitesse du liquide au-dessus des anodes n'est pas la même. Le liquide se dirige toujours vers le bas de la cellule avec une vitesse plus importante de l'ordre de  $31.5 \text{ mm.s}^{-1}$ .

- la vitesse du liquide entre les premières anodes augmente ; elle est de l'ordre de  $31 \text{ mm.s}^{-1}$ . Par conséquent la vitesse du liquide à la sortie haute de la cellule augmente et est de l'ordre de  $52 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Cas  $e = 2$  mm :

- le liquide est quasiment stagnant dans tous les espaces inter-ailettes du fait de l'augmentation de la perte de charge liée à la diminution de l'espace inter-ailettes.

#### **Effet de l'espace au-dessus de l'anode (gap supérieur).**

Dans la cellule pilote disponible dans le centre de recherche d'ArcelorMittal, l'espace compris entre le couvercle et le haut des anodes est de 5mm. Pour voir l'impact de cette distance sur la vitesse et la perte de charge dans la cellule, deux distances (10 et 15 mm) sont étudiées.

Dans les deux cas, les allures obtenues pour les champs de vitesse dans les différentes zones de la cellule et pour les pertes de charge sont les mêmes que celles de la cellule étudiée précédemment. La seule différence observée dans ces deux cas concerne la vitesse du liquide dans le gap supérieur de la cellule au-dessus des anodes. Elle est de l'ordre de  $60 \text{ mm.s}^{-1}$  correspondant à un nombre de Reynolds de l'ordre de 158 (pour 15 mm). Ainsi, le liquide qui s'écoule vers le bas dans la zone située en aval des anodes, juste avant la sortie de la cellule a une vitesse plus importante et on constate la formation de deux vortex dans cette zone.

#### **Effet de la longueur de la cellule**

La figure 4.39 montre que la perte de charge est majoritairement due à la perte de charge linéaire. Par conséquent, la longueur de la cellule a un impact direct sur la perte de charge comme le montre l'équation de Darcy-Weisbach

$$\Delta P = f_D \rho \frac{L}{D_h} \frac{V^2}{2}$$

Où

$\Delta P$  représente la perte de charge,  $f_D$  le coefficient de perte de charge de Darcy,  $L$  la lon-

gueur de la conduite,  $D_h$  le diamètre hydraulique,  $V$  la vitesse moyenne du fluide et  $\rho$  la masse volumique du fluide.

### Modification des deux zones d'entrée et de sortie

Compte tenu de l'importance des vitesses de liquide et du sens opposé de l'écoulement de la phase liquide par rapport à la phase bulles obtenues précédemment dans les deux zones réservées situées à l'entrée et la sortie de la cellule, nous proposons une modification de la géométrie de ces deux zones. Le but de ces deux modifications est d'éviter les vortex formés dans ces deux zones, et de réduire la vitesse du liquide descendant notamment dans la zone placée en amont de la sortie. La modification consiste à rajouter des plaques inertes ayant la forme d'ailettes à l'entrée et à la sortie comme le montre les figures 4.40 et 4.41, le but étant d'éviter la présence d'oxygène le long de ces anodes inertes.

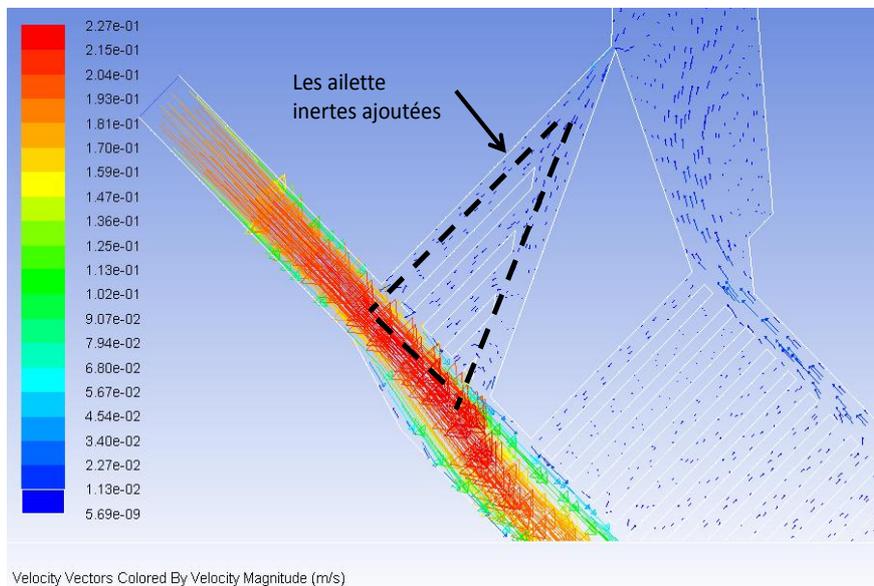


FIGURE 4.40 – Champs de vitesse à l'entrée modifiée.

Les figures 4.40 et 4.41 montrent la disparition des vortex dans les zones situées en amont et en aval de la cellule.

## 4.4 Conclusion

Le présent chapitre est globalement consacré à l'écoulement des phases ainsi qu'à l'effet de la géométrie sur cet écoulement en monophasique et en diphasique. L'étude hydrodynamique menée

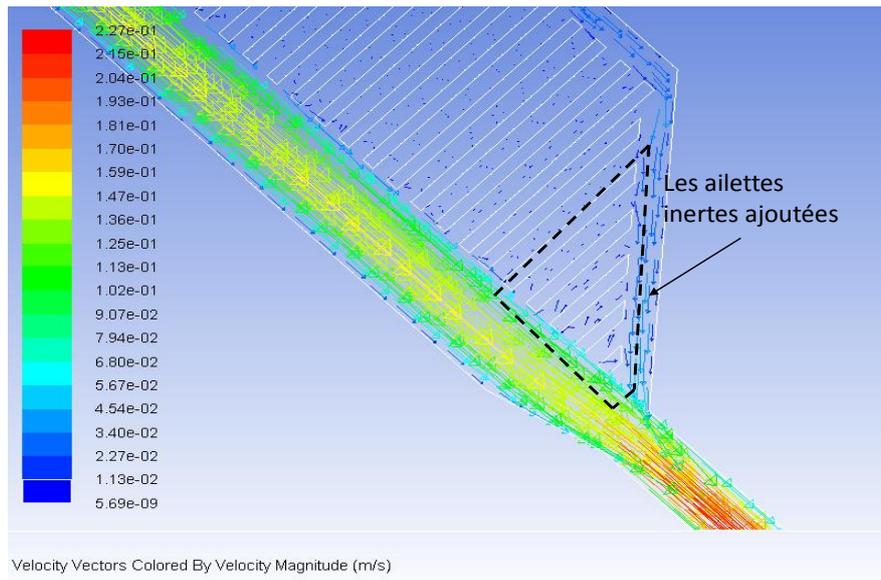


FIGURE 4.41 – Champs de vitesse à la sortie modifiée.

dans la cellule fonctionnant sous un écoulement forcé de liquide nous a permis de comprendre le comportement des bulles électrogénérées et de la phase liquide aux différents endroits de la cellule d'électrolyse de l'eau. Elle nous a également montré l'absence totale de coalescence des bulles dans toutes les zones de la cellule électrochimique. Par ailleurs, l'écoulement de la phase bulles dans le gap supérieur de la cellule s'effectue à contre courant par rapport à celui de la phase liquide. Une partie des bulles formées en bas des ailettes anodes peuvent être entraînées par le liquide dans le gap inférieur anode-cathode augmentant de ce fait la chute ohmique dans la cellule. Cette étude nous a également permis d'observer la formation d'un train de bulles au voisinage de la surface plane de l'anode parallèle à la cathode dans la partie inférieure de la cellule. Pour améliorer le désengagemet ainsi gêné des bulles, il serait préférable de réduire l'épaisseur de l'anode dans cette zone afin de réduire le temps de séjour des bulles dans cette zone de l'anode ou encore d'utiliser des anodes de forme incurvée en bas. La formation de vortex entre les anodes responsable en partie du mauvais désengagemet du gaz pourrait aussi être évitée en alimentant la cellule avec une faible vitesse d'entrée de la suspension.

L'effet de la géométrie sur l'écoulement de la phase liquide obtenu par modélisation monophasique de la cellule pilote doit être validé expérimentalement. En effet, cette étape est nécessaire pour modéliser la cellule en modifiant sa géométrie afin de déterminer une géométrie optimale de cellule. Dans ce travail, l'impact de certains paramètres géométriques sur la circulation du

liquide dans la cellule a été étudié numériquement en monophasique. Les résultats simulés dans la cellule en présence d'anodes de 20 mm de hauteur montrent que les allures des champs de vitesse et du profil de perte de charge demeurent inchangées par rapport à celles de la cellule pilote actuelle. L'ajout des plaques dans les zones de désengagement (à l'entrée et à la sortie) permet de d'éviter la formation des vortex dans ces deux zones, ce qui pourrait améliorer le désengagement des bulles de gaz.

# Conclusion et perspectives

Ce travail a été mené dans le but d'étudier le comportement des bulles électrogénérées d'oxygène dans une cellule électrochimique de réduction des particules d'hématites en fer. En effet la compréhension du phénomène de désengagement des bulles électrogénérées dans la cellule est fondamentale afin d'imaginer de nouvelles conceptions permettant la réduction de la consommation énergétique et d'optimiser la géométrie de la cellule. Ce travail est divisé en deux grandes parties. Dans la première partie, on a étudié la distribution de la densité de courant dans la cellule. Puis, un deuxième ensemble d'études a été entrepris pour mieux comprendre le comportement des bulles dans les différents endroits de la cellule.

L'anode de la cellule pilote Ulcowin2 est constituée d'une succession d'ailettes offrant l'opportunité aux bulles de s'échapper à travers l'espace formé entre chaque paire d'ailettes. La similitude de cet espace inter-ailettes dans la cellule pilote nous a permis de concevoir et de construire une cellule équipée d'électrodes segmentées avec un seul espace inter-ailettes fonctionnant sans écoulement forcé de liquide. Dans un premier temps, nous avons en effet voulu voir si le mouvement des bulles de gaz et la distribution de courant dans le gap étaient dépendants de la circulation forcée globale de la solution d'électrolyte. Les résultats expérimentaux montrent que le taux de vide augmente le long de l'anode et diminue avec la diminution de l'espace inter-ailettes, comme la géométrie de la cellule le laisserait présager. Contrairement à l'augmentation du taux de vide, la densité de courant diminue progressivement le long de l'anode, ce qui limite l'efficacité de l'ailette anode à environ 12-15 mm de hauteur. Une telle observation permettrait d'économiser environ 60% du nickel requis pour la construction des ailettes. Malheureusement, la hauteur de l'anode ne réduit pas d'une manière considérable la consommation énergétique. En effet, le facteur le plus influant sur la consommation énergétique dans la cellule est l'espace anode-cathode, en plus de la surtension à l'anode. Un modèle de calcul de la distribution de courant a été développé, puis validé par les résultats expérimentaux issus de la cellule de laboratoire. Le modèle avait pour but de prévoir la distribution de la densité de courant dans les conditions expérimentales de la cellule pilote. Le modèle prévoit un comportement similaire de la densité de courant dans la cellule pilote à celui dans la cellule expérimentale : la densité de courant diminue le long de l'anode et devient négligeable après une quinzaine de millimètres, ce qui a conduit à imaginer des ailettes plus courtes.

Le comportement hydrodynamique des bulles a été également étudié dans l'espace inter-ailettes. Dans nos conditions expérimentales, les bulles sont parfaitement sphériques avec un diamètre moyen inférieur à 200 micromètres. Par conséquent la vitesse des bulles ne dépasse pas

les  $20 \text{ mm.s}^{-1}$  dans les meilleures conditions. Les bulles atteignent leur vitesse terminale au bout de 15-20 mm de hauteur de l'anode. Les observations réalisées par caméra rapide ont montré que les bulles ne coalescent pas lors de leur désengagement. Cependant, les bulles peuvent grossir le long de l'anode par l'effet de transfert d'oxygène dissout dans l'électrolyte plus particulièrement dans la partie inférieure de l'espace inter-ailettes. D'autre part, la formation d'une boucle de recirculation de liquide permet l'augmentation de la vitesse des bulles au voisinage des parois anodes.

Cette hauteur optimisée a été utilisée par la suite pour la construction d'une seconde cellule avec des anodes de 20 mm de hauteur fonctionnant sous un écoulement forcé de liquide. Le but était d'étudier sur cette cellule l'écoulement à bulles dans l'ensemble du réacteur. D'après nos observations avec la caméra rapide, aucune coalescence n'a été constatée aux différents endroits de la cellule. Cependant l'écoulement est extrêmement gêné dans la partie supérieure de la cellule au-dessus des anodes à cause de l'écoulement liquide descendant et l'ascension des bulles. Afin de réduire la vitesse de liquide descendant dans cette zone, il est préférable diminuer la section de passage du liquide afin de réduire la vitesse de liquide descendant. Cette cellule nous a permis également d'observer la formation d'un train de bulles dans la partie inférieure de l'ailette anode. L'utilisation d'ailettes anodes biseautées permet de réduire l'effet freinant de la surface et de train de bulles et d'améliorer la vitesse des bulles dans cette partie de l'anode. Également, Il serait préférable de réduire l'épaisseur de l'ailette afin de réduire le temps de séjour des bulles dans cette zone de l'anode.

La modélisation monophasique de l'écoulement dans la cellule pilote a montré que la perte de charge augmente avec l'augmentation de la longueur de la cellule. Néanmoins, cette dernière reste peu significative et ne représente que quelques centaines de Pascal. L'ajout des ailettes inertes à l'entrée et à la sortie de la cellule permet la disparition des vortex formés et d'assurer une meilleure fonctionnalité de ces deux zones. L'obtention d'une boucle de circulation de liquide sous l'effet d'air-lift dans la cellule de laboratoire ou dans la cellule pilote apparaît irréalisable compte tenu de la viscosité et de la densité relativement élevées de la suspension mais aussi de la hauteur des anodes. La formation de vortex entre les anodes peut être évitée en alimentant la cellule avec une faible vitesse d'entrée de la suspension. Ces propositions émises à la lumière des travaux entrepris de manière formelle pendant ce travail de thèse devraient permettre d'améliorer rendement et performances, avec en corollaire comme nous l'espérons, une consommation énergétique moindre.

# Références bibliographiques

Abdelouahed L., Valentin G., Poncin S., Lapicque F., Deliverable report of the ANR-EESI 2009-02 Project (ASCoPE), " Comportement hydrodynamique des bulles de gaz dans la cellule de production électrolytique de fer", 2011.

Abdelouahed, Rapport de fin de 2<sup>ème</sup> année de thèse pour l'école doctorale Ressources Produits Environnement, 2012.

Aldas K., Application of a two-phase flow model for hydrogen evolution in an electrochemical cell, Applied mathematics and computation A. 2004, vol. 154, n° 2, pp. 507-519, 2004.

Alexiadis A., Dudukovic M.P., Ramachandran P., A. Cornell, Wanngard J., Bokkers A., Liquid-gasflowpatternsinarrowelectrochemicalchannel, Chemical Engineering Science 66, 2252-2260, 2011 ANSYS FLUENT Theory Guide 14, 2011.

Allanore A., Étude expérimentale de la production de fer électrolytique en milieu alcalin : mécanisme de réduction des oxydes et développement d'une cellule, PhD thesis, INPL Nancy, 2007.

Aybers, N. M., and Tapucu, A., Warme-Stoffubertrag. The motion of gas bubbles rising through stagnant liquid , Springer-Verlag, 2, 118-128, 1969.

Beer, H., Borrow, P., and Brsi, R., Nuclear boiling : Bubble Growth and Dynamics, Heat Transfer in Boiling, Hahne, H. and Grigull, 5 ed., New York, Academic Press, p. 71-52, 1977.

Bhole M. R., Joshi J. B., et Ramkrishna, D., CFD simulation of bubble columns incorporating population balance modeling. Chemical Engineering Science, 63, 2267-2282, 2008.

Birat J.P., Nicolle R., Les émissions de gaz à effet de serre : un défi pour la sidérurgie, Arcelor R&D, IRSID, 57214 Maizières lès Metz, www.ulcos.org.

Bisang J M, K Jum and g Krisyba. Potential and current distribution in porous electrodes under charge-transfer kinetic control. Electrochimica acta A. 1994, vol. 39, n° 8-9, pp. 1297-1302, 1994. Bisang J.M., Kreysa G., Study of the effect of electrode resistance on current density distribution in cylindrical electrochemical reactors, Journal of applied electrochemistry A. 1988, vol. 18, n° 3, pp. 422-430, 1988.

Boissonneau, P. et Byrne P., An experimental investigation of bubble - induced free convection in a small electrochemical cell, Journal of Applied Electrochemistry, 30, pp. 767-775, 2000.

Bojarevics V. and Roy A., Bubble transport by electro-magnetophoretic forces at anode bottom of aluminium cells, Light Metals Edited by : Stephen J. Lindsay TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2011.

Bongenaar-Schlenter B. E., Ohmic resistance and current distribution at gas-evolving elec-

trodes eindhoven : Technische Hogeschool Eindhoven, 1984.

Bongenaar-Schlenter B.E., Janssen L.J.J., Van Stralen s.J.D., Barendrecht e., Journal of Applied Electrochemistry. Vol 15. p 537 - 548., 1985.

Bongenaar-Schlenter, Ohmic resistance and current distribution at gas-evolving electrodes, PhD thesis, Eindhoven, 1984.

Brandon N.P., G.H. Kelsall, S. Levine and A.L. Smith., Interfacial electrical properties of electrogenerated bubbles. Journal of. Applied. Electrochemistry., 15, 485- 493, 1985.

Brandon N.P., Kelsall G. H., Levine S. and Smith A. L., Journal of. Applied. Electrochemistry, Volume 15-485., 1985.

Bruggeman, Da, Ann. Phys. (Leipzig), vol. 24, p. 636, 1935.

Caire J. P., Espinasse G., Dupoizat M. et Peyrard M., A hydraulic model to simulate the hydrodynamics of a fluorine electrolyser, third international conference on simulation of electrochemical processes Electrocor, 2009.

Chaouki J., Larachi F., Dudukovic M.P., Non-Invasive Monitoring of Multiphase Flows, Elsevier Science B.V. Netherlands., 1997.

Chen P., Modeling the Fluid Dynamics of Bubble Column Flows, PhD thesis, Washington university, 2004.

Chen P., Sanyal J., et Dudukovic, M. P., Numerical simulation of bubble columns flows : Effect of different breakup and coalescence closures. Chemical Engineering Science, 60, 1085-1101, 2005.

Chiew Y. and Glandt J., The effect of structure on the conductivity of a dispersion, Journal of colloid and interface science a, vol. 94, n° 1, pp. 90-104, 1983.

Chikhi M., Rakib M., Viers Ph., Laborie S., Hita A., Durand G. ; Current distribution in a chlor-alkali membrane cell : Experimental study and modeling ; Desalination 149, 375-381, 2002.

Chin K. J. M., Janssen L. J. J., Van strelen S. J. D., Verbunt J. H. G., Sluyter W. M., Bubble parameters and efficiency of gas bubble evolution for a chlorine, a hydrogen and an oxygen-evolving wire electrode, Electrochimica acta, vol. 33, no6, Page 769-779, 1988.

Choi K. H., Lee W. K., "Comparison of probe methods for measurement of bubble properties", Chemical Engineering Comm, 91 : 35-47, 1990.

Clift, R., Grace, J.R., Weber, M., Bubbles, Drops and Particles. Academic Press, New York. 1978.

Coenen E. L. J. and Janssen L. J. J. ; Voidage of bulk solution in a tall vertical gas evolving

cell; Journal of applied electrochemistry volume 27, number 10, 1143-1148, 1997.

Coeuret F., Storck A., Le Goff P., *Éléments de génie électrochimique*, Paris : Tec et doc, DL, Paris : Impr. Jouve, 1993.

Commission européenne, *Rapport sur l'Industrie du chlore et de la soude*, 2001.

Compton R. G., Hamnett A., *Comprehensive Chemical Kinetics : New Techniques for the Study of Electrodes and Their Reactions*, ISBN : 978-0-444-42999-5, Volume 29, Elsevier B.V. All rights reserved, 1989.

Conway B.E. and Bai L.J., Determination of adsorption of OPD H species in the cathode hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 198, 149-175, 1986.

Czarnetzki L. R. and Janssen L. J. J. ; Electrode current distribution in a hypochlorite cell ; *Journal of applied electrochemistry* Volume 19, Number 5, 630-636, 1989.

Dahlkild A. A., Modelling the two-phase flow and current distribution along a vertical gas-evolving electrode, *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 428, pp. 249-272, 2001.

Dahlkild A. Modeling the two-phase flow and current distribution along a vertical gas-evolving electrode. *J Fluid Mech* ;428 :249-72, 2001.

Deconinck J., Current distributions and electrode shape changes in electrochemical systems, in : C.A. Brebbia, S.A. Orszag (Eds.), *Lecture Notes in Engineering*, Springer-Verlag, 1992.

Diard J.-P., Landaud P., Le Canut J. M., Le Gorrec B., *Interprétation cinétique du palier de polissage électrochimique des métaux*, 6<sup>ème</sup> forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge, 1992.

Directindustry, siteweb <http://www.directindustry.fr>, 2013.

Duchanoy C, *Etude des phenomenes de transfert dans un procede de micro-electrodeposition*, PhD thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 1999.

Duchanoy C, Lopicque F., Current distributions on patterned electrodes in laminar flow. *Chemical Engineering Science* 55, 1115-1126, 2000.

Ekambara K., Nandakumar K., et Joshi, J., CFD simulation of bubble column reactor using population balance. *Industrial et Engineering Chemistry Research*, 47, 8505-8516, 2008.

Estelle A. T.C., *Process of Electrolytically Producing Iron*, U.S. patent 1,275,161, 1918.

Euzen J.P, Trambouze P, Wauquier J.P ; *Scale-up methodology for chemical processes*, technip, 1993.

Fahd M. A., *An investigation of gas void fraction and transition conditions for two-phase*

flow in an annular gap bubble column, PhD thesis, Loughborough's University, 2011.

Fan L-S., Yang G. Q., Lee D. J., Tsuchiya K., Luo X., Some aspects of high-pressure phenomena of bubbles in liquids and liquid-solid suspensions, *Chemical Engineering Sciences*, 54 : 4681-4709, 1999.

Feng Y.Q., Yang W., Cooksey M. and Schwarz M.P., Development of bubble driven flow CFD model applied for aluminum smelting cells, Seventh International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia 9-11, 2009.

Filippov A. S., Kanaev A. A., Kondakov V. I. and Korotkin I. A., Chapitre 18 : Hydrodynamical Simulation of Perspective Installations for Electrometallurgy of Aluminium, *Hydrodynamics - Optimizing Methods and Tools* Edited by Harry Edmar Schulz, André Luiz Andrade Simões and Raquel Jahara Lobosco, Published by InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, 2011.

Frank Th., Zwart P. J., Kreper E., Prasser H. M., et Lucas, D., Validation of CFD models for mono- and polydisperse air-water two-phase flows in pipes, *Nuclear Engineering and Design*, 238, 647-659, 2008.

Funk J .E., Thorpe j.f., Void fraction and current density distributions in a water electrolysis cell, *journal of the electrochemical society a*, vol. 116, n° 1, pp. 48, 1969.

García-Salas S., Orozco-Alvarez C., Michael Porter R., Thalasso F. ; Measurement of local gas holdup in bubble columns via a non-isokinetic withdrawal method ; *Chemical Engineering Science* 60, 6929- 6938, 2005.

Georgiadou M., Modeling current distribution in electrochemical systems. *ElectrochimicaActa* 48, 4089-4095, 2003.

Giron F., Valentin G., Lebouche M. and Storck A. ; Mass and momentum transfer enhancement due to electrogenerated gas bubbles ; *journal of applied electrochemistry* Volume 15, Number 4, 557-566, 1985.

Gupta A., Roy S, Euler-Euler simulation of bubbly flow in a rectangular bubble column : Experimental validation with Radioactive Particle Tracking, *Chemical Engineering Journal* , 2012. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press 66th edition, Boca Raton, 1985-1986.

Hatton, A. P., and Hall I. S., Photographic Study of Prepared Surfaces, *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Heat Trans. Conference.*, Chicago, IV, p. 24-37, 1966.

Hill D. P., *The computer simulation of dispersed two phase flows*, Imperial College University of London, 1998.

Hine F., *Electrode processes and electrochemical engineering*, Plenum Press, New York, 1985.

Hine F., Murakami K., Bubble Effects on the Solution IR Drop in a Vertical Electrolyzer Under Free and Forced Convection, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 127, Issue 2, pp. 292-297, 1980.

Hine F., Yasuda M., Ogata Y., Hara K., *Journal of the Electrochemical Society*. Vol 131. N°1, 1984.

Hoffmanest J. D., *Numerical Methods for Engineers and Scientists*, by McGraw-Hill, nc. (NewY ork), 1992.

Ibl N., *Optimierung in der elektrochemischen verfahrenstechnik*, Adam E., *Chem. Ing. Tech.* 37, 573 - 581, 1965.

Jakobsen H. A., Sannaes B. H., Grevskott S., and Svendsen H. F., Modeling of vertical bubble-driven ows. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36, 4052-4074, 1997.

Janssen L. and Van Stralen S., Bubble behaviour on and mass transfer to an oxygen-evolving transparent nickel electrode in alkaline solution, *Electrochim. Acta*, 26, 1011, 1981.

Janssen L. J. J., Sillen C. W. M. P., Barendrecht E., Van stralen S. J. D., Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution, *Electrochimica acta*, vol. 29, no5, Pages 633-642, 1984.

Janssen L.J.J. and Barendrecht E., Electrolytic resistance of solution layers at hydrogen and oxygen evolving electrodes in alkaline solution, *Electrochimica. Acta* 28 341-346, 1983.

Joe J. M. C. K., Janssen L. J. J., Van Strelen S. J. D., Verbunt J. H. G. and Sluvtter w. M., Bubble parameters and efficiency of gas bubble evolution for a chlorine, a hydrogen- and an oxygen-evolving wire electrode, *Electrochimica Acta*. Vol. 33. No. pp. 769-779, 1988.

Jorne J. and Joseph Louvar F., Gas Diverting Electrodes in the Chlor Alkali Membrane Cell, *J. Electrochemistry Society*, Vol. 127, issue 2, 298-303, 1980.

Joshi J. B., Computational Fow modelling and design of bubble column reactors, *Chemical Engineering Science* 56, 5893-5933, 2001.

Jüttner K., *Technical Scale of Electrochemistry*, 2007.

Kai Zhang, Nana Qi, Jiaqi Jin, Chunxi Lu, Hu Zhang, Gas holdup and bubble dynamics in a three-phase internal loop reactor with external slurry circulation, *Fuel* 89, 1361-1369, 2010.

Katagiri A., A numerical method of calculating secondary current distributions in electrochemical cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 19, 281-286, 1989.

Katoh S., Yoshida F., *Biochemical Engineering : A Textbook for Engineers, Chemists and Biologists*, Wiley, 2009.

Kawamoto H., Numerical calculation of secondary current distribution in a two-dimensional electrochemical cell with a resistive electrode. *Journal of applied electrochemistry* 22, short communication, 1992.

Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, 4<sup>ème</sup> édition, John Wiley & Sons Inc., 1991-1998 Kirouac G.J., Trabold T.A., Vassallo P.F., Moore W.E., Kumar R., *Instrumentation development in two-phase Flow*, *Experimental Thermal and Fluid Science* 20, 79-93, 1999.

Kogler S., *Tutorial for the VIE*, TU-Vienna, Institute for Chemical Technologies and Analytics, E164 Getreidemarkt 9/164ec, A-1060 Vienna, Austria, 2013.

Kreysa G., Kuhn M., *Modelling of gas evolving electrolysis cells. I. The gas voidage problem*, *Journal of Applied Electrochemistry*, July, Volume 15, Issue 4, pp 517-526, 1985.

Kristal J., Kodymb R., Bouzek K., Jiricny V., *Electrochemical microreactor and gas-evolving reactions*. *Electrochemistry Communications* 10, 204-207, 2008.

Kuhn A T ; *Industrial Electrochemical Processes* ; Elsevier Science Ltd , 1971.

Kuhn M. and Kreysa G., "Modelling of gas-evolving electrolysis cells. III. The  $iR$  drop at gas-evolving electrodes", *Journal of Applied Electrochemistry* 19, 720-728, 1989.

Kuhn M., Kreysa G., *Modelling of gas-evolving electrolysis cells. II : Investigation of the flow field around gas-evolving electrodes*, *Journal of applied electrochemistry A.*, vol. 19, n° 5, pp. 677-682, 1989.

Kuhn M., Kreysa G., *Modelling of gas-evolving electrolysis cells. II. Investigation of the flow field around gas-evolving electrodes*, *Journal of Applied Electrochemistry*, September, Volume 19, Issue 5, pp 677-682, 1989.

Kumar S, Dudukovic M. P., Toseland B. A. ; *Measurement techniques for local and global fluid dynamic quantities in two and three phase systems* ; Department of Energy, Washington, DC. ; 1996.

Kumar S., Dudukovic M. P., Toseland B. A., *Measurement technique for local and global fluid dynamic quantities in two and three phase systems*, Topical report, Air products and chemical, Inc, Pennsylvania.1998.

Kuzmin R. N., O. G. Provorova, N. P. Savenkova et A. V. Shobukhov. *Mathematical modeling of electrochemical reactions in aluminium reduction cells*. *Electrochemical Process Simulation III*. Papers presented at Electrocor are archived in the WIT eLibrary in volume 65 of WIT Transactions on Engineering Sciences (ISSN 1743-3533), 2009.

Lavelaine H. and Allanore A., *Optimized Design of an Iron Electrowinning Cell*, *Proceedings*

of the 4th Ulcos seminar, 2008.

Lavelaine H. and Allanore A. ; Optimized Design of an Iron Electrowinning Cell ; Proceedings of the 4th Ulcos seminar, 1-2 October ; SP13 - New Electricity-Based Steel Production, n°5-5, 2008.

Lavision, <http://www.lavision.fr/fr/techniques/piv.php>, 2013.

Lessard, R. R., Zieminski, S. A., Bubble coalescence and gas transfer in aqueous electrolytic solutions, *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals.*, Vol. 10, No. 2, Pp. 260-269, 1971.

Low C.T.J., Roberts E.P.L., Walsh F.C., Numerical simulation of the current, potential and concentration distributions along the cathode of a rotating cylinder Hull cell. *ElectrochimicaActa* 52, 3831-3840, 2007.

Lucas, G. and Mishra, R., Measurement of bubble velocity components in a swirling gas-liquid pipe flow using a local four-sensor conductance probe. *Measurement Science et Technology*, 16(3), pp. 749-758, 2005.

Lumanauw D., Hydrogen bubble characterization in alkaline water electrolysis, Master thesis, University of Toronto, 2000.

Magaud, F., Souhar, M., Wild, G. and Boisson, N., (2001). Experimental study of bubble column hydrodynamics, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 4597-4607.

Magnaudet JJM , The Forces Acting on Bubbles and Rigid Particles. ASME Fluids Engineering Division Summer Meeting, FEDSM97-3522 97, 1997.

Mandin P., Roustan H., Le Graverend J. B., et Wüthrich R., Electrochemical Process Simulation III. Papers presented at ELECTROCOR, are archived in the WIT eLibrary, 2009.

Mandin P., Hamburger J., Bessou S., Picard G., Modelling and calculation of the current density distribution evolution at vertical gas-evolving electrodes, *Electrochimica Acta*, Volume 51, Issue 6, Pages 1140-1156, 2005.

Mandin P., Hamburger Jerome, BessouSebastien, Picard Gerard. Modelling and calculation of the current density distribution evolution at vertical gas-evolving electrodes. *ElectrochimicaActa* 51, 1140-1156, 2005.

Marrucci G., Nicodemo L., Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes, *Chemical Engineering Science*, Volume 22, Issue 9, Pages 1257-1265, 1967.

Martens L., Hertwig K., Modelling of current and potential distributions in louvered and extended metal electrodes, *Electrochimica acta A.*, vol. 40, n° 4, pp. 387-391, 1995.

Mat M. D., Aldas K., Application of a two-phase flow model for natural convection in an

electrochemical cell, International journal of hydrogen energy Volume : 30 Issue : 4 Pages : 411-420, 2005.

Maxwell, J. C., A Treatise on Electricity and Magnetism. Vol. 1. 2nd ed. Clarendon Press Oxford, p. 435, 1881.

Meredith R. E., Tobias C. W., Conductivities in emulsions, Journal of the electrochemical society a., vol. 108, n° 3, pp. 286-290, 1961.

Millet J. C., Chlore (Cl<sub>2</sub>), Techniques de l'ingénieur, 2007.

Mishra, R., Lucas, G. and Kieckhefer, H., A model for obtaining the velocity vectors of spherical droplets in multiphase flows from measurements using an orthogonal four-sensor probe. Measurement science & technology., 13, pp. 1488-1498, 2002.

Nagaia N., Takeuchia M., Kimurab T., Okaa T., Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy 28 35-41, 2003. Newman J. S., Electrochemical systems, Englewood Cliffs, N.J. : Prentice Hall, cop, 1991.

Nierhaus T., Modeling and Simulation of Dispersed Two-Phase Flow Transport Phenomena in Electrochemical Processes, Universiteit Brussel, 2009.

O'Brien T. F., Bommaraju T.V., Hine F., Handbook of chlor-alkaline technology, Volume I, Springer Science & Business Media, Inc, USA, 2005.

Pfleger D., et Becker, S., Modelling and simulation of the dynamic flow behaviour in a bubble column. Chemical Engineering Science, 56, 1737-1747, 2001.

Pintauro P. N., Albright's Chemical Engineering Handbook, 2009.

Prager. S., Diffusion and viscous flow in concentrated suspensions, Physica, vol. 29, p.129, 1963. Putt R, Thesis, University of California. Berkeley , 1975.

Qi J. and Savinell R. F. , "Mass transfer in a laminar-flow parallel plate electrolytic cell with simultaneous development of velocity and concentration boundary layers", Journal of Applied Electrochemistry 20, 885-892, 1990.

Ravichandra S. J., Hongmei Z., Guillermo Z., Richard B., Modeling Bubble Flow and Current Density Distribution in an Alkaline Electrolysis Cell, Journal of Computational Multiphase Flows, Vol. 1 Issue 4, p341, 2009.

Rayleigh L. Philos. Mag 34, 481, 1892.

Rusche H., Computational Fluid Dynamics of Dispersed Two-Phase Flows at High Phase Fractions, PhD thesis Imperial College University of London, 2002.

Sasaki T., Nagai N., Murai Y., and Yamamoto F., Particle Image Velocimetry measurement of bubbly flow induced by alkaline water electrolysis, Proceedings of PSFVIP-4, June 3-5, Chamonix, France ,2003.

Schiller L., Naumann A. : A drag coefficient correlation, VDI Zeitschrift, Vol. 77, pp. 318-320, 16, 1933.

Scriven, L. E., Chem. Eng. Sci., vol. 27, p. 1753, 1959.

Simek M., Rousar I., Calculation of the current density distribution in an amalgam electrolyser by the finite element method. Journal of applied electrochemistry 18, 96-103, 1988.

Simonnet M., Etude expérimentale du mouvement de bulles en essaim : application à la simulation numérique de colonnes à bulles, PhD thesis, INPL Nancy, 2005.

Sokolichin A., Eigenberger G., Gas-liquid flow in bubble columns and loop reactors : Part I. Detailed modelling and numerical simulation, Chemical Engineering Science Volume : 49 Issue : 24B Pages : 5735-5746 , 1994.

Sokolichin, A. and Eigenberger G., Gas-liquid in bubble columns and loop reactors : Part I. Detailed modelling and numerical simulation. Chemical Engineering Science 49 (24), 5735-5746, 1994.

Steffen B., Rousar I., Numerical methods for electrochemical modelling. Electrochimica Acta. Vol. 40, No. 4, pp. 379-386, 1995.

Stover R. L., Bubble coalescence dynamics and sursaturation in electrolytic gas, University of California, Berkeley, 1996.

St-Pierre J., Wragg A. A., Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells. I : Experimental, Electrochimica acta , vol. 38, no10, pp. 1381-1390, 1993.

St-Pierre J., Wragg A. A., Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells. PART II : Application in chlorine production, Electrochimica acta, 1993, vol. 38, no13, pp. 1705-1710, 1993.

Tsuji Y., Morikawa, Y., and Shiomi, H., LDV Measurements of an Air-Solid Two-Phase, Journal of Fluid Mechanics A., vol. 139, pp. 417-434, 1984.

Turton R., and Clark N.N., An explicit relationship to predict spherical terminal velocity, Powder Techn., 53, pp.127-129, 1987.

ULCOS, [http://www.ulcos.org/en/about\\_ulcos/home.php](http://www.ulcos.org/en/about_ulcos/home.php), 2013.

Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6<sup>ème</sup> edition, Wiley & Sons Inc., New York, 1998.

Van Bate, J. N., et Krishna R., Eulerian simulation strategy for scaling up a bubble column slurry reactor for Fischer-Tropsch synthesis. *Industrial & Engineering*, 2004.

Van der Vliet D., Srmenik D. S., Wang C., Stamcnkovic V.R., Markovic N.M. and Koper MT.M., *J Electromwl. Chem.* 647, 29, 2010.

Vial C., Apport des méthodes de la mécanique des fluides a l'étude des contacteurs gaz/liquide, PhD thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL., 2000.

Vogt H., *Electrochim. Acta* 25, 527, 1980.

Vogt H., The rate of gas evolution of electrodes-I. An estimate of the efficiency of gas evolution from the sursaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode, *Electrochimica Acta*, Volume 29, Issue 2, Pages 167-173, 1984.

Wang J., *Analytical electrochemistry*, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

Wang, T. , Wang, J., Jin, Y., Slurry reactors for gas-to-liquid processes : A review, *Industrial and Engineering Chemistry Research* Volume 46, Issue 18, 29, Pages 5824-5847, 2007.

Wedershoven H. M. S., Jonge R. M., Sillen C. W. M. P, Van Stralen S.J.D., Behaviour of oxygen bubbles during alkaline water electrolysis, Volume 25, Issue 8, Pages 1239-1243, 1982.

Weijjs M. P. M. G., Janssen L. J. J. and Visser G. J.; Ohmic resistance of solution in a vertical gas-evolving cell; *Journal of applied electrochemistry* Volume 27, Number 4, 371-378, 1997.

Wendt H., Hofmann H., Berg H., Plzak V., Fischer J., Alkaline Water Electrolysis at Enhanced Temperatures; *Basic and Material Studies, Engineering and Economics*, G. Imarisio, A. S. Strub (eds.) : *Hydrogen as an Energy Carrier*, D. Riedel Pub., Dordrecht-Lancaster-Boston, pp. 267-285, 1983.

Wu Q., Ishii M., Sensitivity study on double-sensor conductivity probe for the measurement of interfacial area concentration in bubbly flow, *Journal Multiphase Flow*, 25 : 155-173, 1999.

Wu W.S. and Rangaiah G.P., Effect of gas evolution on dispersion in an electrochemical reactor, *Journal of Applied Electrochemistry* 23, 113-119, 1993.

Xing D., Yan C., Sun L., Liu J., Sun B., Experimental study of interfacial parameter distributions in upward bubbly flow under vertical and inclined conditions, *Experimental Thermal and Fluid Science* 47, 117-125, 2013.

Xue J., Bubble velocity, size and interfacial area measurements in bubble columns, PhD thesis, Washington University, 2004.

Yang S., Knickle H., Modeling the performance of an aluminum-air cell, *Journal of power sources A.*, vol. 124, n° 2, pp. 572-585, 2003.

Yang S., Yang W., Suna G., Knickle H., Secondary current density distribution analysis of an aluminum-air cell, *Journal of Power Sources* 161, 1412-1419, 2006.

Yun C. Y., Shin C. B., Kim H., Kwon Y. S., Modeling of the trajectories of the hydrogen bubbles evolving from the cathode in a fluorine production cell, *Electrochemistry Communications*, Volume 3, Issue 11, Pages 670-674, 2001.

Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 307-326, 2010.

Zhao, X, Lucas, G., and Pradhan, S., Signal Processing method in using four-sensor probe for measuring the velocity vector of air-liquid two phase flow. *Journal of the Japanese Society of Experimental Mechanics (JSEM)*, 9, pp. 19-24, 2009.

# Annexes

## 1 Annexe au chapitre 2

### 1.1 Détermination de la surface active de chaque segment d'anode

La détermination de la surface active des segments constituant l'anode est nécessaire pour calculer la densité de courant réelle sur chaque segment d'anode. Il existe plusieurs méthodes électrochimiques pour la détermination de la surface active d'une électrode (Compton et Hamnett, 1989). On utilise dans ce travail la loi de Cottrell qui permet de mesurer la surface active de l'électrode sans avoir besoin d'établir un écoulement forcé de liquide avec un profil établi. Cette méthode consiste à mettre en oeuvre une réaction électrochimique rapide, c'est-à-dire limitée par le transfert de matière à la surface de l'électrode considérée en milieu immobile. A  $t=0$ , on applique à l'électrode étudiée un potentiel permettant à la réaction d'être contrôlée par le transfert de matière (la concentration en l'espèce électroactive est nulle à la surface de l'électrode) et on enregistre la variation transitoire du courant à la surface de l'électrode.

Le système électrochimique utilisé est l'hexacyanoferrate (II) et (III) de potassium en milieu alcalin dilué : les complexes cyanurés du fer rendent le couple Fe(II)/Fe(III) très rapide, ce qui explique son utilisation largement répandue dans la détermination de flux de transfert de matière.

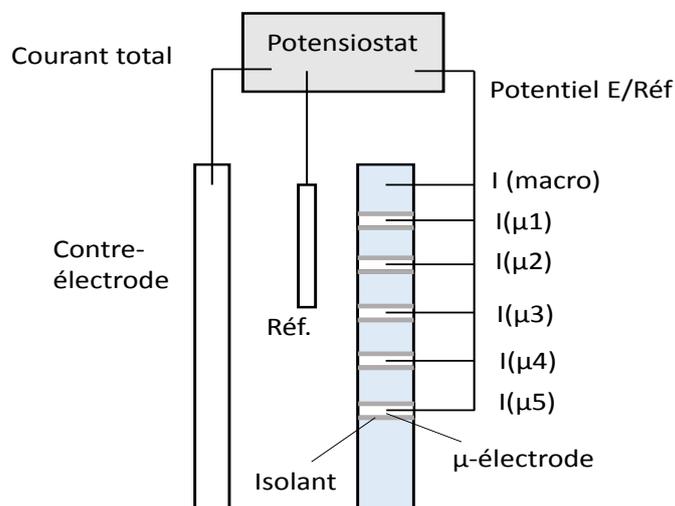
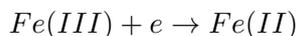


FIGURE AN-1 – Dispositif expérimental pour la détermination de la surface active des segments.

#### Conditions opératoires

L'expérience a été réalisée dans une température égale à 21 °C et sous pression atmosphérique.

La concentration des espèces entrant dans le système réactionnel est choisie en adéquation avec des travaux antérieurs (Boillot 2004, Storck 1976). La concentration en NaOH est de 0.5 M, celle du complexe de Fe (II) est de 0.1M, et celle de Fe (III) - l'espèce électroactive - est de 0.005M. La réaction mise en oeuvre dans des conditions de limitation diffusionnelle est :



Chaque segment d'anode est utilisé ici comme cathode, électrode de travail. On utilise une grille de titane platiné comme une électrode auxiliaire où se produit l'oxydation de Fe (II) en Fe (III). Avant chaque essai, il est nécessaire de saturer les électrodes en hydrogène par une simple réaction d'électrolyse d'eau pendant quelques minutes.

**Calcul de la surface active de chaque segment (Loi de Cottrell)** Pour ce faire, on utilise la loi de Cottrell donnant la variation du courant I avec le temps t

$$I(t) = nFAC_R \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Avec :

$n$  : nombre d'électrons échangés

$F$  : constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

$A$  : surface de l'électrode (m<sup>2</sup>)

$C_R$  : concentration interfaciale de R (mol.m<sup>-3</sup>)

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce R, ici Fe (III) (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Cette loi provient de la résolution de la deuxième loi de Fick dans un système monodimensionnel (coordonnée x), avec la condition limite

$$C_R = 0 \text{ pour } t > 0 \text{ et } x = 0$$

Le courant est écrit comme étant proportionnel au gradient de concentration à la surface de l'électrode, avec le coefficient de proportionnalité (nFD) et peut être écrit sous la forme (1) après réarrangement. Connaissant la concentration en Fe (III) et son coefficient de diffusion, une régression linéaire de la variation du courant I avec  $t^{-1/2}$  permet d'estimer la surface active de l'électrode. La figure AN.2 donne un exemple de résultats bruts (à gauche) et de la régression linéaire déduite de la loi de Cottrell.

#### **Estimation du coefficient de diffusion à la température de travail**

Pour une variation linéaire de la viscosité dans un intervalle faible de température entre  $T_0$  et  $T$ , on utilise la relation de Nernst-Einstein pour corriger le coefficient de diffusion de la variation de la température à partir de la valeur connue de ce coefficient,  $D_0$ , à  $T_0$  :

$$\frac{D\mu}{T} = \frac{D_0\mu_0}{T_0} = \text{constante}$$

$$D = D_0 \frac{\mu_0 T}{\mu T_0}$$

Le tableau 1 montre les données utilisées pour l'estimation du coefficient de diffusion à la température de travail.

TABLE AN-1 – Données utilisées pour l'estimation du coefficient de diffusion à la température de travail.

Paramètre	Valeur	
Référence	Boillot, 2004	Storck, 1976
$D_0$		$8.8 \cdot 10^{-10}$
$\mu_0$	0.9111	0.7975
$T_0$	297	303
T (K)	294	294
$\mu_0$	0.9779	0.9779
D	$6.34 \cdot 10^{-10}$	$6.96 \cdot 10^{-10}$

Nous avons opté pour la moyenne arithmétique de ces deux valeurs de  $6.65 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$  à la température de  $21^\circ C$ .

### Résultats

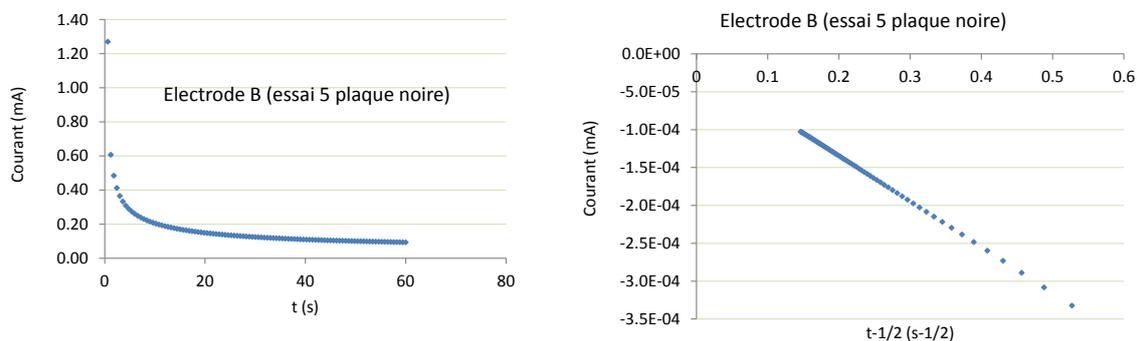


FIGURE AN-2 – Variation de courant électrique en fonction du temps, a) Résultats bruts, b) linéarisation selon la loi de Cottrel.

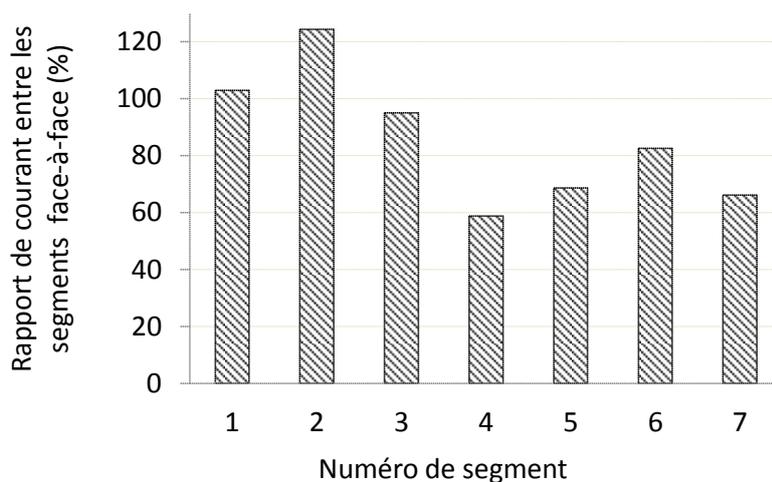


FIGURE AN-3 – Rapport des courants mesurés sur les segments des électrodes (A) et (B).

La calibration des segments a conduit à des surfaces actives d'électrode du même ordre que les surfaces géométriques théoriques : le rapport entre les deux surfaces était généralement compris entre 80 et 115%. L'écart modéré autour de la valeur théorique de 1 provient d'écart entre les plans dessinés et la réalité dans la dimension de pièces usinées, après insertion dans le support et peut être également d'état de surface de ces segments.

Suite à cette calibration effectuée sur les deux séries de segment, il est possible de comparer l'efficacité locale de ces deux anodes segmentées qui étaient supposées être strictement équivalentes. La figure AN.3 représente le rapport des courants dans les segments de l'anode (A) et par rapport aux courants dans les segments de l'anode (B). Le rapport est sensiblement supérieur à l'unité pour le segment 2 et en dessous de cette valeur pour les segments 4, 5, 6 et 7. La différence peut être attribuée aux différents états de polarisation de l'électrode de nickel. Cette différence n'a pas été observée pendant les mesures de courant lors de désengagement des bulles d'oxygène, ceci peut être expliqué par le fait que la réaction ferro-ferri est limitée par la diffusion des espèces ferri, ce qui n'est pas le cas pour l'évolution de l'oxygène.

## 1.2 Calcul de taux de vide

### 1.2.1 Description de la technique

L'élément de volume de mesure (montré dans la figure AN.4) de taux de vide local est déterminé par la section de la fenêtre de mesure et la profondeur de champ de vision. La fenêtre

de mesure est fonction de l'ouverture de zoom utilisé (Optem<sup>®</sup> zoom 125C). La profondeur de champ de vision est en fonction de cette ouverture. On estime la profondeur de champ comme montré dans la figure AN.5.

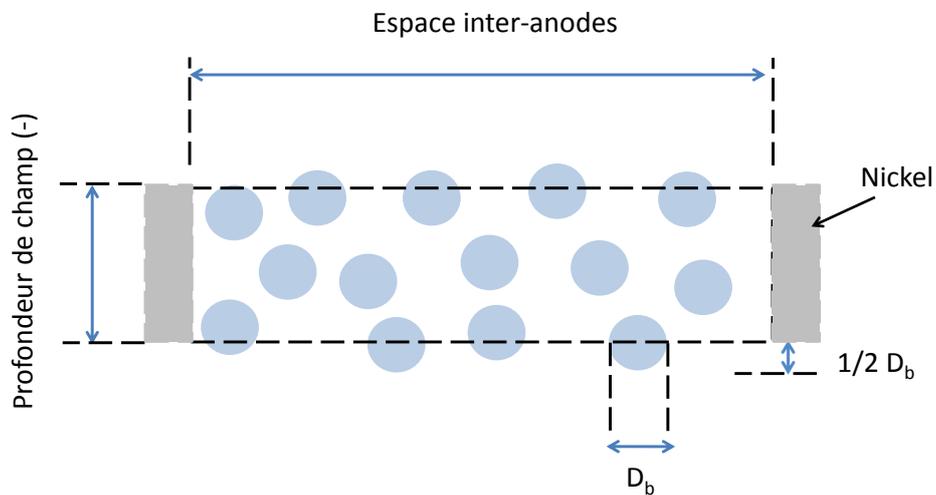


FIGURE AN-4 – Schéma de l'élément de mesure de taux de vide.

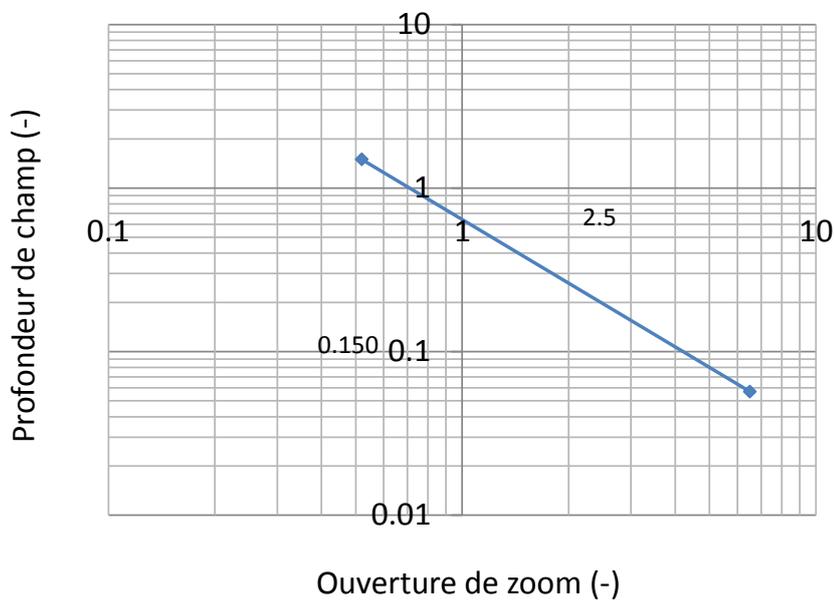


FIGURE AN-5 – Détermination de profondeur de champ (Optem<sup>®</sup> Zoom 125C).

### 1 .2.2 Programme matlab

```
clear all; % Limite superieure et inferieure de l'image
L_up = 700; % on fait e calcul sur une fenetre de 400 px par exemple
L_down = 200;
% -----
L_right = 884; % Fourni par l'utilisateur
L_left = 150;
%%% Calcul du taux de vide à partir de sa photo
fn = ['F :_30_juillet_2012_2mm_0°&2_60ma_60ma00' num2str(i) '.BMP'];
fid=fopen(fn);
nimage=777;
for tt = 1 :nimage
if (tt<10)
fid = fopen(sprintf('F :_30_juillet_2012_2mm_0°&2_60ma_60ma00%d.BMP'));
ima = imread(sprintf('1_60ma00%d.BMP',tt));
elseif ((tt>10)&(tt<100))
fid = fopen(sprintf('F :_30_juillet_2012_2mm_0°&2_60ma_60ma00%d.BMP',tt));
ima = imread(sprintf('1_60ma0%d.BMP',tt));
end
z=0.45;
%figure;imshow(ima) % afficer l'image originale
%scaling=0.1781 %0.1857*(60 )
%%% Taille de l'image
sizeim = size(ima); % on recupere les dimensions de l'image
lineIm = sizeim(1); % on recupere le nombre de pixel sur la ligne
columnIm = sizeim(2); % et sur la colonne
%%% Passage à une image en noir et blanc
b=im2bw(ima,z); % IM2BW(I,LEVEL) converts the intensity image I to black and white.
c=imfill( b,'holes'); % fills holes in the input image
%----- Délimiter la zone de mesure -----
for i=1 :800
for j=1 :1008
```

```
if(((i<L_down)||i>L_up))||((j<L_left)||j>L_right))
c(i,j)=0;
end
if(((i>=L_down)&&(i<=L_up))&&((j<=L_left)||j>=L_right))
c(i,j)=0;
end
end
end
d= imcomplement(c); % inverser le noir et le blanc
sum = 0;
compteur_1 = 0;
compteur_0 = 0;
for i=L_down :L_up
for j=(L_left+L_right)/2 :L_right
if (c(i,j)==1)
compteur_1 = compteur_1+1; %surface noire dans la fenetre
elseif (c(i,j)==0)
compteur_0=compteur_0+1; %surface noire dans la fenetre
end
end
end
%surface totale de la fenetre = compteur_1+compteur_0
gas_holdup(tt)= compteur_1*100/(compteur_1+compteur_0);
end
%————— Taux de vide moyen —————
sum = 0;
for i = 1 :nimage
sum =sum + gas_holdup(i);
end
%————— Variance —————
Gasholdup = sum/nimage
for i = 1 :nimage
```

```

ecart(i)=((gas_holdup(i)-Gasholdup))^ 2;
end
sum_ecart=0;
for i =1 :nimage
sum_ecart = sum_ecart + ecart(i);
end
Variance = 1/nimage*sum_ecart

```

### 1.3 Discrétisation de l'équation de Laplace

$$-\kappa_0 \Delta \phi = 0 \rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial \phi}{\partial y^2} = 0$$

On définit les trois paramètres suivants

$$\Delta x_+ = x_{i+1} - x_i, \beta = \frac{\Delta x_+}{\Delta x_-}, \gamma = \frac{\Delta y_+}{\Delta y_-}$$

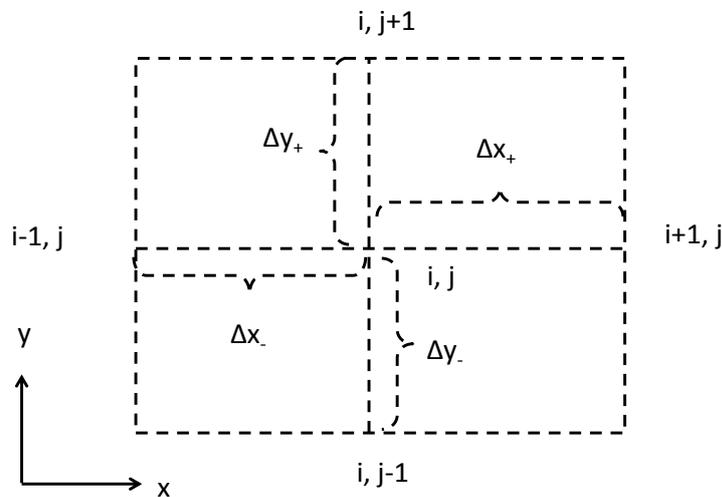


FIGURE AN-6 – Structure de maillage.

On établit une discrétisation centrée à l'ordre deux à l'aide des séries de Taylor (Hoffmanest, 1992), comme suit :

$$f_{i+1} = f_i + \frac{\partial f_i}{\partial x} \Delta x_+ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_i}{\partial x^2} \Delta x_+^2 + \dots$$

$$f_{i-1} = f_i - \frac{\partial f_i}{\partial x} \Delta x_- + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_i}{\partial x^2} + \Delta x_- \dots$$

Dérivée première

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\phi_{i,j+1} - (1 - \beta^2)\phi_{i,j} - \beta^2\phi_{i,j-1}}{\Delta x_+(1 + \beta)}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\phi_{i+1,j} - (1 - \gamma^2)\phi_{i,j} - \gamma^2\phi_{i-1,j}}{\Delta y_+(1 + \gamma)}$$

Dérivée seconde

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 2 \frac{\phi_{i,j+1} - (1 + \beta^2)\phi_{i,j} + \beta^2\phi_{i,j-1}}{\Delta x_+ \Delta x_- (1 + \beta)}$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 2 \frac{\phi_{i+1,j} - (1 + \gamma^2)\phi_{i,j} + \gamma^2\phi_{i-1,j}}{\Delta y_+ \Delta y_- (1 + \gamma)}$$

En remplaçant ces expressions dans l'équation de Laplace (éq. (2.22)), et après réarrangement, on déduit l'algorithme de résolution par la méthode des différences finies

$$\phi_{i,j}^{n+1} = \frac{\Delta y_+ \Delta y_- (\phi_{i,j}^n + 1 + \beta \phi_{i,j}^n - 1) + \Delta x_+ \Delta x_- (\phi_{i+1,j}^n + \gamma \phi_{i-1,j}^n)}{\Delta y_+ \Delta y_- (1 + \beta) + (\Delta x_+ \Delta x_- (1 + \gamma))}$$

Pour un maillage uniforme où on a  $\Delta x_+ = \Delta x_-$  et  $\Delta y_+ = \Delta y_-$ . Les dérivées centrées première et seconde selon le développement de Taylor à l'ordre deux sont données comme suit :

Dérivée première

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j-1}}{2\Delta x}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\phi_{i+1,j} - \phi_{i-1,j}}{2\Delta y}$$

Dérivée seconde

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\phi_{i,j+1} - 2\phi_{i,j} + \phi_{i,j-1}}{2\Delta x^2}$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{i,j} + \phi_{i-1,j}}{2\Delta y^2}$$

En posant  $\theta = \Delta x / \Delta y$ , l'équation (4) s'écrit alors :

$$\phi_{i,j}^{n+1} = \frac{1}{2(1+\theta^2)} [\phi_{i+1,j}^n + \phi_{i-1,j}^{n+1} + \theta^2 \phi_{i+1,j+1}^n + \theta^2 \phi_{i+1,j-1}^{n+1} - 2(1+\theta^2)\phi_{i,j}^n] \quad (5.1)$$

Qui est ainsi l'algorithme de résolution de l'équation de Laplace dans un maillage uniforme  
La condition de convergence est

$$|\phi_{i,j}^{n+1} - \phi_{i,j}^n| < \epsilon$$

#### 1.4 Distribution de courant à l'anode dans le cas d'un espace inter-ailettes égal à 4 mm et pour différentes densité de courant à la cathode

La figure AN.7 présente la distribution de courant à l'anode dans le cas d'un espace inter-ailettes égal à 4 mm et pour différentes densité de courant à la cathode (500, 1000 et 2000  $A.m^{-2}$ .)

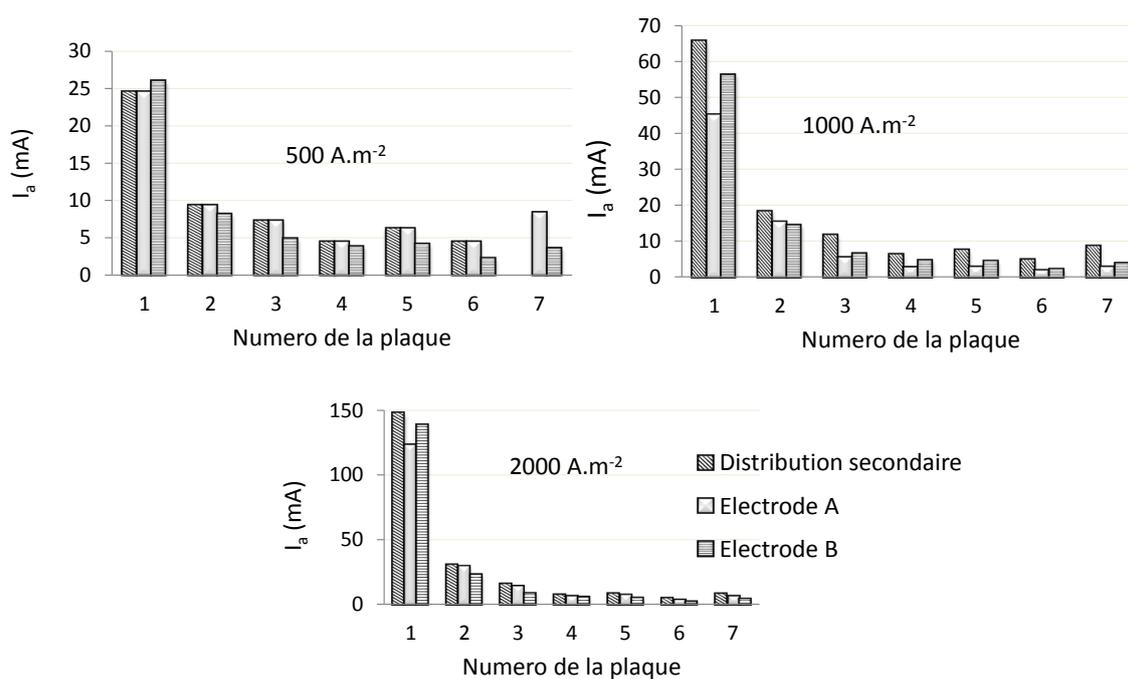


FIGURE AN-7 – Distribution de courant à l'anode dans le cas d'un espace inter-ailettes égal à 4 mm et pour différentes densité de courant à la cathode, a) 500  $A.m^{-2}$ , b) 1000  $A.m^{-2}$ , c) 2000  $A.m^{-2}$ .

## 2 Annexe au chapitre 3

### 2.1 Effet de quelques conditions opératoires sur le diamètre moyen des bulles électrogénérées selon : Bongenaar-Schlenter (1984)

Les figures ci-après (Figure AN.8, Figure AN.9, Figure AN.10) résument certains résultats trouvés par Bongenaar-Schlenter (1984).

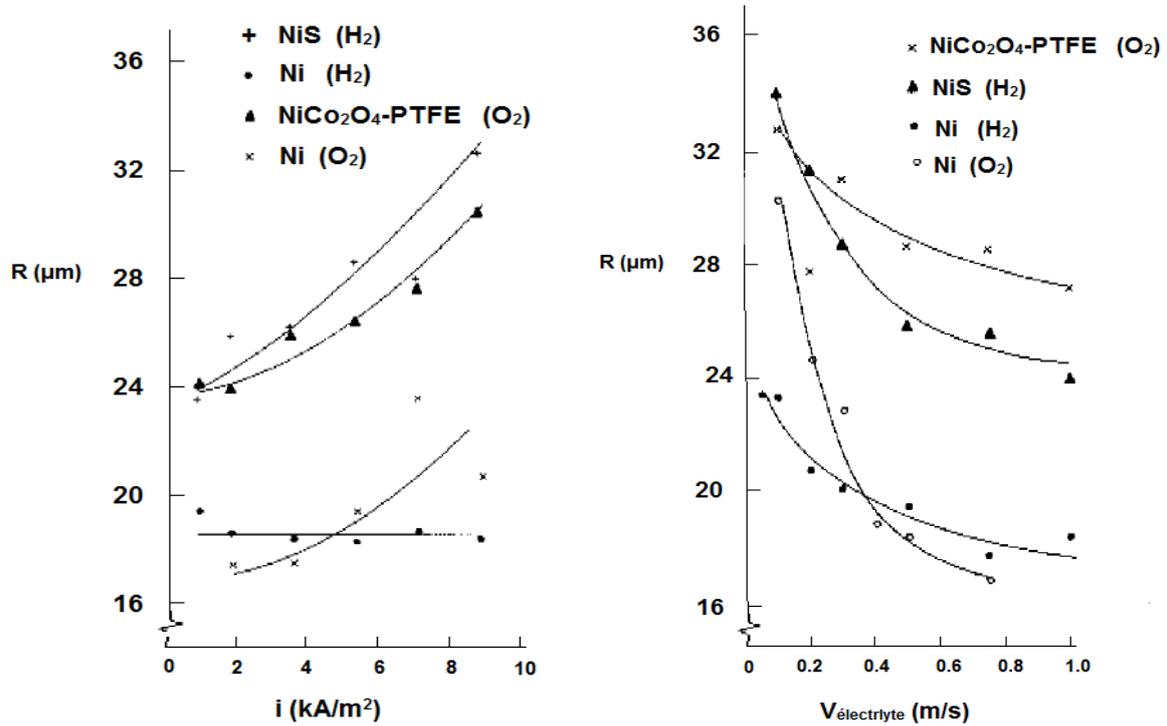


FIGURE AN-8 – Effet de la densité de courant (a) et de la vitesse de l'électrolyte (b) sur le diamètre moyen des bulles. Source : Bongenaar-Schlenter (1984).

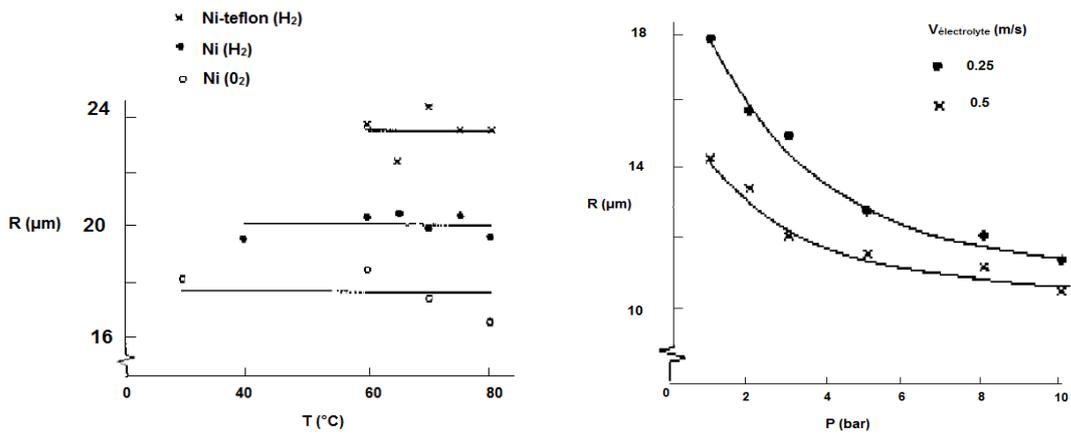


FIGURE AN-9 – Effet de la température (a) et de la pression (b) sur le diamètre moyen des bulles. Source : Bongenaar-Schlenter (1984).

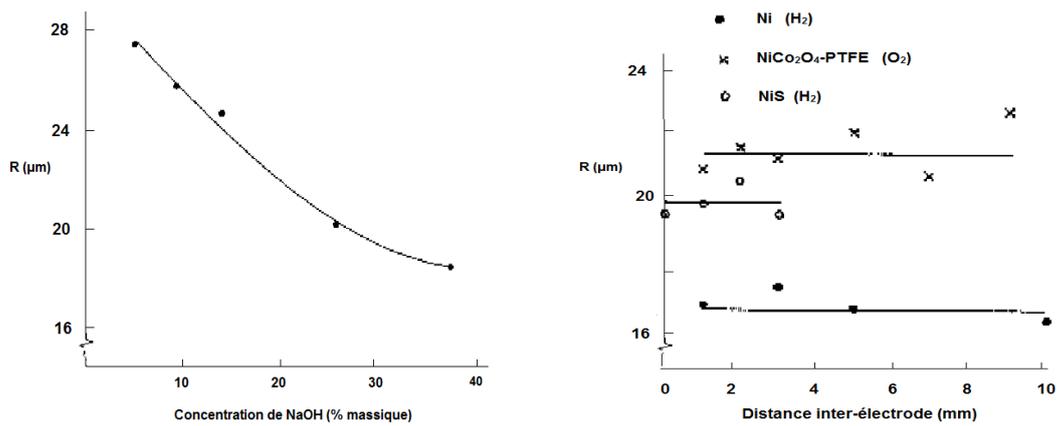


FIGURE AN-10 – Effet de la concentration de l'électrolyte (a) et de la distance inter-électrodes (b) sur le diamètre moyen des bulles. Source : Bongenaar-Schlenter (1984).

## 2.2 Forces intervenant dans l'équation de conservation des moments (éq. (3.24))

Les forces intervenant dans l'équation de conservation de moments (éq. (3.24)) sont détaillées cidessous :

Tenseur de contrainte visqueuse  $\tau_q$  Le tenseur de contrainte visqueuse de la phase q est défini comme suit :

$$\vec{\tau}_q = \alpha_q \mu_q (\vec{\nabla} v_q + \vec{\nabla} v_q^T) + \alpha_q (\lambda_q - \frac{2}{3} \mu_q) \nabla \cdot \vec{v}_q \vec{I}_n \quad (5.2)$$

Dans lequel  $I_n$  est le tenseur unité

Force de pression

C'est une force induite par le gradient de pression et le tenseur de contrainte visqueuse de la phase continue

$$\vec{F}_{pq} = -\alpha_q \nabla p \quad (5.3)$$

où p est la pression partagée par toutes les phases.

Force gravitationnelle  $F_g$

Elle s'exprime selon :

$$\vec{F}_{gq} = -\alpha_q \rho_p \nabla g \quad (5.4)$$

Force de rotation  $F_r$

La force de portance (ou de rotation) est due principalement à la distribution non-uniforme de la vitesse de la phase continue sur la surface de la bulle (ou une particule), ce qui implique la création d'une différence de pression sur la surface de la bulle (Jakobsen et al., 1997). La force de rotation est définie comme suit

$$\vec{F}_r = -C_l \rho_q \alpha_p (\vec{v}_q - \vec{v}_p) \times (\nabla \times \vec{v}_q) \quad (5.5)$$

où le  $C_l$  est le coefficient de rotation

Le coefficient de portance est défini par le code Fluent<sup>TM</sup> par un des modèles suivants :

- Une valeur constante (fournie par l'utilisateur)
- Moraga Lift Force Model
- Saffman-Mei Lift Force Model
- Legendre-Magnaudet Lift Force Model
- Tomiyama Lift Force Model

La figure AN.11 (Chen, 2004) montre des schémas de l'influence de la force de portance sur une bulle.

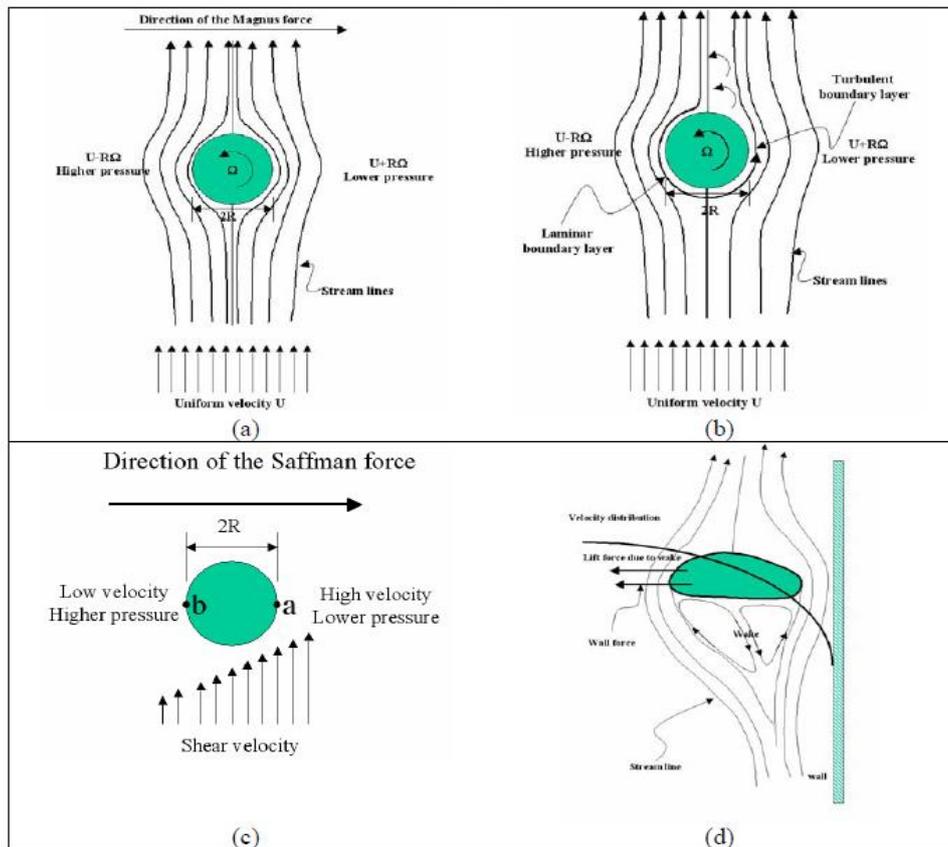


FIGURE AN-11 – Influence de la force de portance sur une bulle (Chen 2004).

Force de masse ajoutée (ou masse virtuelle)  $F_m a$

La force de masse ajoutée est une force instationnaire due à l'accélération de la partie dispersée, elle est définie par :

$$\vec{F}_m \vec{a} = C_{ma} \alpha_p \rho_q \left( \frac{d_p \vec{v}_q}{dt} - \frac{d_p \vec{v}_p}{dt} \right) \quad (5.6)$$

avec  $C_{ma}$  est le coefficient de masse ajoutée.

Magnaudet (1997) a fixé le coefficient de masse ajoutée égal à 0.5. D'autres auteurs estiment que le coefficient  $C_{ma}$  est de 0.25 pour les bulles et de 0.5 pour des particules rigides (Sokolichin et Eigenberger, 1994). Sous ANSYS, le  $C_{ma}$  est fixé à 0.5, les bulles étant rigides comme tenu de leur taille.

Force d'interaction entre les phases  $R_{pq}$

La force d'interaction entre les phases est considérée comme un terme de fermeture de l'équation de conservation de quantité de mouvement. D'après le principe d'action-réaction (3<sup>ème</sup> loi

de Newton)

$$\vec{R}_{pq} = -\vec{R}_{qp} \quad (5.7)$$

ANSYS utilise un terme simple d'interaction défini comme suit

$$\sum_{p=1}^n \vec{R}_{pq} = \sum_{p=1}^n K_{pq}(\vec{v}_p - \vec{v}_q) \quad (5.8)$$

où  $R_{pq}$  est le coefficient d'échange de moment

Force extérieure ( $F_q$  external body force selon le manuel de ANSYS) La documentation ANSYS n'a pas précisé la nature de la force extérieure présentée dans l'équation. Par analogie avec d'autres écritures de l'équation de conservation de quantité de mouvement (Rushe, 2002), Il semble que la force extérieure considérée dans le code de calcul soit la force de traînée.

Force de traînée  $F_t$  Cette force est considérée comme une force de résistance de désengagement des bulles (sens opposé au mouvement des bulles). Elle est composée des forces de frottement tangentielle liées à la contrainte de cisaillement (donc, à la viscosité du fluide) à la surface de la bulle d'une part et des forces de pression liées au champ de pression autour de la bulle d'autre part. La force de traînée s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{R}_t = \frac{3\rho_c C_D}{4\rho_d d} m_d |\vec{v}_g - \vec{v}_l| (\vec{v}_g - \vec{v}_l) \quad (5.9)$$

où  $C_d$  est le coefficient de traînée que l'on peut exprimer au moyen de plusieurs formulations. ANSYS 14.5 propose différentes relations pour calculer le coefficient de traînée et notamment celles de Schiller and Neumann, Morci and Alexandre ou de Tomiyama. Par défaut, ANSYS prend la relation de Schiller et Newman (relation 3.16).

La force d'histoire (ou de Basset)  $F_h$  Cette force n'a pas été impliquée dans le bilan de forces (24). Elle est considérée comme une force instationnaire définie comme suit :

$$\vec{F}_h = \frac{3}{2} d^2 \sqrt{\pi \rho_c \mu_c} \int_1^3 \left( \frac{D\vec{v}_g}{D\tau} - \frac{D\vec{v}_l}{D\tau} \right) \frac{d\tau}{\sqrt{t-d\tau}}$$

Elle résulte du retard de l'écoulement par rapport aux changements de conditions aux limites : en effet, lorsqu'une particule est soumise à une accélération, elle produit une vorticité qui requiert un temps infini pour diffuser dans le fluide environnant (Simonnet 2005),   cause de la viscosité qui impose un temps d'adaptation non-nul   l'écoulement.

Par ailleurs, la tension de surface est souvent négligée dans les travaux de CFD, car elle est trop faible devant les autres forces (Hill 1998). Enfin, on ne présente pas ici l'équation de conservation de chaleur, car notre système est considéré isotherme.

### 2.3 Condition d'entrée de bulles d'oxygène dans l'espace inter-ailettes

La réaction anodique est comme suit



Expérimentalement, on a montré que le courant diminue le long de l'anode. Sous Ansys, on a moyenné le courant sur toute la zone active (comme montré dans la figure AN.12)

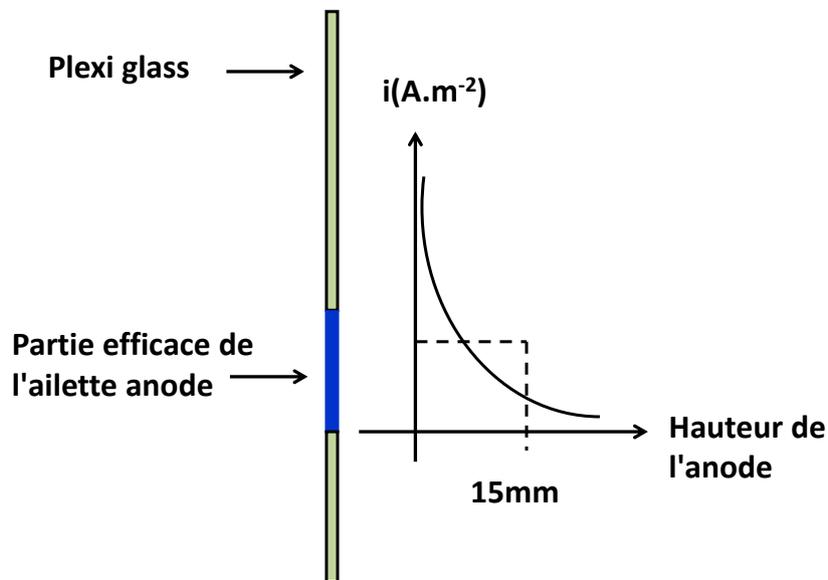


FIGURE AN-12 – Simplification de la condition à la limite pour le dégagement d'oxygène.

Selon la loi de Faraday, le débit molaire d'oxygène dégagé à l'anode pour une densité de courant de 1000 A.m<sup>-2</sup> est de

$$\dot{M} = \frac{I}{n_e F} = 3.89 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1} \quad (5.12)$$

Sachant que la masse molaire de l'oxygène à l'état gaz est de 32 g.mol<sup>-1</sup>, on obtient

$$\dot{m} = 1.245 \cdot 10^{-8} \text{ kg.s}^{-1} \quad (5.13)$$

La surface de la zone réellement active de l'ailette anode est  $30\text{mm} \times 15\text{mm}$ , d'où

$$\dot{Q} = 2.77 \cdot 10^{-5} \text{kg.m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (5.14)$$

Pour  $500 \text{ A.m}^{-2}$ , on trouve  $\dot{Q} = 1.18 \cdot 10^{-5} \text{kg.m}^{-2}\text{s}^{-1}$

Pour  $2000 \text{ A.m}^{-2}$ , on trouve  $\dot{Q} = 5.29 \cdot 10^{-5} \text{kg.m}^{-2}\text{s}^{-1}$

## 2.4 Effet de l'état de surface et de la densité de courant sur le diamètre moyen des bulles

La figure AN.13 présente le dispositif expérimental utilisé pour la détermination des diamètres moyens pour une densité de courant uniforme à l'anode. La figure AN.13 présente les résultats trouvés lors de cette étude.

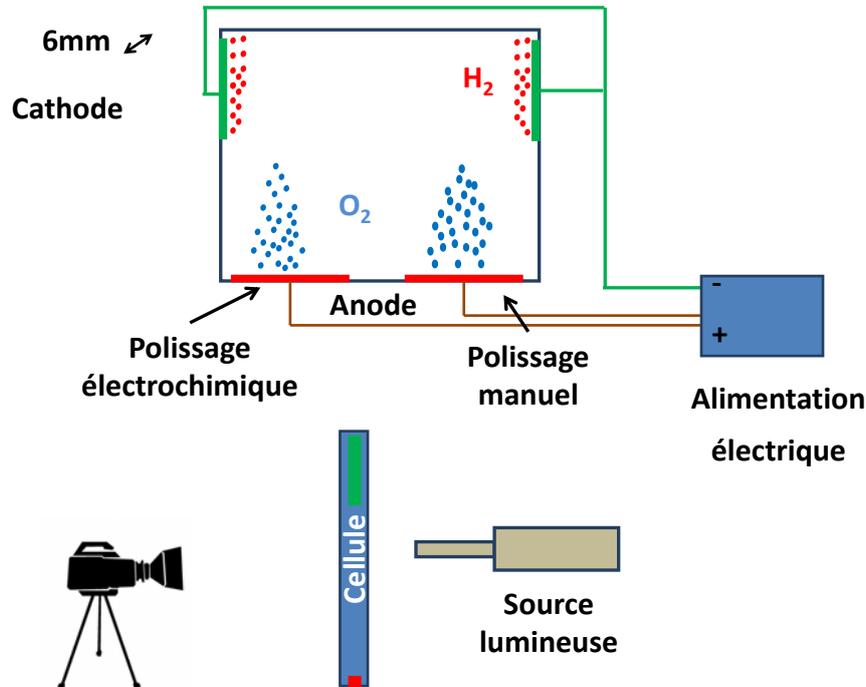


FIGURE AN-13 – Schéma simplifié pour la détermination de la distribution de taille des bulles électrogénérées.

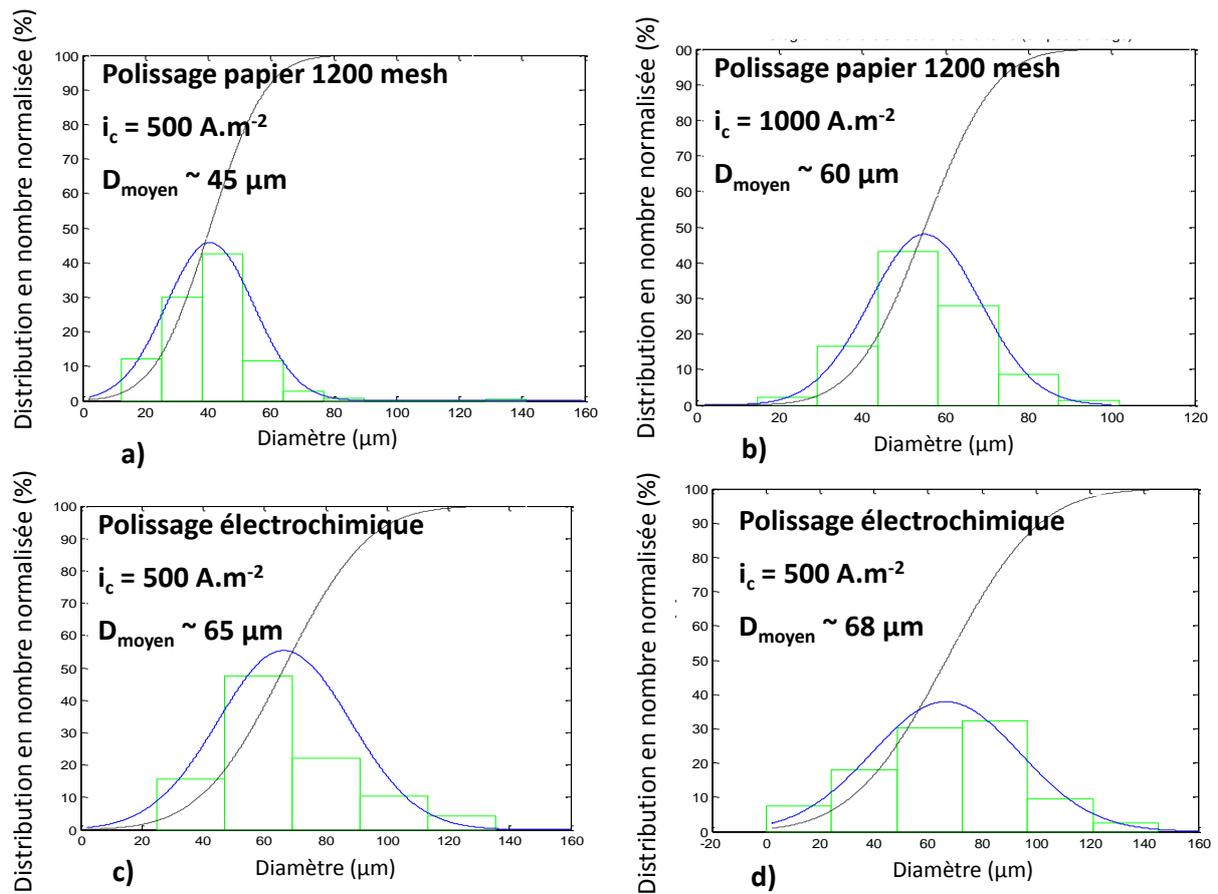


FIGURE AN-14 – Effet de la densité de courant sur la taille moyenne des bulles d’oxygène, a) Polissage papier 1200 mesh, sous une densité de courant égale à  $500 \text{ A.m}^{-2}$ , b) Polissage papier 1200 mesh, sous une densité de courant égale à  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ , c) Polissage électrochimique, sous une densité de courant égale à  $500 \text{ A.m}^{-2}$ , d) Polissage électrochimique, sous une densité de courant égale à  $1000 \text{ A.m}^{-2}$ .

### 3 Annexe au chapitre 4

#### 3.1 Dimensions de la cellule fonctionnant sous un écoulement forcé de liquide

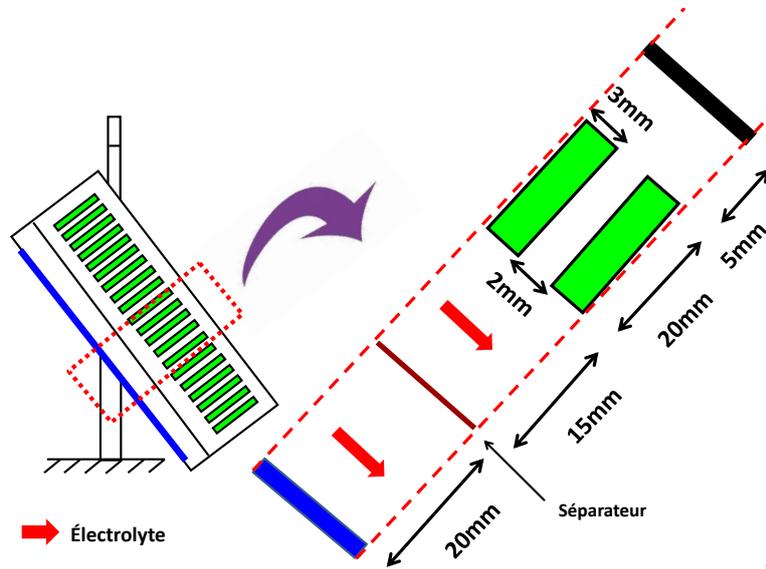


FIGURE AN-15 – Dimensions de la cellule fonctionnant sous un écoulement forcé de liquide.

#### 3.2 Séparateur

Comme le montre la figure ci-après, la maille du treillis est de l'ordre de  $150 \mu m$  et le diamètre de la fibre de nylon est de  $50 \mu m$  environ. L'existence de ce séparateur crée une perte de charge du liquide relativement élevée et empêche surtout le passage de liquide et des bulles d'un compartiment à un autre.

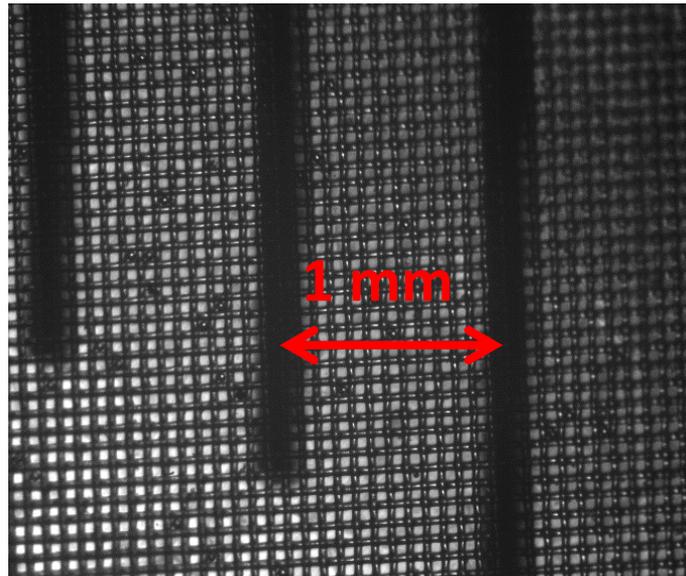


FIGURE AN-16 – Image de la membrane utilisée pour séparer les deux compartiments.

### **3 .3 Similitude hydrodynamique**

Le calcul de la vitesse à utiliser dans la cellule de laboratoire est calculé à partir de cette similitude

### **3 .4 Entraînement des bulles électrogénérées dans le gap anode-cathode par le liquide**

La figure AN.17 montre l'entraînement des bulles à faible diamètre dans le gap anode-cathode.

TABLE AN-2 – Similitude hydrodynamique entre la cellule de laboratoire et la cellule ULCO-WIN2.

Similitude hydrodynamique				
Paramètres	Dispositif	Maquette chaude	Maquette froide	Cellule laboratoire à Température ambiante
L (m)		0.18	0.18	0.01
H (m)		0.015	0.015	0.015
Surface (m <sup>2</sup> )		0.0027	0.0027	0.00015
Périmètre mouillé (m)		0.39	0.39	0.05
D <sub>H</sub> (m)		0.028	0.028	0.012
u (m.s <sup>-1</sup> )		0.15	0.15	
Q slurry (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )		4.05×10 <sup>-4</sup>		
μ (Pa.s)		0.03	0.001	0.001
ρ (kg.m <sup>-3</sup> )		2202	1000	1000
v(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )		1.36×10 <sup>-5</sup>	1.00×10 <sup>-6</sup>	1.00×10 <sup>-6</sup>
Re		3.05×10 <sup>-2</sup>	4.15×10 <sup>-3</sup>	
Re fixé		3.05×10 <sup>-2</sup>	3.05×10 <sup>-2</sup>	3.05×10 <sup>-2</sup>
V <sub>maquette froide</sub> à Re <sub>maquette chaude</sub> constant			0.011	0.03
Q <sub>équivalent eau</sub> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ) à Re constant			2.97×10 <sup>-5</sup>	
à vitesse V <sub>équivalent eau</sub> constant			0.011	0.011
débit Q <sub>équivalent eau</sub> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ) à vitesse V <sub>maq froide</sub> constante (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )			2.9727×10 <sup>-5</sup>	1.6515×10 <sup>-6</sup>

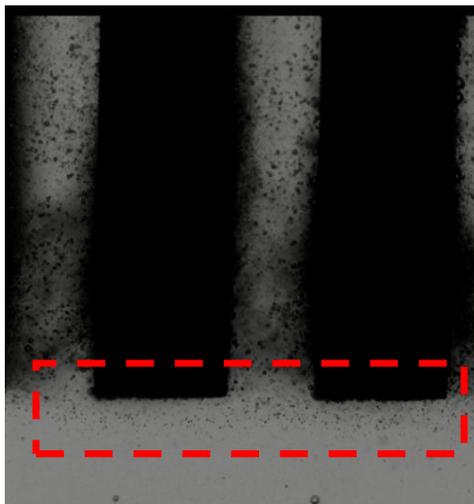


FIGURE AN-17 – Entrainement par le liquide des bulles électrogénérées dans le gap anode-cathode.

# Gestion optimale du gaz électrogénéré dans un réacteur d'électroréduction de minerai de fer

## Résumé

Le gaz électrogénéré dans les réacteurs électrochimiques est un phénomène à la fois électrochimique et hydrodynamique. La chute ohmique dans la solution électrolyte est l'un des paramètres importants à évaluer pour l'optimisation des réacteurs électrochimiques. Elle est due à la résistance de la solution, donc, à sa conductivité électrique et la distance entre les deux électrodes. Pour réduire la consommation énergétique de la cellule de réduction électrolytique de particules d'hématite en fer métallique, on a étudié la conception des anodes, sièges de la production des bulles d'oxygène, dans deux cellules équivalentes d'électrolyse d'eau dans un milieu alcalin. Les résultats ont montré que seulement 25% de l'anode est réellement active et que le taux de rétention augmente le long de l'anode et les bulles atteignent leur vitesse terminale dès 50% de la hauteur de l'anode. Ceci nous a permis de formuler des recommandations qui permettent d'avoir les meilleures conditions de désengagement des bulles électrogénérées, pour une consommation énergétique plus faible du procédé électrochimique.

**Mots clés :** Conception d'anode, distribution de la densité de courant, chute ohmique, vitesse des bulles, découplage électrochimie/hydrodynamique.

---

# Optimal anode design of electrogenerated gas of electrochemical reactor for iron production

## Abstract

Electrogenerated gas in electrochemical reactors is considered as an electrochemical and hydrodynamic phenomenon. The ohmic drop in the electrolyte solution is one of important parameter to evaluate for the optimization design of electrochemical reactors. It is due to the resistance of the solution, therefore, its electrical conductivity and of the distance between the two electrodes. To reduce the energy consumption of the electrolytic reduction cell of hematite particles to metallic iron, we studied the design of anode, the location of oxygen bubbles production, in two equivalent cells for water electrolysis in an alkali media. The results showed that the gas hold up increases along the anode and only 25% of the initial anode height is actually active. Moreover the bubbles reach their terminal velocity after 50% of the initial anode height. This allowed us to formulate recommendations that allow the best conditions of bubbles electrogenerated disengagement and low energy consumption.

**Keywords** : Anode design, current density distribution, ohmic drop, bubble velocity, decoupling electrochemistry/hydrodynamics.

---