

ÉTUDE D'UN RÉACTEUR ÉLECTROCHIMIQUE TUBULAIRE EN RÉGIME D'ÉCOULEMENT PULSÉ

1. Distribution de concentration et transfert de matière

A. GADRI*, A. RATEL*, S.S. ROMDHANE*, G. LACOSTE**
* *École nationale d'ingénieurs de Gabès, Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie.*
** *ENSIGC, Chemin de la Loge, F-31078 Toulouse, France.*

(Soumis en décembre 1991, accepté en mars 1992)

RESUME

L'effet de la pulsation hydrodynamique sur le courant d'électrolyse à une électrode tubulaire traversée par l'électrolyte a été étudié théoriquement dans un domaine de nombre de Reynolds variant de zéro à 860 environ ; l'amplitude et la fréquence de pulsation allant respectivement jusqu'à 4,5 cm et 2 Hz .

Il ressort du modèle théorique simplifié, dont la convenance a été vérifiée en écoulement permanent, que le transfert diminue légèrement quand on augmente la fréquence ou l'amplitude, puis augmente considérablement.

ABSTRACT

The effect of flow pulsations on the current reduction at a tubular cathode has been studied theoretically in the range of Reynolds number going up to 860, the amplitude and the frequency varying respectively from zero to 4.5 cm and 2 Hz.

The most important result of the application of the model, of which the convenience has been tested in steady flow, is that the transfer rate is decreased at low frequencies and amplitudes compared to the value at steady state ; the improvement is more than 300% when the amplitude or the frequency increases.

INTRODUCTION

La pollution et / ou la perte de métaux lourds provenant essentiellement d'activités industrielles sont devenues très préoccupantes. Les métaux apparaissent sous forme de solutions mises en oeuvre dans des installations largement développées dans le monde (chaînes de galvanoplastie, effluents de mégisserie, bains photographiques, etc.) et menacent l'environnement par leurs

rejets directs dans le milieu naturel. Leur récupération semble, dans l'état actuel de la technique, d'autant plus complexe et moins rentable, a priori lorsque les solutions métalliques sont diluées mais encore polluantes. La surimposition d'une pulsation à l'écoulement de la solution à traiter montre que le rendement de l'électrolyse peut être amélioré. D'autre part, il semble que la pulsation puisse convenir également aux exigences de la chimie fine et constituer une technique de division de phase dans les réacteurs d'électrosynthèses organiques.

L'étude que nous présentons ici constitue une première partie d'un travail entrepris sur un élément de l'électrode volumique, dite électrode en nid d'abeille, percolée par un liquide évoluant sous un régime d'écoulement pulsé. Les résultats de toutes les parties de ce travail devraient nous permettre de dégager d'éventuels avantages de ce type d'électrodes par rapport aux électrodes volumiques granulaires, en particulier pour des valeurs de paramètres de pulsation défavorables pour ces dernières. Cette première partie est consacrée à l'étude de distribution de concentration et au transfert de matière entre un tube et un électrolyte le traversant sous un régime d'écoulement pulsé. Dans une deuxième partie, nous présenterons l'étude des distributions de potentiel et de courant dans le cas où un potentiel constant est appliqué au tube telle que la cinétique du processus électrochimique s'y produisant soit contrôlée par la diffusion; un fil inattaquable tendu le long de l'axe du tube joue le rôle d'électrode auxiliaire.

L'effet de la pulsation dans l'écoulement du fluide a été largement étudié en transfert thermique, beaucoup moins en transfert de matière et les résultats étaient parfois contradictoires. West & Taylor (1952) ont étudié le problème du transfert de chaleur dans des tubes et en écoulement pulsé; ils ont trouvé qu'il n'y a pas d'augmentation de transfert quand l'écoulement est laminaire et que celui-ci augmente de 70% en régime turbulent. Mueller (1957) trouva par contre que la moyenne temporelle et spatiale du nombre de Nusselt est plus faible en régime pulsé qu'en régime permanent. Krasuk & Smith (1963) ont étudié la cinétique de dissolution du B-naphtol dans l'eau en écoulement pulsé dans un tube; le domaine du nombre de Reynolds exploré est de 0 à 11000; ils ont montré que le coefficient de transfert augmente avec la fréquence et l'amplitude de pulsation. Harris (1967) trouva que l'augmentation du transfert est fonction, entre autres, du rapport de l'amplitude au rayon du tube. Alabastro & Hellums (1969) sont parmi les premiers à avoir étudié le problème théoriquement. Pour résoudre l'équation de diffusion-convection analytiquement, ils ont utilisé une méthode de perturbation de deuxième ordre pour les deux cas limites de faibles et grandes fréquences et ont donné des solutions numériques pour les valeurs intermédiaires. Ils ont montré que pour de très faibles fréquences, le nombre de Nusselt moyen dans le temps était plus faible que celui de l'écoulement permanent; pour les fréquences élevées la variation du nombre de Nusselt est positive au-delà d'une certaine valeur critique de fréquence f_c et négative quand la fréquence est plus faible que f_c .

Malheureusement, l'une des restrictions de cette étude est qu'il ne doit pas y avoir d'inversion d'écoulement. Mc Michaël (1973) et Mc Michael & Hellums (1975) ont résolu le problème de deux manières différentes et ont trouvé que le nombre de Nusselt en écoulement pulsé, sans inversion et pour des faibles fréquences, est inférieur à celui relatif à l'écoulement permanent. Patel & Jolls (1975), en utilisant la technique de l'électrode fonctionnant en régime diffusionnel, trouvèrent que le taux de transfert moyen est légèrement différent de celui obtenu en écoulement stationnaire. Gupta (1982) a considéré le problème de transfert des masses et de chaleur à partir de la surface d'un solide à un fluide évoluant sous un écoulement pulsé dans deux cas : avec et sans inversion d'écoulement. Il a trouvé que le coefficient de transfert peut être considéré comme la somme de deux composantes, l'une constante et l'autre oscillatoire qui dépend de l'amplitude α , du taux de cisaillement à la paroi et du paramètre adimensionnel de fréquence $F_p = (\omega/s)(sL^2/D)^{1/3}$ où ω est la fréquence angulaire, s le taux de cisaillement, L la longueur de la surface d'échange et D la diffusivité. Par ailleurs, le coefficient ne s'améliore, par rapport au régime permanent, que lorsque $\alpha > 2$. La forme du signal en fonction du temps présente alors quatre extrémums par période de pulsation au lieu de deux dans le cas où α est petit. Quand F_p devient suffisamment grand, le transfert est pratiquement inchangé quel que soit α . Saylor & Berman (1987) ont étudié le transfert convectif de l'oxygène dans le sang et dans d'autres liquides en écoulement pulsé dans des tubes rigides. Ils rapportent que le transfert de matière peut être caractérisé par six groupes adimensionnels dont le nombre de Womersley, le paramètre de fréquence et d'autres facteurs géométriques. Les auteurs présentent des profils de concentration à l'intérieur du tube et la variation de la moyenne temporelle du nombre de Nusselt le long du tube.

ÉCOULEMENT PULSÉ DANS UN TUBE

Dans le cas d'un écoulement pulsé dans un tube, l'équation de mouvement s'écrit :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \quad (1)$$

Si le gradient de pression est de la forme :

$$-\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} = x_0 + x_1 \cdot e^{i\omega t} \quad (2)$$

La solution de l'équation (1) comporte alors deux termes dont l'un est constant :

$$v_0 = \frac{x_0}{4.u} (R^2 - r^2) \quad (3)$$

Le deuxième terme est périodique :

$$v_1 = -\frac{i.x_1}{\omega} \left[1 - \frac{J_0(k.r.i^{3/2})}{J_0(k.R.i^{3/2})} \right] e^{i.\omega.t} \quad (4)$$

où

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{u}}$$

et J_0 désigne la fonction du Bessel de première espèce et d'ordre zéro.

V_1 est déterminé en ne considérant que la partie réelle de l'équation(4)

Si l'expression de V_0 est connue

$$x_0 = \frac{v_{max}}{R^2} . 4v = \frac{-8v}{R^2} \quad (5)$$

celle de V_1 est déterminée en écrivant l'équation aux dimensions de ce paramètre qui ne dépend que de l'amplitude et de la fréquence de pulsation.

$$x_1 = a.\omega^2 \quad (6)$$

L'expression finale de V peut alors s'écrire

$$v = \bar{v} \left\{ 2 \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) + \frac{a\omega}{\bar{v}} \sin(\omega t) (1 - re) - \frac{a\omega}{\bar{v}} \cos(\omega t) im \right\} \quad (7)$$

où

$$re = \frac{Re_2 Re_1 + Im_1 Im_2}{(Re_2^2 + Im_2^2)} \quad (8)$$

$$im = \frac{Re_2 Im_1 - Im_2 Re_1}{(Re_2^2 + Im_2^2)} \quad (9)$$

$$Im_1 = Im (J_0 (k.r.i^{3/2})) \quad (10)$$

$$\operatorname{Re}_1 = \operatorname{Re} (J_0 (k.R.i^{3/2})) \quad (11)$$

$$\operatorname{Im}_2 = \operatorname{Im} (J_0 (k.R.i^{3/2})) \quad (12)$$

$$\operatorname{Re}_2 = \operatorname{Re} (J_0 (k.R.i^{3/2})) \quad (13)$$

Outre le nombre adimensionnel dit de Womersley

$$\omega_0 = R \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} \quad (15)$$

le profil de vitesse dans le tube dépend également du nombre de Strouhal

$$Sr = \frac{\omega R}{V} \quad (16)$$

PROFILS DE CONCENTRATION ET TRANSFERT DE MATIERE

L'équation de diffusion -convection écrite en supposant le régime quasi-stationnaire (terme d'accumulation négligé)

$$V_z(r) \frac{\partial C}{\partial z} = D \left\langle \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right\rangle \quad (16)$$

Etant donné que l'inversion de vitesse n'a pas lieu en même temps partout dans le tube et qu'en particulier les filets de liquide au voisinage de la paroi sont en avance de phase par rapport à ceux du coeur, une difficulté apparaît quand on veut poser les conditions aux limites. Afin de trouver une solution analytique approchée nous avons alors supposé linéaire la vitesse à l'intérieur de la couche limite de diffusion ; celle-ci étant très mince comparativement à la couche limite hydrodynamique dans le cas des liquides ($Sc : 10E3$ à $10E4$).

Etablissement de la vitesse linéarisée:

En posant $y = R - r$

la vitesse linéarisée peut s'écrire :

$$V_z = p(t)y \quad (17)$$

$p(t)$ est la pente de la vitesse à la paroi.

Partant de l'expression suivante de la vitesse :

$$v = V_{\max} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) - i \cdot a \cdot \omega \cdot \left[1 - \frac{J_0(k \cdot r \cdot i^{3/2})}{J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2})} \right] e^{i \cdot \omega \cdot t} \quad (18)$$

on obtient :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_{y=0} = - \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{2 \cdot V_{\max}}{R} - i \cdot a \cdot \omega \cdot k \cdot i^{3/2} \cdot \left[\frac{J_1(k \cdot R \cdot i^{3/2})}{J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2})} \right] e^{i \cdot \omega \cdot t} \quad (19)$$

car on a la propriété : $J_0' = -J_1$.

En prenant la partie réelle de cette expression , on obtient :

$$v(y,t) = \left\{ \frac{2 \cdot V_{\max}}{R} - a \cdot \omega \cdot \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} \cdot \left(\cos \frac{\pi}{4} \cdot (\text{Re}1 \cdot \cos \omega t - \text{Im}1 \cdot \sin \omega t) \right. \right. \\ \left. \left. + \sin \frac{\pi}{4} \cdot (\text{Re}1 \cdot \sin \omega t + \text{Im}1 \cdot \cos \omega t) \right) \right\} \cdot y \quad (20)$$

avec

$$\text{Re}1 = \frac{\text{Re}(J_1(k \cdot R \cdot i^{3/2})) \cdot \text{Re}(J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2})) + \text{Im}(J_1(k \cdot R \cdot i^{3/2})) \cdot \text{Im}(J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2}))}{(\text{Re}(J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2})))^2 + (\text{Im}(J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2})))^2} \quad (21)$$

et

$$\text{Im}1 = \frac{\text{Im}(J_1(k \cdot R \cdot i^{3/2})) \cdot \text{Re}(J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2})) - \text{Re}(J_1(k \cdot R \cdot i^{3/2})) \cdot \text{Im}(J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2}))}{(\text{Re}(J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2})))^2 + (\text{Im}(J_0(k \cdot R \cdot i^{3/2})))^2} \quad (22)$$

Re et Im désignent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire et J_1 est la fonction de Bessel de première espèce qui s'écrit sous forme intégrale :

$$J_1(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(\theta - x \cdot \sin(\theta)) d\theta \quad (23)$$

Profil de concentration:

En négligeant par la suite le terme $(1/r) \cdot \partial C_A / \partial r$ devant $\partial^2 C_A / \partial r^2$ car r est grand dans cette couche ($r \approx R$), l'équation (16) devient :

$$p(t) \cdot y \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (24)$$

les conditions aux limites sont:

$$\begin{aligned} -C=0 & \quad \text{à } y=0 \quad \text{pour tout } z>0 \\ -C=C_\infty & \quad \text{à } y=\infty \quad \text{pour tout } z>0 \\ -C=C_\infty & \quad \text{à } z=0 \quad \text{pour tout } y>0 \end{aligned} \quad (25)$$

En utilisant la méthode de combinaison de variables, on obtient :

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \int_0^\eta \exp(-\eta^3) d\eta \quad (26)$$

avec

$$\eta = \left(\frac{p(t)}{9 \cdot D \cdot z} \right)^{1/3} \cdot y$$

et

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty \exp(-t) \cdot t^{x-1} dt$$

Le courant est alors obtenu à partir de l'équation(27)

$$I = n \cdot F \cdot D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot L = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C_\infty}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \left(\frac{p(t)}{9 \cdot D \cdot z} \right)^{1/3} \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot L \quad (27)$$

Le courant moyen instantané est:

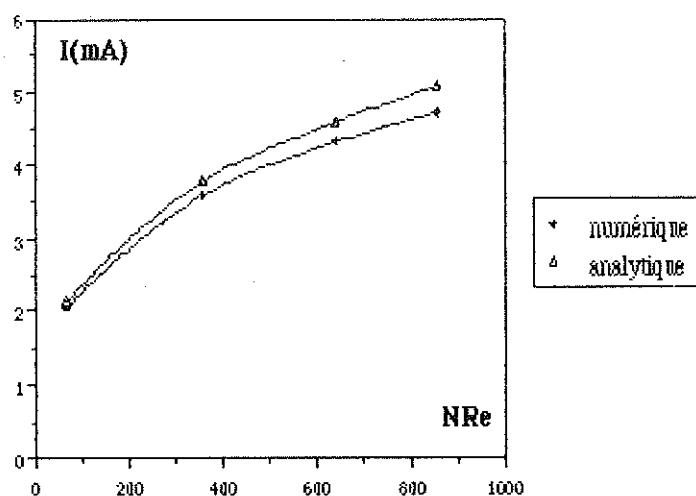
$$I(t) = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L I(t,z) dz \quad (28)$$

et le courant moyen au cours d'une période est:

$$\bar{I} = \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt \quad (29)$$

Afin de vérifier la validité des hypothèses simplificatrices ($(1/r) \partial CA/\partial r \ll \partial^2 CA/\partial r^2$ et vitesse linéaire au voisinage immédiat de l'électrode) qui ont permis d'obtenir une solution analytique approchée en régime pulsé , nous avons choisi de comparer (Fig 1) les résultats obtenus par méthode numérique et analytiquement moyennant les mêmes hypothèses de l'équation de bilan matière en régime permanent.

On constate que les deux solutions sont les mêmes à huit pour cent près.



**Fig 1 : comparaison entre résultats numérique et analytique
 - en régime permanent.**

Résultats:

En se plaçant dans les conditions de la réduction en régime diffusionnel de $Fe(CN)_6^{3-}$ à la concentration $10^{-3}M$ dans la soude 1N ($D=0.64.10^{-9}m^2/s$) sur un tube de nickel de 5 cm de diamètre et de hauteur 25 cm, on obtient les résultats suivants:

Les figures (2) et (3) présentent un exemple de profils de concentration illustrant la fluctuation de l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle au cours d'une période de pulsation .

Les figures(4) et(5) regroupent respectivement les signaux enregistrés pour diverses fréquences et amplitudes. . On constate, en particulier, que pour $f=0.5Hz$ et $a=0.38cm$ la courbe présente deux extrémums par période de pulsation au lieu

de quatre obtenus généralement quand on augmente l'amplitude ou la fréquence. Les figures(6) et (7) montrent que le transfert ne s'améliore pas toujours quand on surimpose une pulsation à l'écoulement permanent puisque le courant décroît et passe par un minimum avant qu'il n'augmente considérablement avec l'amplitude ou avec la fréquence. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Alabastro (1969)

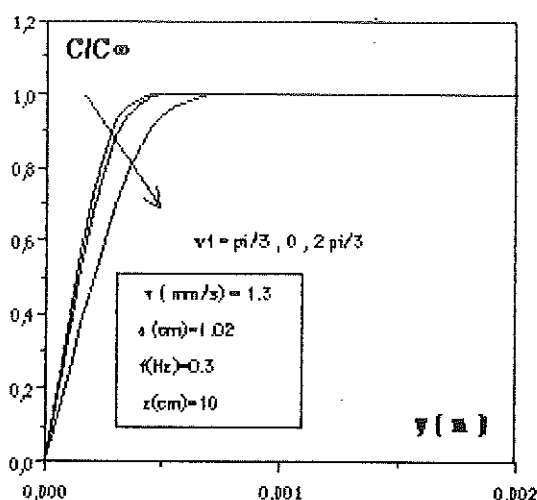


Fig 2: profils de concentration au voisinage de la cathode pour $0 \leq \nu t < \pi$.

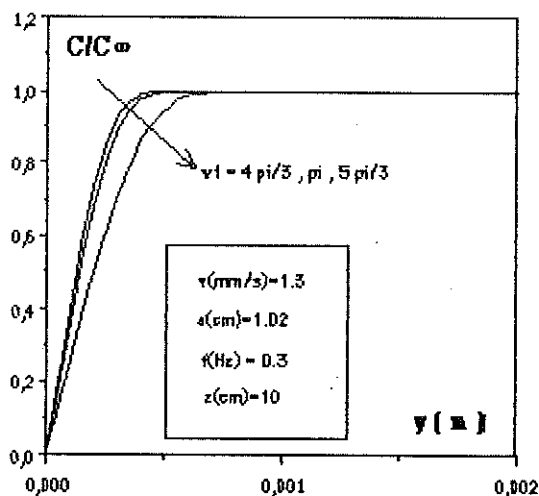


fig 3: Profils de concentration au voisinage de la cathode pour $0 \leq \pi \leq 5.\pi/3$.

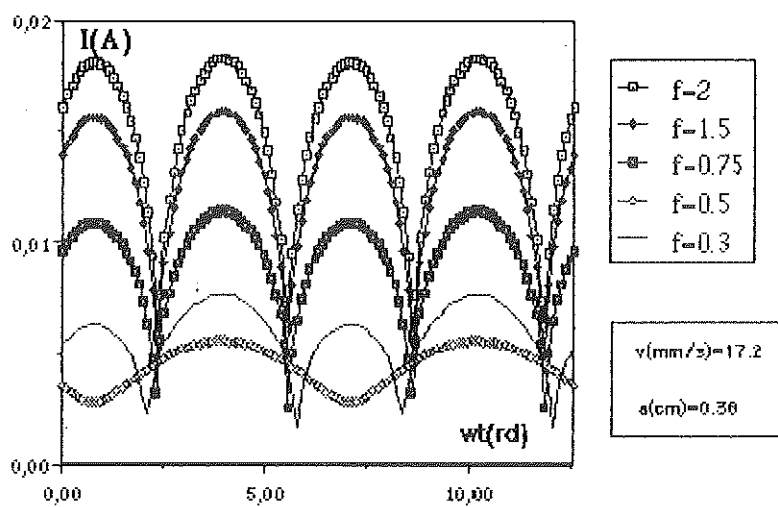


Fig 4: Courant en fonction de wt pour différentes fréquences.

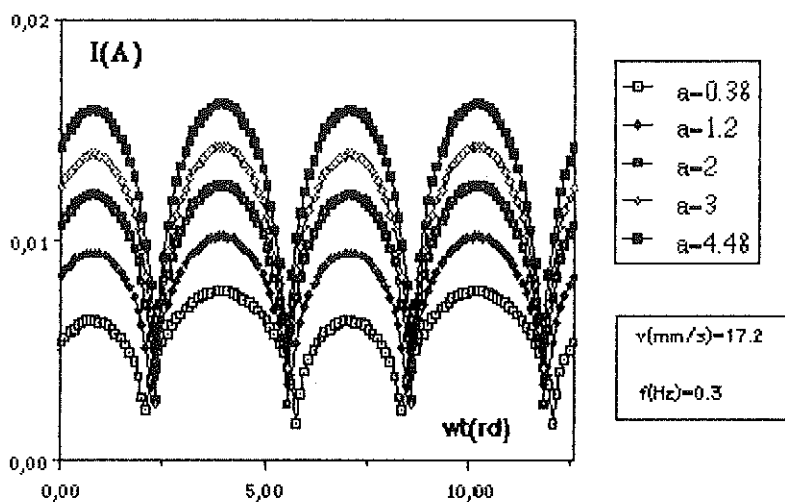


Fig 5: courant en fonction de wt pour différentes amplitudes.

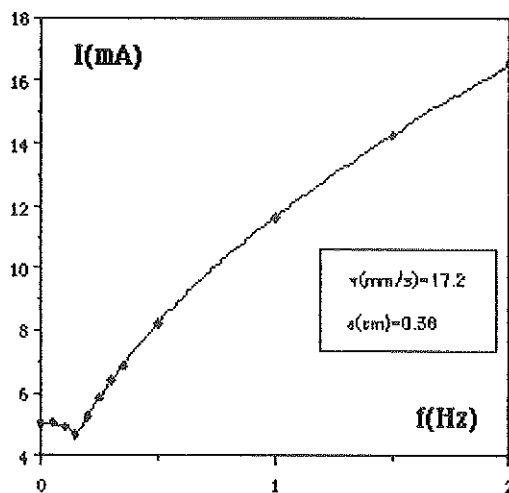


Fig 6: Influence de la fréquence sur le courant moyen d'électrolyse

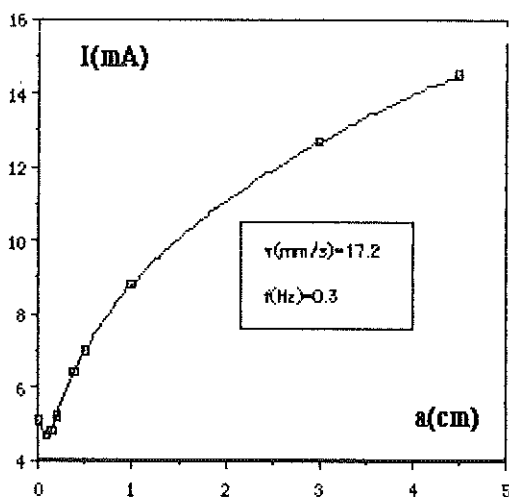


Fig 7: Influence de l'amplitude sur le courant moyen d'électrolyse.

Nomenclature

- a : Amplitude de pulsation
- C : Concentration molaire

- C_{∞} : Concentration à l'entrée = concentration au sein de la solution
D : Coefficient de diffusion
f : fréquence de pulsation
F : Constante de Faraday = 96487 cb
I : Intensité de courant
Im : Partie imaginaire
 J_0 : Fonction de Bessel d'ordre zéro
 J_1 : Fonction de Bessel d'ordre 1
 $K = (\omega / \nu)^{1/2}$
L : Hauteur du tube
n : Nombre d'électrons échangés
 N_{Re} : Nombre de Reynolds
P : Pression
r : Coordonnée radiale = distance à l'axe du Tube
R : Rayon du Tube
Re : Partie réelle
 Sc : Nombre de Schmidt
 Sr : Nombre de Stronhal
t : Temps
V : Vitesse instantannée locale de l'électrolyse
 \bar{V} : Vitesse moyenne de l'électrolyse
 $V_{max} = 2\bar{V}$
z : Coordonnée axiale = distance au bas du Tube
 ν : Viscosité cinématique
 μ : Viscosité dynamique
 ρ : Densité
 ω : Vitesse angulaire de pulsation = $2\pi \cdot f$
 ω_0 : nombre de Womersley = $R (\omega / \nu)^{1/2}$

Bibliographie :

- [1] ALABASTRO. E ; HELLUMS. J
A theoretical study on diffusion in pulsating flow.
AICHE J. (1969) vol. 15, N°2, 164-170.
- [2] HARRIS. H. G. ; GOREN. S. L.
Axial diffusion in a cylinder with pulsed flow.
Chem. Eng. Sci. (1967) vol. 22, pp. 1571-1576

- [3] GUPTA S.K ; PATEL R.D ; ACKERBERG. R.C.
Wall Heat / Mass transfer in pulsatile flow
Chem. Eng. Sci. (1982) vol. 37, pp. 1727-1739
- [4] KRASUK J. H ; SMITH J. M.
Mass transfer in a pulsed column
Chem. Eng. Sci (1963) vol. 18, pp. 591-598.
- [5] Mc MICHAEL. W.J.
Ph. D. Thesis, Rice University (1973)
- [6] Mc MICHAEL. W.J. ; HELLUMS J.D
Interphase Mass and heat transfer in pulsatile flow.
AIChE J. (1975) vol.21, pp.743-752.
- [7] MUELLER. W.K.
Proc. Fifth. Midwestern Conf. Fluid Mech.
Ann. Arbor (1957) pp.146.
- [8] PATEL. A.D. ; Mc. FELEY. J. J ; JOLLS. K. R.
Wall mass. transfer in laminar pulsatile flow in a Tube.
AIChE. J. (1975) vol.21, pp.259-267.
- [9] SAYLOR R. D. ; BERMAN. J.
Convective mass. transfer with pulsatile flow in straight rigid
tubes
Chem. Eng. comm. (1987), vol.52, pp. 215-235.
- [10] WEST. F.B. ; TAYLOR A.T.
The effect of pulsations on Heat transfer. Turbulent
flow of water inside tubes.
Chem. Eng. Progress (1952) vol.48, pp.39-43.