

INFLUENCE DE LA PULSATION LIQUIDE SUR LE COMPORTEMENT D'UN RÉACTEUR ÉLECTROCHIMIQUE CONSTITUÉ D'UN LIT DE PARTICULES CONDUCTRICES

Distribution de potentiel et sélectivité

A. GADRI*, A. RATEL*, G. LACOSTE**

* *École nationale d'ingénieurs de Gabès (ENIG), Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie.*

** *ENSIGC, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse, France*

(Soumis en novembre 1992, accepté en novembre 1993)

RÉSUMÉ

Le comportement d'une Electrode Poreuse Percolée Pulsée étant assimilable soit à un réacteur piston, soit à celui d'un réacteur parfaitement agité, les expressions de l'intensité traversant la cellule et de la chute de tension sont établies, pour chaque gamme de fonctionnement.

On montre que la mise en oeuvre d'une Electrode Poreuse Percolée Pulsée autorise l'emploi d'une matrice granulaire plus volumineuse, ayant une hauteur jusqu'à deux fois celle d'une matrice maintenue fixe.

ABSTRACT

The behaviour of the Porous Percolated Pulsated Electrode (3PE) being similar, either to that of a plug-flow reactor or to that of a perfectly-stirred reactor; expressions of intensity through the cell and of voltage drop are established for both working modes.

We show that operating a 3PE reactor allows the use of a granular matrix up to twice as high as that of a fixed-bed reactor.

1 -INTRODUCTION

Une électrode poreuse constituée de granules conductrices percolées est un dispositif particulièrement bien adapté à la récupération de métaux en solution diluées dans les effluents industriels. De nombreux travaux émanant de différents laboratoires français [1-3-4-5] et autres [6-7-8-9-12] ont mis en évidence les propriétés de ces milieux granulaires pulsés. Les avantages de ces électrodes résident principalement dans la possibilité d'obtenir de grandes surfaces par unité de volume, liées à des vitesses de transfert de matière élevées par rapport à celles caractérisant les réacteurs classiques à plaques. Ce type de réacteur est en effet particulièrement performant pour la

revalorisation des métaux ou le traitement de composés présents en faible concentration et qui justifie donc l'utilisation d'une surface d'échange très importante.

C. Rigal [10] a utilisé une électrode granulaire de graphite pour étudier la faisabilité de cette technique dans le cas de l'élimination du mercure dans des solutions d'acide sulfurique. Les résultats obtenus dans le laboratoire ont permis à l'auteur de dimensionner un module de taille industrielle. Comme autre travail utilisant les électrodes percolées dans le domaine de la chimie, on citera celui de C. Molina [11] où l'auteur s'est intéressé à la récupération du cadmium dans les effluents de galvanoplastie.

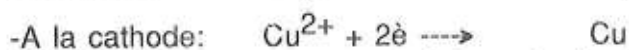
Cependant ce type d'électrode est limité par la distribution de potentiel qui intervient dans la phase liquide et parfois dans la phase solide si celle-ci ne reste pas équipotentielle.

Depuis les premiers travaux de J. SOHM [13] différentes études portant sur les distributions de potentiel dans des électrodes poreuses ont été effectuées [3-5]. Il ressort de ces travaux que la distribution de potentiel est une fonction, pour un système électrochimique donné, des paramètres géométriques et hydrodynamiques.

Dans un précédent article, RATEL [14] a développé tout l'intérêt qu'il y avait à mettre en oeuvre un écoulement pulsé puisqu'il se traduit par une augmentation substantielle du transfert de matière.

Dans cet article nous nous attachons à étudier l'influence de la fréquence et de l'amplitude sur l'évolution de la tension locale d'électrode $E(x)$ définie par la différence de potentiel solide-solution en un point donné de côte x dans le cadre d'un réacteur à champ axial [15] percolé par une solution hydrodynamiquement pulsée. En particulier nous étudions l'effet de cette pulsation liquide de fréquence " f " et d'amplitude " a " en présence d'un écoulement permanent. L'expérimentation porte sur la récupération de cuivre (200 ppm) à partir de solutions sulfuriques 1N.

les réactions électrochimiques sont:



Pour ce qui est de la cinétique de la réduction, nous avons choisi de limiter notre étude au cas où le transfert de matière est limité par la diffusion. Ce choix est également lié au fait que dans ce cas les termes de concentration et de potentiel des équations de bilan de masse et de charge se trouvent découplés entraînant par là une simplification quant au traitement mathématique de ces équations.

2- APPAREILLAGE ET CONDITIONS D'ETUDE

L'appareillage utilisé est schématiquement représenté sur la Fig. 1. Il se compose :

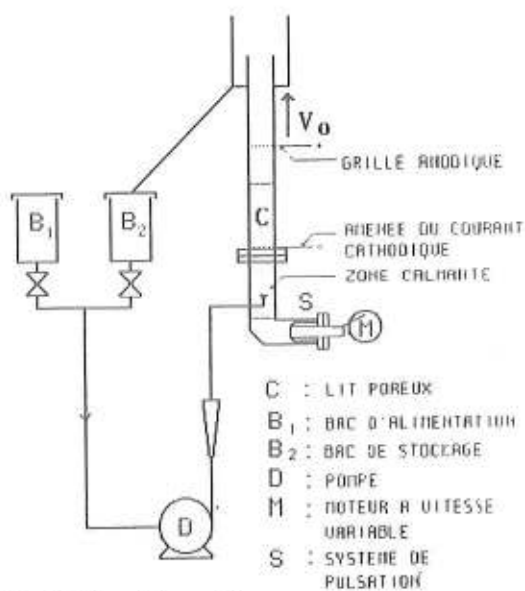


Fig. 1. Schéma de l'appareillage.

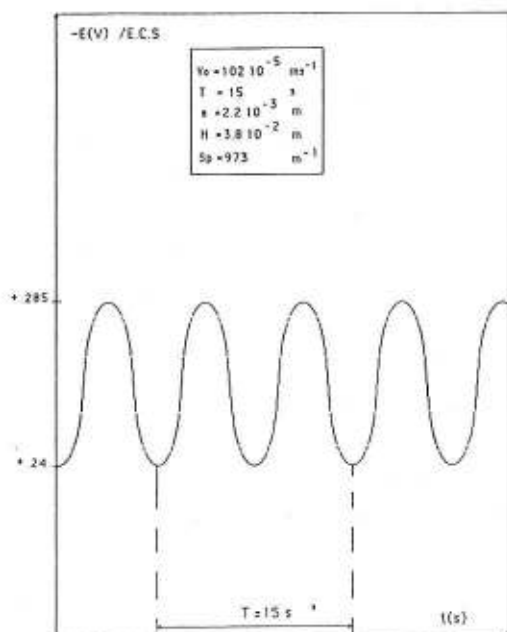


Fig 2- VARIATIONS EXPERIMENTALES DE E(0,t)
 (Cas de non inversion de vitesse)

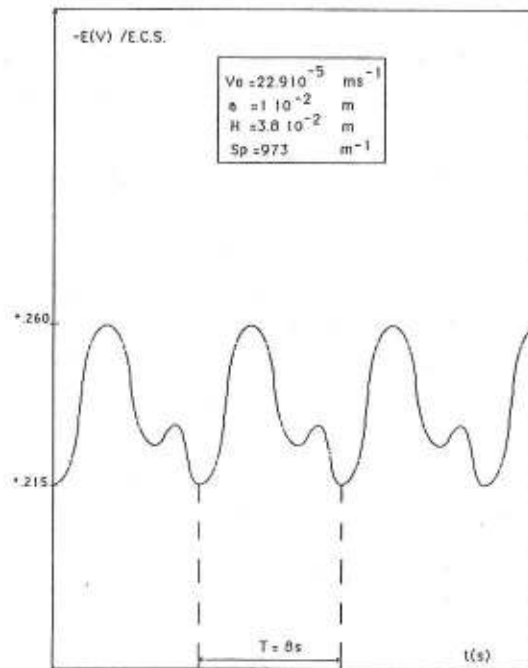


Fig 3- VARIATIONS EXPERIMENTALES DE E(0,t)
 (Cas d'inversion de vitesse)

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

(ii) De système permettant d'engendrer des pulsations constitué d'un soufflet en Téflon déformable à l'intérieur d'un tube de même diamètre que la colonne. L'amplitude de déformation du soufflet est l'amplitude de la pulsation a . La transformation du mouvement de rotation du moteur en mouvement de translation du soufflet est assurée par un système de bielle-manivelle. La vitesse de rotation du moteur impose la fréquence de pulsation f .

Les mesures de la valeur locale de la tension d'électrode ont été réalisées au moyen d'une électrode de référence au calomel saturée munie d'un capillaire de LUGGIN.

Elles ont été enregistrées au cours du temps soit sur une table traçante rapide, soit par un système d'acquisition de données en temps réel. Dans la plage de fréquence et d'amplitude mis en oeuvre les deux techniques ont donné des résultats identiques. Rappelons que la vitesse permanente V_0 , l'amplitude a et la fréquence de la pulsation f ont varié dans les limites suivantes :

$$24.10^{-5} < V_0 < 102.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

$$2,2.10^{-3} < a < 10^{-2} \text{ m}$$

$$0 < f < 2 \text{ Hz}$$

La vitesse instantannée est donnée par:

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

avec la pulsation

$$\omega = 2 \pi f$$

Il a été montré [14] qu'un des paramètres essentiels de l'étude est le nombre sans dimension tel que:

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

En effet ce nombre mesure l'importance relative de la vitesse maximale de pulsation par rapport à la vitesse moyenne et fait apparaître les deux zones de fonctionnement très particulières de ce type de réacteur :

- fonctionnement en réacteur piston (RP) avant l'inversion de vitesse: ($\alpha < 1$)

Cette plage de fonctionnement est défavorable au transfert de matière.

- fonctionnement en réacteur agité continu (RAC) après inversion de vitesse. Dans ce cas, le transfert de matière augmente et la pulsation devient nettement avantageuse dès que $\alpha > 4$

A côté de ces paramètres opératoires les grandeurs mesurables sont :

- les concentrations d'entrée et de sortie C_0 et C_S
 - l'intensité instantanée avec pulsation $I_p(t)$ et sans pulsation I_0 calculables à partir des relations :

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

La valeur moyenne étant donné par :

$$I_p = \frac{1}{T} \int_0^T I_p(t) dt$$

$$I_0 = \int_v k_0 n F S_p C dV$$

Enfin le paramètre essentiel lié à la spécificité de réaction, la valeur locale de la tension d'électrode $E(x,t)$ lié au fait qu'en tout point quelque soit le temps $-400 \text{ mV} < E(x,t) < -100 \text{ mV} / \text{ECS}$ avec une condition aux limites $E^* = E(H,1) = -400 \text{ mV} / \text{ECS}$.

Cette valeur est liée à la spécificité de la réaction de dépôt de cuivre en milieu acide sulfurique 1 N.

3. OBSERVATIONS EXPERIMENTALES

3.1. Technique et résultats expérimentaux

Les mesures de la valeur locale de la tension d'électrode ont été réalisées au moyen d'une électrode de référence munie d'un capillaire comme il a été déjà décrit au chapitre 2.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles qui ont permis la détermination du coefficient de transfert de matière [14]. La procédure expérimentale est la suivante : Après avoir fixé pour chaque expérience les conditions opératoires, à l'aide de la sonde de mesure fixée à la côte x du lit, nous avons suivi la variation de tension au cours

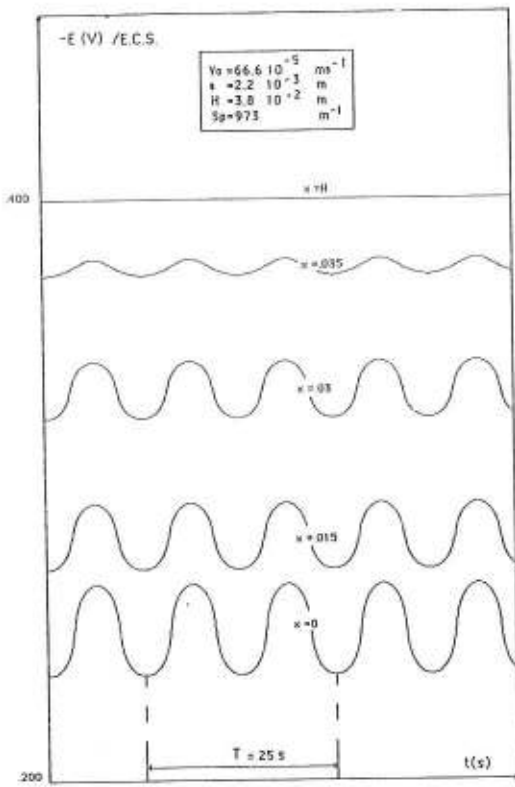


fig 4 - EVOLUTION DE LA TENSION D'ELECTRODE DANS LE LIT

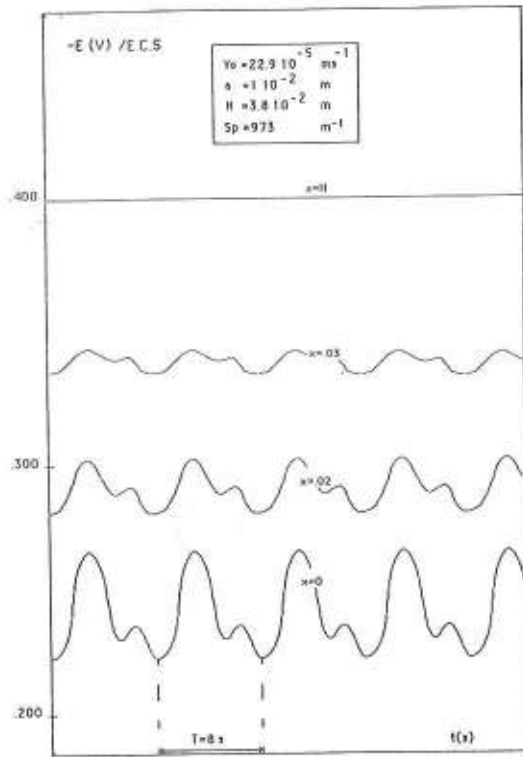


fig 5 - EVOLUTION DE LA TENSION D'ELECTRODE DANS LE LIT

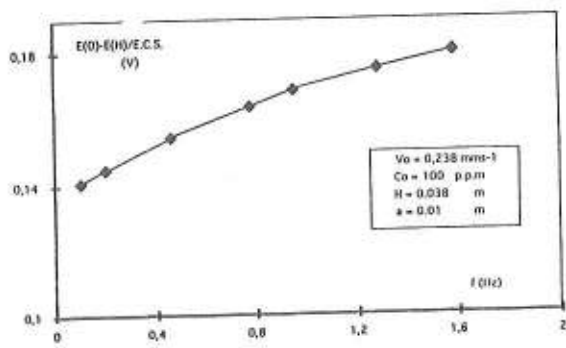


fig 6 - VARIATION DE E(0)-E(H) EN FONCTION DE LA FREQUENCE A UN INSTANT DONNE

du temps en ce point. Cette façon de faire est reproduite pour chaque côte x entre 0 et H. Un exemple de résultats expérimentaux est présenté sur les figures 2 et 3.

D'une manière générale, la valeur de la tension de l'électrode $E(x,t)$ pour une côte x donnée est variable au cours du temps d'une façon périodique et sa période est celle de la pulsation. Par contre pour un temps t fixé, on observe une croissance de la tension du sommet jusqu'à la base du lit.

Sur les figures 4 et 5 sont reportées les variations expérimentales de la tension locale $E(x,t)$ en fonction du temps.

On peut conclure que :

- à la cote $x = H$, la tension d'électrode est sensiblement constante, ce qui est attendu compte tenu de la régulation du potentiostat et de la condition aux limites ainsi engendrée [$E(H) = E^*$],

- à la cote $x = 0$, la valeur de la tension d'électrode est la plus élevée (la moins cathodique) en valeur instantanée et son amplitude de variation est de loin la plus importante.

Dans le tableau (1), sont rassemblées, pour différentes conditions d'essai et pour la côte $x = 0$, les valeurs expérimentales (minimales et maximales de chaque période) de la tension de l'électrode.

L'examen de ce tableau montre que la chute maximale (dans le temps) de tension ΔE est fonction du régime d'écoulement. En effet, pour le régime sans inversion de vitesse ($\alpha < 1$), on note une chute légèrement plus grande que celle de l'écoulement permanent seul. Par contre, dès que le régime d'écoulement fait apparaître une inversion de vitesse, la pulsation tend à avoir de moins en moins d'effet par cette chute de tension. Ceci est bien illustré sur l'ensemble de la figure 6 où l'on peut remarquer que lorsque α croît (par l'intermédiaire de la fréquence) la valeur de ΔE augmente jusqu'à tendre vers une valeur limite.

Sur la figure 7, nous avons porté, pour la côte $x = 0$ et pour le régime avec inversion de vitesse, les valeurs de la tension d'électrode $E(0,t)$ en fonction du temps avec la période en paramètre. Cette figure montre que pour des conditions expérimentales données, l'écart entre les valeurs maximale et minimale de la tension au cours du temps diminue avec la période. Rappelons que le même phénomène a été obtenu pour le courant total. Sur la figure 8 où sont portées pour $x = 0$ les variations simultanées de tension et du courant total en fonction du temps, nous constatons que la tension et le courant sont en phase. La chute de tension est maximale lorsque le courant est maximum.

3.2. Développement mathématique

3.2.1. Expression de I et de ΔE suivant le modèle de représentation du réacteur

- modèle piston ($\alpha < 1$)

L'intensité est obtenue par intégration dans tout le volume du

Tableau 1 : Distribution de tension en fonction de la fréquence

Conditions d'essai	f	$\omega a/v_0$	- E (minimum)	- E (maximum)
M.K.S.A				
$v_0=102E-5$	0	0	0,22	0,22
a=0,005	0,018	0,56	0,219	0,244
Sp=973	0,031	0,98	0,213	0,256
H=0,038	0,038	1,18	0,213	0,261
Co=1,56	0,053	1,63	0,212	0,249
	0,063	1,96	0,211	0,243
	0,077	2,35	0,211	0,235
	0,096	2,94	0,212	0,232
	0,125	3,9	0,213	0,227
	0,25	7,7	0,219	0,225
	0,5	15,4	0,208	0,216
	0,8	25	0,197	0,203
$v_0=23,8E-5$	0	0	0,266	0,266
a=0,005	0,125	17	0,264	0,28
Sp=973	0,25	33	0,27	0,282
H=0,038	0,5	66	0,254	0,262
Co=1,56	0,8	106	0,242	0,248
	1	132	0,231	0,236
	1,37	181	0,22	0,224

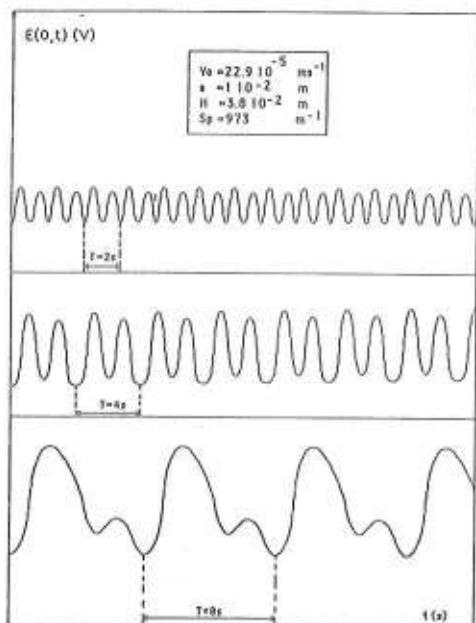


fig 7 - VARIATION DE $E(0,t)$ A DIFFERENTES PERIODES

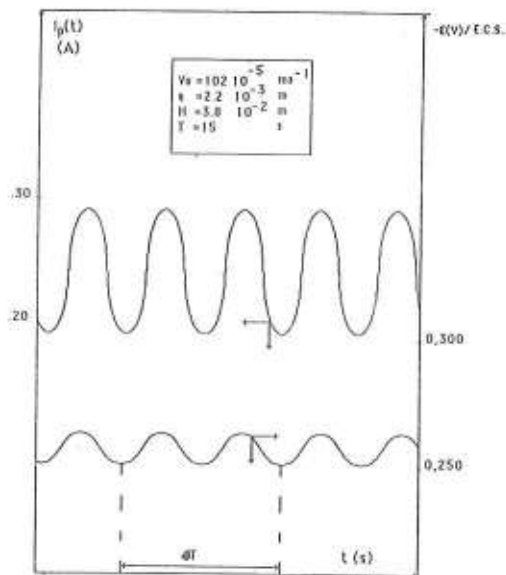


fig 8 - VARIATIONS SIMULTANÉES DE TENSION $E(0,t)$ ET DE COURANT $I_p(t)$

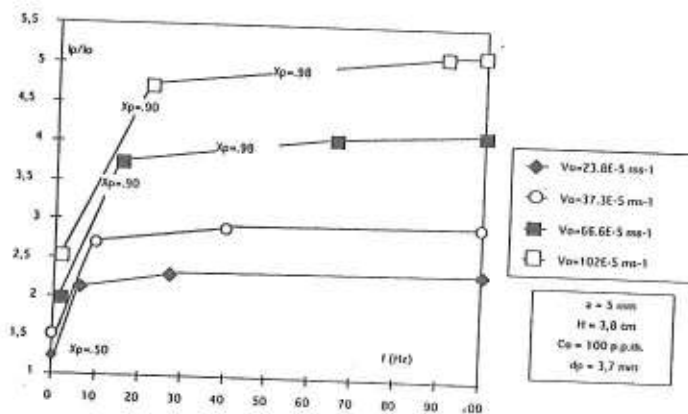


fig 9 - VARIATION DE I_p/I_0 EN FONCTION DE LA FREQUENCE, MISE EN EVIDENCE D'UNE LIMITE

réacteur, soit dans le cas présent (gradient de concentration axial) :

$$I_0 = \int_0^x k_0 n F S_p C \Omega dx \quad (1)$$

avec

$$C = C_0 e^{-\lambda x}$$

et

$$\lambda = K_0 S_p / v_0$$

ainsi

$$I_0(x) = n F Q C_0 (1 - e^{-\lambda x}) \quad (2)$$

En développant les équations similaires pour établir l'expression de la tension d'électrode (Annexe), nous avons :

$$E(x) - E(H) = n F C_0 v_0 / \lambda \sigma (\lambda (H - x) + e^{-\lambda H} - e^{-\lambda x}) \quad (3)$$

En faisant intervenir le taux de conversion X_0 défini comme :

$$X_0 = (C_0 - C_s) / C_0 = 1 - e^{-\lambda H_0} \quad (4)$$

Nous obtenons sur la hauteur efficace H_0 de la cellule électrochimique :

$$I_0 = n F Q C_0 X_0 \quad (5)$$

et

$$\Delta E_{\text{piston}} = (n F v_0 C_0 H_0 X_0 / \sigma) (x_0^{-1} + \text{Ln}^{-1}(1 - X_0)) \quad (6)$$

- modèle R.A.C.

Pour ce modèle, où la concentration est supposée constante dans tout le réacteur et égale à la concentration de sortie, les équations de bilan de charge possèdent une solution analytique et font apparaître de manière explicite l'influence des paramètres clés.

L'intensité du courant et la différence de tension sont alors calculables respectivement à partir des relations:

$$I_p(x) = - n F K_p S_p \Omega C_s x \quad (7)$$

et

$$E(x) - E(H) = (n F K_p S_p C_s / 2\sigma) (H^2 - x^2) \quad (8)$$

où k_p est défini par la relation :

$$(K_p - K_0) = 9.10^{-3} (\alpha \text{Re}_p)^{0.7} \quad (9)$$

On définit alors, dans la zone efficace :

$$\Delta E_{\text{RAC}} = (n F K_p S_p C_s / 2\sigma) H_p^2 \quad (10)$$

Soit en fonction du taux de conversion

X_p :

$$X_p = (C_0 - C_s) / C_0 = \lambda H_p C_s / C_0 \quad (11)$$

$$I_p = nFQX_p C_0 \quad (12)$$

et

$$\Delta E_{RAC} = nFv_0 C_0 H_p X_p / 2\sigma \quad (13)$$

3.2.2. Comparaison lit fixe et lit pulsé

Pour les comparaisons souhaitées, on suppose qu'en régime permanent le fonctionnement du réacteur peut être caractérisé par un modèle piston et que, avec une pulsation superposée le modèle représentatif est le modèle du réacteur agité continu. Cette hypothèse correspond au cas de figure le plus fréquent.

- rapport des intensités

$$I_p / I_0 = X_p / X_0 = K_p S_p \Omega H_p / (1 - e^{-\lambda H_0}) (Q + K_p S_p \Omega H_p) \quad (14)$$

avec k_p calculé par la relation (9) et X_0 relevant d'un comportement du réacteur du type piston.

Rappelons que

$$\lambda = K_0 S_p / v_0$$

et que d'après [14-15]

$$K_0 = 2(D/d_p)^{2/3} v_0^{1/3} \quad (15)$$

Sur la figure 9 sont portées, paramétrées en v_0 les valeurs du rapport I_p / I_0 , en fonction de la fréquence f (a fixe). On peut constater que lorsque l'intensité de pulsation augmente la valeur de I_p tend vers une limite. Pour compléter cette observation, nous avons calculé et tracé dans les mêmes conditions, mais cette fois pour des valeurs très élevées de la fréquence, les variations de X_p . Il apparaît que :

- * Plus V_0 est petit, plus vite la limite est atteinte.
- * Plus V_0 est élevé, plus la fréquence (à "a" fixé) pour atteindre la limite est importante
- * On atteint rapidement des taux de conversion élevés (0.80-0.90) mais ces limites atteintes pour des taux de conversion élevés sont hors des possibilités techniques ; du moins pour des valeurs élevées de la vitesse. Il convient enfin sur cette dernière figure de remarquer les valeurs du taux de conversion sans pulsation pour se convaincre du bien-fondé de

celle-ci dans l'optique du transfert de matière.

- rapport des différences de potentiel

$$\Delta E_{RAC} / \Delta E_{piston} = H_p X_p / (2H_0 X_0) [X_0^{-1} + \text{Ln}^{-1}(1 - X_0)] \quad (16)$$

La question que l'on doit se poser est : Que devient ce rapport lorsque $X_p \rightarrow 1$ et $X_0 \rightarrow 1$, c'est-à-dire lorsque la chute de potentiel dans un réacteur à électrode pulsée par rapport à un réacteur non pulsé travaillant à 100% de taux de conversion ? Ce rapport tend vers le demi rapport des hauteurs efficaces des lits.

Dans le cas où l'on considère que cette chute de potentiel vérifie le critère électrochimique de sélectivité (spécificité de la réaction) à savoir :

$$\Delta E_{RAC} = \Delta E^* = \text{critère de sélectivité (cf. Chapitre 1)}$$

et

$$\Delta E_{piston} = \Delta E^*$$

on peut écrire que :

$$H_p \rightarrow 2 H_0$$

Ainsi donc, à la limite, dans le pire des cas (ΔE_{max}), la hauteur utile d'un lit pulsé ne peut excéder le double de celle du lit fixe travaillant en écoulement permanent.

Ce résultat amène quelques commentaires :

- la mise en place de lit à granulométrie faible ($d_p < 1 \text{ mm}$) était interdite compte tenu de la faible épaisseur de pénétration du lit volumique et de la tendance à l'aspect surfacique de l'électrode. Le fait de pulser la solution permet de doubler cette valeur de pénétration;

- réciproquement si l'on accepte la même épaisseur de travail, on peut utiliser des granules de surfaces spécifiques plus élevées.

4. CONCLUSIONS

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence l'influence de la pulsation de la phase liquide sur la valeur locale de la tension entre les phases solides et liquide. Nous avons établi que :

- la tension locale est fonction périodique du temps,
- la période est celle de la pulsation liquide,
- l'écart de tension sur une période est maximal au bas du lit,
- la tension et l'intensité sont en phase.

Enfin, nous avons montré que la mise en oeuvre d'une Electrode Poreuse Percolée Pulsée, si elle permet d'obtenir des transferts de matière plus élevés, autorise également l'emploi d'une matrice granulaire plus importante ayant une hauteur jusqu'à deux fois celle d'une matrice maintenue fixe.

La pulsation hydrodynamique vient donc consolider l'intérêt des électrodes poreuses largement adoptées [6,16,18,19,20] pour la récupération des métaux en solution et améliorer la productivité d'une technique électrochimique déjà économique pour l'élaboration de plusieurs métaux. En effet, si le métal est récupéré, par exemple à partir d'une solution de cation bivalent, la masse de métal déposée est donnée par la loi de Faraday: $m = M.I.t/2F$

où M est la masse molaire du métal; ou mieux encore en fonction de l'énergie électrique consommée (W) $m = M.W/2F.U.0,8$

où U est la tension du secteur et 0,8 est un facteur d'efficacité.

Si W est exprimé en Kilowatt/heure, la masse m exprimée en grammes et alors: $m = 6,35. W$

On obtient ainsi, par exemple, du cuivre de grande pureté à 9^D,450 le kilogramme, soit à un prix moins cher que celui de la variété commerciale du cuivre.

Annexe

La loi d'Ohm appliquée aux phases métallique et liquide donne respectivement :

$$\vec{J}_m = - \sigma_m \vec{\text{grad}} \phi_m \quad (\text{A1})$$

$$\vec{J}_s = - \sigma_s \vec{\text{grad}} \phi_s \quad (\text{A2})$$

où ϕ_m et ϕ_s sont les potentiels respectivement des phases métallique et solide.

La tension métal-solution est définie par :

$$E = \phi_m - \phi_s \quad (\text{A3})$$

En combinant les trois relations précédentes, nous pouvons exprimer la tension locale en fonction de la densité de courant dans la solution. Nous obtenons :

$$\vec{J}_s = \frac{\sigma_s}{\sigma_m} \vec{J}_m + \sigma_s \vec{\text{grad}} E \quad (\text{A4})$$

Comme la phase métallique est supposée infiniment conductrice, l'expression précédente se réduit à :

$$\vec{J}_s = \sigma_s \vec{\text{grad}} E \quad (\text{A5})$$

Enfin, en faisant intervenir l'expression de la densité de courant, établie lors d'une précédente étude [12], nous obtenons une relation liant la tension locale aux caractéristiques du réacteur électrochimique :

$$E = \int_0^H \int_0^H \frac{n F k S_p}{\sigma_s} C d^2 x \quad (A6)$$

En tenant compte des conditions limites :

$$\frac{dE}{dx} (x = 0) = 0 \text{ à l'amenée de courant,}$$

$E(H)$ connu

et du modèle représentatif du comportement du réacteur, l'intégration de la formulation (A6) conduit à :

- modèle piston :

$$E(x) - E(H) = \frac{n F v_o c_o}{\sigma_s} (H - x + \frac{\exp(-\frac{k_o S_p}{v_o} H) - \exp(-\frac{k_o S_p}{v_o} x)}{\frac{k_o S_p}{v_o}}) \quad (A7)$$

- modèle RAC :

$$E(x) - E(H) = \frac{n F S_p K_p C_{Hp}}{2 \sigma_s} (H^2 - x^2) \quad (A8)$$

NOMENCLATURE

a : amplitude de pulsation (m)

C : concentration du réactif (mol m^{-3})

C_e : concentration du réactif à l'entrée du lit (mol m^{-3})

c_o : concentration du réactif à l'entrée de la colonne (mol m^{-3})

d_p : diamètre de particule (m)

E : tension d'électrode (V)

E° : tension minimale d'électrode (V)

E^* : tension maximale d'électrode (V)

F : nombre de Faraday = 96 500 (C mol^{-1})

f : fréquence de pulsation (s^{-1})

H : hauteur du lit (m)

I_o : intensité totale sans pulsation (A)

I_p : intensité totale moyenne avec pulsation (A)

$I_p(t)$: intensité totale instantanée avec pulsation (A)

K_o : coefficient de transfert sans pulsation (ms^{-1})

k_p : coefficient moyen de transfert (m s^{-1})

n : nombre d'électrons mis en jeu

- S_p : surface spécifique de la matrice solide (m^{-1})
 T : période (s)
 t : temps
 v : vitesse débitante instantanée ($m \cdot s^{-1}$)
 v_0 : vitesse débitante permanente ($m \cdot s^{-1}$)
 x : cote (m)

LETTRES GRECQUES

- α : intensité relative de pulsation
 ε : degré de vide
 ϕ : potentiel électrique (V)
 ϕ_m : potentiel électrique de la phase métallique (V)
 ϕ_s : potentiel électrique de la solution (V)
 Ω : section du tube (m^2)
 σ_s : conductivité solution ($\Omega^{-1} m^{-1}$)
 ω : pulsation ($rad \cdot s^{-1}$)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. RATEL , Thèse de 3^e cycle, INP, Toulouse (1980)
- [2] H. OLIVE, Thèse de 3^e cycle, INP, Toulouse (1978)
- [3] D. MOWLA, Thèse docteur ingénieur, Toulouse (1982)
- [4] F. COEURET, Electrochim. Acta, 21 (1976) 203
- [5] F. COEURET, et A. STORCK, Éléments de génie électrochimique, Lavoisier, Paris (1989)
- [6] R. SIODA, Electrochim. Acta, 15 (1970) 783
- [7] G. KREYSA, Electrochim. Acta, 25 (1980) 813
- [8] A. WRAGG, Chem Eng., 49 (1977) 39
- [9] M. FLEISCHMANN et J. OLDFIED, J. Electroanal. Chem., 29 (1971) 211
- [10] C. RIGAL, Thèse, INP, Toulouse (1991)
- [11] C. MOLINA, Thèse, INP, Toulouse (1991)
- [12] F. GOODRIDGE et J. VANCE, Electrochim. Acta, 22 (1977) 1073
- [13] J. SOHM, Electrochim. Acta, 7 (1962) 629
- [14] A. RATEL, P. DUVERNEUIL et G. LACOSTE, J. Appl. Electrochem., 18 (1988) 394
- [15] A. RATEL, Thèse d'État, INP, Toulouse (1987)
- [16] H. OLIVE et G. LACOSTE, Electrochim. Acta, 24 (1979) 1109
- [17] H. OLIVE et G. LACOSTE, Electrochim. Acta, 25 (1980) 1303
- [18] F. GOODRIDGE et Col. Trans. Int. Chem. Engrs, 49, 128 (1971)
- [19] A.K.P. CHU et Col. J. App. Electrochem. 4, 323 (1974)
- [20] A.K.P. CHU et Col. J. App. Electrochem. 4, 331 (1974)