

Conception optimale de l'anode d'une cellule de production de fer par voie électrochimique vis à vis du dégagement d'oxygène

L. ABDELOUAHED, G. VALENTIN, S. PONCIN, F. LAPICQUE

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS – Université de Lorraine, ENSIC, BP 20451, F-54001 Nancy, France

Résumé

Une étude hydrodynamique de l'écoulement à bulles a été réalisée dans l'espace compris entre deux lames de l'anode d'une cellule d'électrolyse de l'eau en milieu alcalin. L'ascension des bulles induisant le désengagement des bulles dans ces réacteurs est due, du fait de la grande différence entre les densités du gaz et du liquide, à la force de flottabilité. Les mesures réalisées par caméra rapide équipée d'un zoom puissant ont permis de déterminer le taux de vide, le diamètre moyen des bulles d'oxygène, ainsi que leurs vitesses ascensionnelles. Les résultats obtenus montrent que les bulles atteignent leurs vitesses terminales ascensionnelles à une distance de 15-20 millimètres du bas de l'anode, ceci étant lié au fait que les bulles conservent leurs diamètres à partir des dix premiers millimètres. L'existence d'une accélération des bulles électrogénérées liée à la recirculation de l'électrolyte dans l'espace entre deux dents d'anode a de même été mise en évidence. Ces résultats ont permis de proposer des modifications de la géométrie des anodes afin d'améliorer le désengagement des bulles électrogénérées et par conséquent de réduire la consommation énergétique du procédé électrochimique.

Abstract

Hydrodynamic characterization of bubble flow was carried out in the lantern anode blade of a water electrolysis cell in an alkaline media. Disengagement of bubbles is mainly due by natural convection, where the bubbles rise through their buoyancy. In this study, the gas hold up, the average diameter of oxygen bubbles, as well as their rise velocity was determined using a high speed camera and a high magnification zoom. It was observed that the bubbles reach their terminal velocities after 15-20 millimeters. This is explained by the fact that bubble diameter remain constant after the first ten millimeters. It has also shown the existence of an acceleration of bubbles electrogenerated by recirculation of the electrolyte in the space between two blades. This allowed us to make recommendations that allow the best disengagement of bubbles electrogenerated and for a lower energy consumption of the electrochemical process.

Mots clés: Conception d'anode, champ de vitesse, vitesse des bulles, taux de rétention.

1. Introduction

Le procédé électrochimique en question est un procédé triphasique faisant intervenir des particules de minerais, la solution électrolyte et l'oxygène généré dans le réacteur. La cellule est inclinée à 45° et fonctionne en écoulement continu à une température de 110 °C et sous pression atmosphérique (Figure 1.a). Elle est composée d'une anode constituée d'une série de lames parallèles formant un espace inter-anodes pour le désengagement des bulles d'oxygène. La cathode est une plaque plane

placée perpendiculairement à l'anode offrant un espace principal pour le passage de la suspension de particules d'hématite.

L'objectif de cette étude est d'étudier, en absence et en présence d'un écoulement forcé de liquide, le comportement des bulles électrogénérées dans l'espace inter-anodes et dans l'ensemble du réacteur afin de proposer une géométrie optimisée du réacteur permettant de réduire la consommation énergétique.

2. Dispositif expérimental

Un travail antérieur de simulation monophasique dans la cellule constituée de plusieurs lames (Figure 1.a) [1] a montré que le liquide était quasiment stagnant dans l'espace inter-anodes (Figure 1.b), ce qui nous a incité à travailler, dans un premier temps, dans une cellule sans écoulement forcé de liquide afin de caractériser l'écoulement dans l'espace inter-anodes. Ainsi, dans ce cas, la vitesse du liquide dans l'espace compris entre deux ailettes de l'anode sera principalement due au mouvement ascendant des bulles d'oxygène. La géométrie de la cellule a de ce fait été simplifiée en ne considérant qu'un espace inter-anodes.

La cellule est composée de quatre électrodes en nickel : deux anodes et deux cathodes comme le montre la Figure 2. La mesure de la vitesse des bulles et du taux de rétention local est réalisée à l'aide d'une caméra rapide.

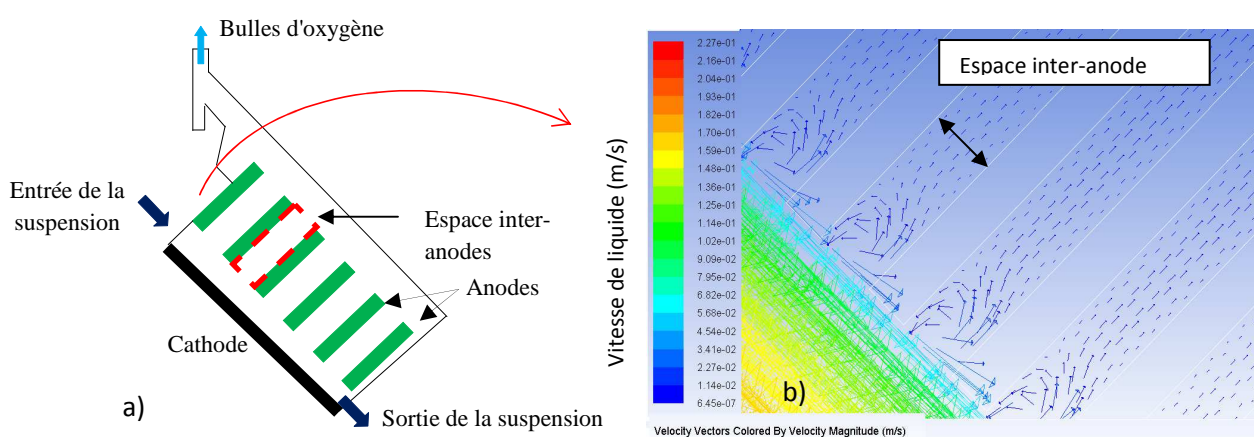


Figure 1: a) Schéma de principe de la cellule pilote pour la réduction d'hématite pour la production de fer [2], b)

Champ de vitesse de liquide seul [1].

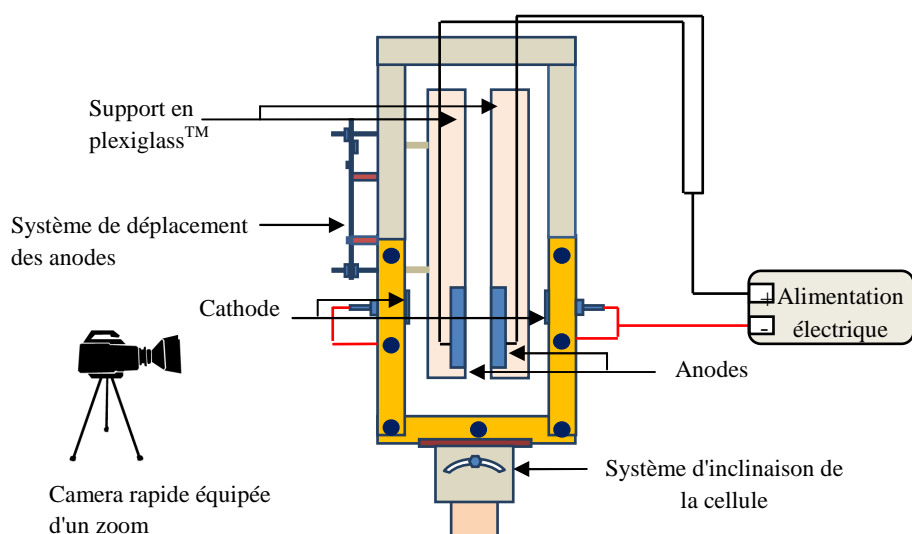


Figure 2: Dispositif expérimental pour la mesure de la vitesse des bulles et du taux de rétention.

Les essais ont été réalisés avec une solution de soude de 0.5M à température ambiante, possédant une viscosité égale à 10^{-6} m².s⁻¹. L'étude des caractéristiques des bulles a de même été menée en présence d'un écoulement forcé de liquide dans un réacteur électrochimique comportant 20 lamelles.

3. Résultats

Bien que les mesures aient été réalisées pour trois densités de courant différentes, seuls les résultats obtenus pour une densité de courant de 1000A/m² seront présentés ici.

3.1. Cellule fonctionnant sans écoulement forcé de liquide

3.1.1. Forme et diamètre des bulles

Comme le montre la Figure 3.a, les bulles électrogénérées ont une forme parfaitement sphérique. Aucune coalescence entre deux bulles n'a été observée, ce qui était prévisible du fait de leur rigidité liée à leur taille. Néanmoins, la coalescence des bulles peut avoir lieu sur la surface d'électrode avant l'étape de détachement de la bulle [3] [4] [5]. Le diamètre moyen des bulles est de 60 μ m dans les 5 premiers millimètres de hauteur d'anode. À partir de 15mm, les bulles grossissent le long de l'anode et atteignent un diamètre moyen de l'ordre de 120 μ m (Figure 3.b). Cette augmentation de taille de bulle peut être due, du fait de l'absence de coalescence, au transfert de matière d'oxygène dissous dans la solution vers les bulles électrogénérées [6].

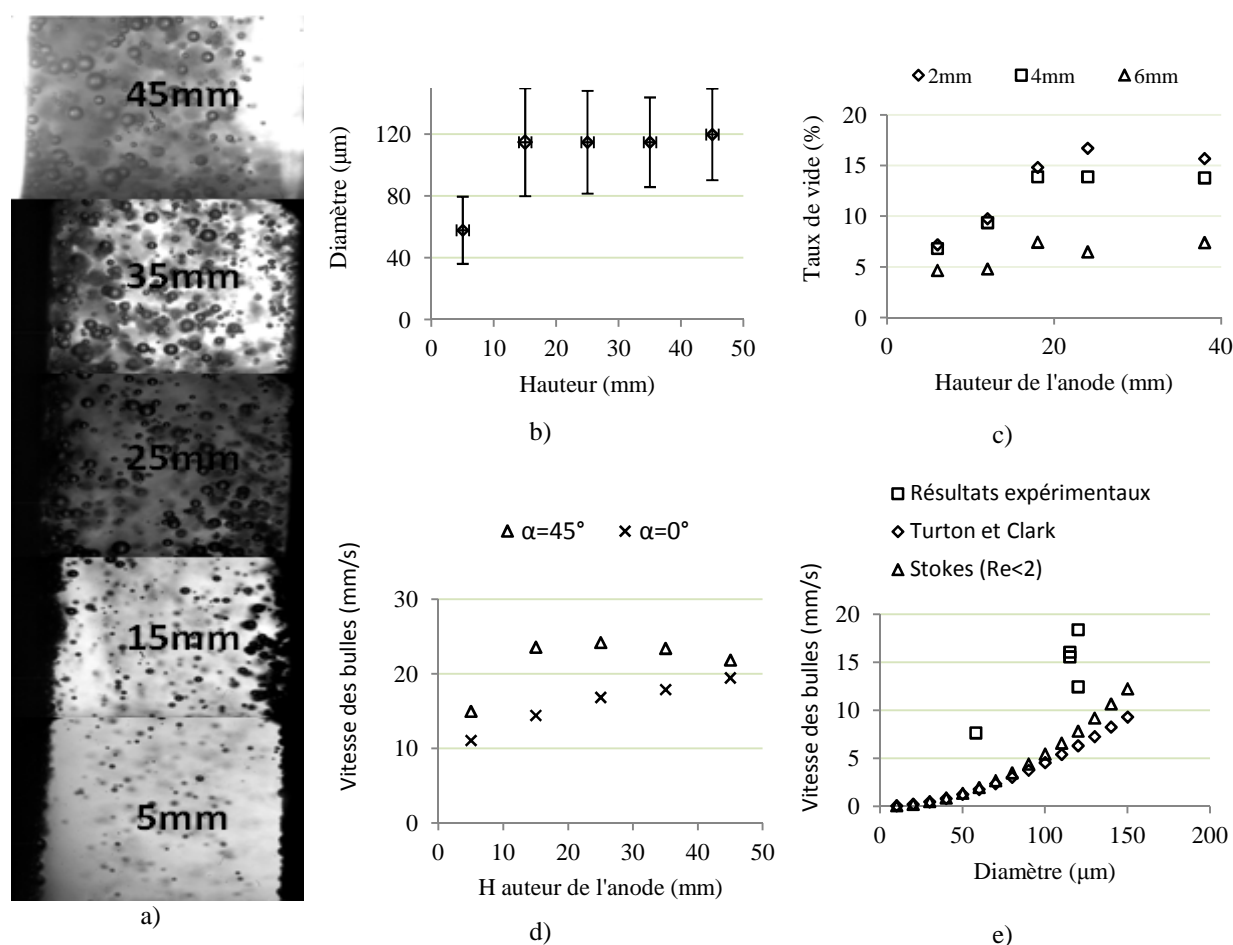


Figure 3: Désengagement des bulles d'oxygène le long du canal de l'anode, a) Images des bulles d'oxygène le long de l'anode (cas: $e = 6$ mm, $\alpha = 0^\circ$), b) Profil axial du diamètre moyen des bulles, c) Taux de rétention pour différents espaces inter-anodes (2, 4 et 6 mm), d) Effet de l'angle d'inclinaison de la cellule sur la vitesse des

bulles pour $e = 6$ mm, e) Comparaison entre la vitesse des bulles mesurée (cas: $e = 6$ mm, $\alpha=0^\circ$, 0.5M NaOH à T ambiant) et la vitesse ascensionnelle calculée en considérant une bulle isolée de $120\mu\text{m}$ dans un milieu infini.

3.1.2. Taux de vide

Le profil axial du taux de rétention local dans l'espace inter-anodes est montré dans la Figure 3.b pour différents espaces inter-anodes ($e=2, 4$ et 6 mm). On remarque que le taux de rétention augmente le long de l'anode. Ceci peut être dû à l'accumulation de bulles liée à la recirculation du liquide observée vers le centre de l'espace inter-anodes (mouvement descendant du liquide). En effet, en bas de l'anode, les bulles d'oxygène montent le long de la paroi. Cependant, à partir d'une hauteur de 12-15 mm, l'essaim de bulles commence à se disperser vers le centre de l'espace inter-anodes où, une partie des bulles (de faible diamètre) est entraînée vers le bas par le liquide descendant. Les résultats expérimentaux montrent par ailleurs que le taux de rétention local diminue considérablement avec l'augmentation de l'espace inter-anodes.

3.1.3. Vitesse ascensionnelle moyenne des bulles d'oxygène

La vitesse ascensionnelle des bulles est de 10 mm/s dans les premiers millimètres de l'anode (Figure 3.d). Ceci correspond à une taille moyenne des bulles de l'ordre de $50\mu\text{m}$. A une hauteur d'anode de 10 mm, la vitesse des bulles atteint une vitesse moyenne de l'ordre de 15 mm/s du fait de l'augmentation du diamètre des bulles par transfert d'oxygène dissous du sein de la phase liquide vers les bulles. Pour une hauteur supérieure à 10 mm, les bulles atteignent leur diamètre et vitesse terminaux avec un ordre de grandeur de diamètre et de vitesse de $120\mu\text{m}$ et 20 mm/s respectivement. On aperçoit une légère augmentation de la vitesse des bulles dans le cas d'une inclinaison des anodes à 45° .

3.2. Cellule fonctionnant en écoulement forcé de liquide

Une cellule fonctionnant en écoulement forcé de liquide prenant en compte les résultats obtenus en batch a ensuite été conçue avec des anodes de hauteur optimisée égale à 20 mm. La cellule comporte 20 anodes placées en parallèle avec un espace inter-anodes de 2 mm.

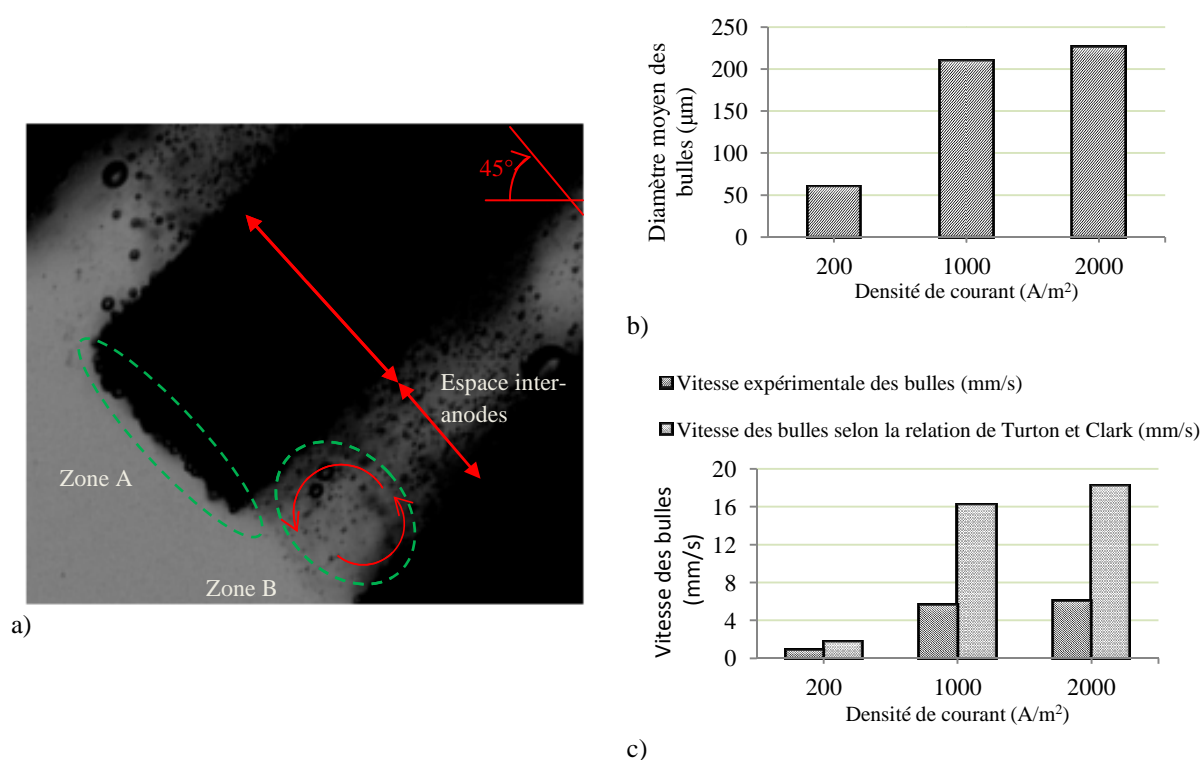


Figure 4: Cellule fonctionnant en écoulement forcé a) Formation du train de bulles au voisinage de l'anode dans la partie inférieure de la cellule, b) Diamètre moyen des bulles en bas de l'anode, c) Comparaison entre la vitesse des bulles en bas de l'anode (zone A) et la vitesse déterminée par la relation de Turton et Clark.

L'étude réalisée sur cette cellule a pour but la visualisation du comportement des bulles dans le réacteur en présence d'un écoulement forcé de liquide. La cellule est alimentée par une solution de soude de 0.5M avec une vitesse d'entrée de liquide dans la cellule de 9 cm/s. La cellule fonctionne à température ambiante et sous pression atmosphérique. Une zone d'entrée de la cellule sans anodes est prévue afin que l'écoulement soit établi dans la partie de la cellule comportant les anodes.

Les résultats obtenus en présence d'un écoulement forcé de liquide montrent que le comportement des bulles dans l'espace inter-anodes est identique à celui observé dans la cellule fonctionnant en batch présentée sur la Figure 2. Les bulles d'oxygène sont parfaitement sphériques et ne coalescent pas du fait de leur rigidité liée à leur taille et aux forces de répulsion [7], [8].

Comme le montre la Figure 4.a, on observe la formation d'un train de bulles en bas de l'anode (zone A). Ceci implique une augmentation de la chute ohmique du fait de l'augmentation du taux de rétention dans cette zone. Le diamètre moyen des bulles est illustré sur la Figure 4.b pour différentes densités de courant. La vitesse de désengagement des bulles correspondante (pour les diamètres déterminés) est représentée sur la Figure 4.c. La vitesse des bulles selon Turton et Clark est calculée également dans le cas d'un milieu infini. La Figure 4.c montre la grande disparité entre la vitesse des bulles mesurée et celle déterminée à partir de la relation de Turton et Clark. Ceci peut être expliqué par le freinage des bulles lié à l'effet de paroi d'une part et, d'autre part, par l'effet stérique des bulles qui n'est pas pris en compte dans la relation de Turton et Clark.

Par ailleurs, la formation de vortex en bas de l'espace inter-anodes (zone B sur la Figure 4.a) augmente également la chute ohmique et empêche le désengagement des bulles dans cet espace.

4. Conclusion et recommandations

Ce travail nous a permis d'étudier le comportement des bulles électrogénérées dans un réacteur électrochimique. L'étude hydrodynamique du taux de rétention dans le cas d'une cellule fonctionnant sans écoulement forcé a montré que le taux de rétention augmente le long de l'anode et diminue avec l'augmentation de l'espace inter-anodes. Les bulles ont un mouvement ascendant et forment un rideau de bulles à proximité de l'anode. Elles atteignent leurs vitesses terminales ascensionnelles à une hauteur d'anode de 15-20 mm correspondant à une distribution efficace de la densité de courant.

L'étude hydrodynamique dans le cas d'une cellule fonctionnant en présence d'un écoulement forcé de liquide nous a de plus permis de constater la formation d'un train de bulles au voisinage de l'anode dans la partie inférieure de la cellule. Afin de réduire l'effet freinant de la surface plane située en bas de l'anode sur la vitesse des bulles, il serait préférable de réduire la largeur de l'anode dans cette zone afin de réduire le temps de séjour des bulles dans cette zone de l'anode. Une autre recommandation permettant de réduire cet effet serait de proposer des anodes avec une forme arrondie, c'est à dire sans angle vif. La formation de vortex entre les anodes peut également être évitée en alimentant la cellule avec une faible vitesse d'entrée de la suspension.

Références

- [1] Abdelouahed L., Valentin G., Poncin S., Lopicque 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.
- [2] Lavelaine H. and Allanore A., Optimized Design of an Iron Electrowinning Cell, Proceedings of the 4th Uicos seminar, 2008.
- [3] Stover R. L., PhD, Bubble coalescence dynamics and supersaturation in electrolytic gas, University of California, Berkeley, 1996.
- [4] Janssen L. and Van Stralen S., *Electrochim. Acta*, 26, 1011, 1981.

- [5] Putt R., PhD, University of California. Berkeley, 1975.
- [6] Vogt H., The rate of gas evolution of electrodes-I. An estimate of the efficiency of gas evolution from the supersaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode, *Electrochimica Acta*, Volume 29, Issue 2, Pages 167–173, 1984.
- [7] 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.
- [8] 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.