

Classification

Physics Abstracts

73.30 — 73.40B — 66.10 — 82.65

L'électrisation du cyclohexane en écoulement laminaire dans des tubes métalliques.

II. Cas des solutions d'aérosol O.T.

J. P. Gosse, A. Solofomboahangy, B. Gosse et A. Denat

Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques, C.N.R.S., Avenue des Martyrs, 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 27 novembre 1984, révisé le 26 mars 1985, accepté le 2 avril 1985)

Résumé. — L'électrisation par écoulement de solutions du surfactant Aérosol O.T. dans le cyclohexane est étudiée en fonction de la conductivité de la solution. La diminution de la densité volumique moyenne de charge convectée, observée aux conductivités supérieures à $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, est expliquée par la décharge partielle du jet à sa sortie du tube. Des précautions expérimentales ont permis d'atteindre le potentiel ζ dans une gamme étendue de conductivité 10^{-8} à $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. ζ est trouvé égal à + 75 mV.

Abstract. — The electrification of solutions of the surfactant Aerosol O.T. in cyclohexane has been investigated as a function of the solution conductivity. The decrease of the average convected charge (charge per unit volume of liquid) which is observed at conductivities over $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, has been explained by the partial discharge of the liquid jet as it just leaves the tube. This discharge having been avoided, the ζ potential has been evaluated in a wide range of conductivity from 10^{-8} to $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, it is about + 75 mV.

Introduction.

Dans un précédent article [1], nous avons étudié l'électrisation du cyclohexane contenant du picrate de triisooamylammonium s'écoulant dans des tubes métalliques à de faibles valeurs du nombre de Reynolds ($10^2 < R_e < 10^3$). Ces solutions se caractérisent par leur résistivité élevée due à la faible solubilité de ce type d'électrolyte en milieu non polaire et à la forte association ionique qui y règne.

Dans cet article, nous étudions l'électrisation du cyclohexane contenant un surfactant ionique, le di-2-éthylhexyl-sulfosuccinate de sodium (Aérosol O.T.). Ce type de composé qui est utilisé depuis longtemps par l'industrie pétrolière [2], fait actuellement l'objet de nombreuses études [3]. On peut en dissoudre des concentrations importantes dans les liquides non polaires, et d'autant plus que leur teneur en eau est grande. D'autre part, la formation d'agrégats diminue l'association ionique, on peut donc avec de faibles quantités de ces produits abaisser fortement la résistivité du liquide. Nous pouvons donc ici étudier les variations du potentiel ζ sur une gamme de concentration et donc de conductivité plus étendue que dans notre travail précédent.

1. Techniques expérimentales.

Le dispositif expérimental a été décrit antérieurement [4].

L'Aérosol O.T. est d'origine Merck. Il a été purifié suivant la méthode décrite par Windsor et Rogers [5]. De nombreux travaux [6, 7] ont porté sur ce surfactant ionique, sa molécule est amphiphile : la partie carbonée est lipophile, la partie ionique est hydrophile. La structure de la molécule entraîne une solubilité très grande en milieu hydrocarbure (dans le cyclohexane $\sim 1 \text{ Ml}^{-1}$) qui dépend de la teneur en eau du milieu. Mais, aux concentrations supérieures à une valeur non exactement définie, environ 10^{-3} Ml^{-1} , les molécules d'A.O.T. se regroupent en agrégats appelés micelles inverses, car les parties carbonées de la molécule sont dirigées vers la solution contrairement aux micelles qui se forment dans l'eau. Le nombre moyen de molécules composant ces agrégats est évalué à 20 environ.

L'Aérosol O.T. est très faiblement dissocié (coefficient de dissociation $\sim 10^{-7}$ dans le cyclohexane), mais de manière suffisante pour faire varier fortement la conductivité du cyclohexane. Celle-ci croît à peu près proportionnellement à la concentration en A.O.T.,

elle vaut $2,5 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour une concentration de 10^{-6} MI^{-1} en A.O.T. et $1,5 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour 10^{-2} MI^{-1} .

2. Electrification par écoulement des solutions d'Aérosol O.T. dans le cyclohexane.

Nous avons étudié l'électrification en fonction de la longueur du tube capillaire, du nombre de Reynolds, de la résistivité du liquide.

Les solutions d'Aérosol O.T. dans le cyclohexane s'électrifient positivement pour les concentrations étudiées de 10^{-6} à $10^{-1} \text{ mole l}^{-1}$.

2.1 INFLUENCE DE LA LONGUEUR DU TUBE. — Dans le tableau I, nous donnons les valeurs de la densité de charge convectée q_v pour deux tubes de même fabrication, même rayon 0,5 mm, de longueur 1 et 3 m.

On constate que la densité de charge convectée q_v est indépendante de la longueur du tube. Ceci est conforme à nos résultats antérieurs [1] car, ici, le temps de relaxation de ces solutions est beaucoup plus petit que le temps de séjour dans le tube d'une particule de liquide se déplaçant à la distance L_D de la paroi du tube.

2.2 INFLUENCE DU NOMBRE DE REYNOLDS. — Suivant la résistivité de la solution d'Aérosol O.T., on observe trois comportements différents (Fig. 1) :

— Pour les résistivités supérieures à $6 \times 10^{10} \Omega\text{m}$, q_v est indépendante du nombre de Reynolds (Fig. 1, courbe 1).

— Dans l'intervalle $10^9 \Omega\text{m}$ à $5 \times 10^{10} \Omega\text{m}$, q_v est une fonction croissante de R_e ; deux exemples sont donnés pour les résistivités $1,2 \times 10^9$ (courbe 3) et $4,5 \times 10^{10}$ (courbe 2). Plus la résistivité est faible, plus l'influence de R_e est grande : par exemple pour la solution de résistivité $1,2 \times 10^9 \Omega\text{m}$, le rapport des densités mesurées pour $R_e = 250$, (q_v)₂₅₀, et pour $R_e = 1500$, (q_v)₁₅₀₀, vaut $(q_v)_{250}/(q_v)_{1500} = 0,27$.

— Dans l'intervalle de résistivité 5×10^7 à $10^9 \Omega\text{m}$, q_v est faible et décroît avec R_e (Fig. 1, courbe 4).

Tableau I. — Densité volumique de charge convectée q_v dans des tubes de 1 mm de diamètre intérieur, par du cyclohexane + Aérosol O.T. de résistivité $\rho = 6 \times 10^{10} \Omega\text{m}$, pour 2 longueurs L du tube.

[Average density q_v convected by A.O.T. solutions in cyclohexane ($\rho = 6 \times 10^{10} \Omega\text{m}$) for two tube lengths L ($R = 0.5 \text{ mm}$).]

$R_e \backslash L$	1 m	3 m
260	$4,21 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$	$4,3 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$
460	$4,46 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$	$4,52 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$
1 000	$4,39 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$	$4,52 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$

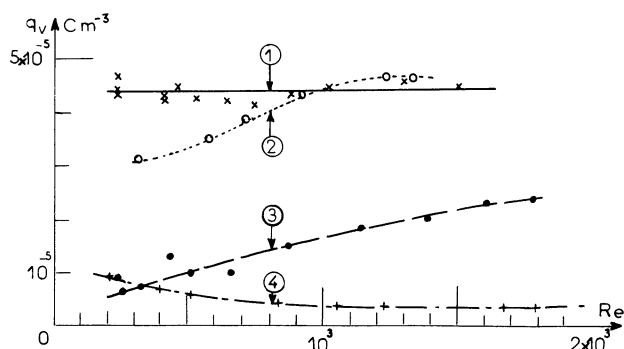


Fig. 1. — Densité q_v de charge convectée par des solutions cyclohexane + Aérosol O.T., en fonction du nombre de Reynolds, et à diverses résistivités. 1 : $6 \times 10^{10} \Omega\text{m}$; 2 : $4,5 \times 10^{10} \Omega\text{m}$; 3 : $1,2 \times 10^9 \Omega\text{m}$; 4 : $7,6 \times 10^7 \Omega\text{m}$; $L = 3 \text{ m}$; $R = 0,5 \text{ mm}$.

[Average charge density convected by A.O.T. solutions in cyclohexane vs. the Reynolds number. 1 : $6 \times 10^{10} \Omega\text{m}$; 2 : $4.5 \times 10^{10} \Omega\text{m}$; 3 : $1.2 \times 10^9 \Omega\text{m}$; 4 : $7.6 \times 10^7 \Omega\text{m}$; $L = 3 \text{ m}$; $R = 0.5 \text{ mm}$.]

Ainsi, pour des résistivités inférieures à $5 \times 10^{10} \Omega\text{m}$, la densité volumique de charge convectée décroît quand le nombre de Reynolds croît, contrairement à ce qui est prévu théoriquement.

2.3 INFLUENCE DE LA RÉSISTIVITÉ. — La densité volumique de charge convectée est donnée figure 2 en fonction de la résistivité de la solution (courbe 1) pour un nombre de Reynolds de 800.

Pour une résistivité de $10^{11} \Omega\text{m}$, q_v vaut $4,5 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$; l'électrification garde cette valeur pour des résistivités supérieures à $5 \times 10^{10} \Omega\text{m}$; pour des résistivités inférieures q_v diminue; c'est alors que q_v varie avec R_e comme nous l'avons décrit dans le paragraphe précédent. Pour une résistivité de $5 \times 10^8 \Omega\text{m}$, q_v prend une valeur très faible (environ $2 \times 10^{-6} \text{ C m}^{-3}$ pour $R_e = 800$).

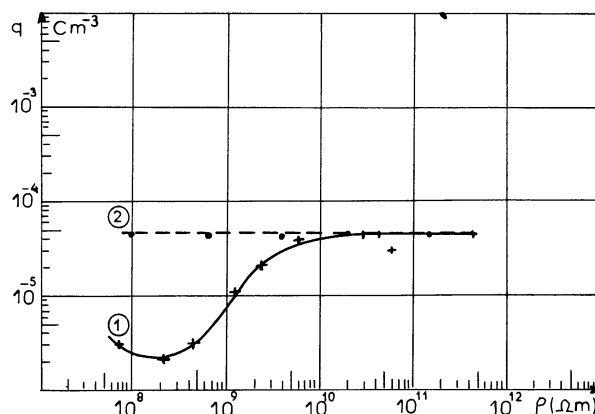


Fig. 2. — Densité q_v de charge convectée par des solutions CH + A.O.T. en fonction de leur résistivité. $L = 3 \text{ m}$, $R = 0,5 \text{ mm}$, $R_e = 800$. Tube capillaire sans embout (courbe 1) et avec embout (courbe 2).

[Resistivity dependence of the convected charge density. Reynolds number = 800; $L = 3 \text{ m}$; $R = 0.5 \text{ mm}$. Initial system (curve 1); modified exit of the tube (curve 2).]

En résumé, la charge convectée par les solutions d'A.O.T. dans le cyclohexane augmente quand la résistivité de la solution et le nombre de Reynolds augmentent ; par contre la longueur du tube ($L > 1$ m) n'a plus d'influence sur q_v . Ces observations laissent supposer qu'un phénomène dépendant de la conductibilité des solutions et de leur vitesse vient se superposer à leur électrification dans le tube.

2.4 INFLUENCE D'UN EMBOUT COLLECTEUR. — Dans le jet liquide chargé positivement sortant du capillaire se développe un champ électrique longitudinal dont les effets font diminuer la quantité de charge emportée par le liquide. Ce champ électrique va être maximum à la périphérie du jet très près de l'extrémité du tube. Il peut soit provoquer la décharge sur le tube des ions positifs de la solution, soit provoquer l'injection d'ions négatifs par l'extrémité du tube. Compte tenu des observations faites sur la conduction électrique des solutions d'Aérosol O.T. dans le cyclohexane qui sera brièvement rappelée ci-après, la première hypothèse doit être retenue.

Ce champ antagoniste agit sur une distance très courte : en effet, la valeur de q_v n'est pas modifiée quand on ramène de 4 à 1 cm la longueur du jet liquide entre l'extrémité de sortie du tube et le pot collecteur. Par contre, si l'on adapte à la sortie du tube, un morceau du même tube, isolé du tube lui-même par 1 mm de téflon et relié électriquement au pot collecteur, on augmente beaucoup q_v .

Les résultats obtenus avec une solution de résistivité $6,5 \times 10^8 \Omega\text{m}$, avec et sans embout à l'extrémité du tube, sont donnés dans le tableau II. La densité q_v de charge convectée devient indépendante du nombre de Reynolds et de la longueur du tube même pour la résistivité la plus faible étudiée, quand le tube comporte un embout.

Les valeurs ainsi obtenues pour différentes résistivités sont reportées sur la figure 2, courbe 2. On constate que la valeur de q_v indépendante de R_e est aussi indépendante de la résistivité ; comme pour les solutions CH + TiAP, il y a proportionnalité entre la densité volumique de charges très près de la paroi (à la distance x_A) et la densité volumique de charges positives et négatives dans le liquide, très loin du métal.

La valeur $q_v = 4,5 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$ pour $R = 0,5$ mm est la valeur maximum obtenue dans les expériences avec un tube sans embout aux résistivités élevées.

Les mêmes expériences avec un tube de rayon $R = 0,35$ mm donnent $q_v = 8,5 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$, on vérifie la variation en R^{-2} de la densité de charge convectée.

3. Etude de la décharge du liquide à sa sortie du capillaire.

La décharge du liquide à la sortie du tube cause la diminution de q_v quand la résistivité diminue ; elle commence à se manifester pour des résistivités inférieures à $5 \times 10^{10} \Omega\text{m}$. L'effet de ce phénomène qui n'avait pas été pris en compte dans les travaux antérieurs, peut être évalué à l'aide d'un calcul simplifié.

Quand le courant de décharge est égal au courant d'électrification, ou de façon équivalente quand la densité volumique de charge convectée est égale à la moitié de ce qu'elle serait en l'absence du phénomène de décharge du jet, la relation $T = \varepsilon\rho$ peut supposer être suivie : T est le temps mis par une particule fluide située à la distance L_D de la paroi pour parcourir la zone de décharge de longueur d , $\tau = \varepsilon\rho$ est le temps de relaxation du liquide. Pour calculer $T = d/U(L_D)$, il faut connaître la vitesse $U(L_D)$ dans le jet à la sortie du tube.

Dans le tube lui-même, le profil de vitesse en régime laminaire $U = 2 \dot{U}_{\text{moy}} [1 - (r/R)^2]$ est maintenu par les frottements sur la paroi. A sa sortie du tube, le profil de vitesse dans le jet est libre de se relaxer. La relaxation entraîne un changement de la vitesse moyenne et donc une variation du diamètre du jet jusqu'à ce que la vitesse devienne constante dans une section du jet. Il a été montré [8, 9] qu'aux nombres de Reynolds supérieurs à 100, le rapport du diamètre final du jet au diamètre intérieur du tube est $\sqrt{3/2}$. Expérimentalement, il a été constaté que le nouveau profil des vitesses est atteint au bout de 1 à 2 fois le rayon du tube.

Puisque la décharge du liquide se produit juste à la sortie du tube, on peut supposer que le profil des vitesses est parabolique dans la partie du jet où elle se produit.

La résistivité limite ρ_{lim} pour laquelle $(q_v)_{\text{sans embout}} / (q_v)_{\text{embout}} = 0,5$, s'écrit :

$$\rho_{\text{lim}} = d/\varepsilon U(L_D) \# d\rho_v R^2/2 \varepsilon \eta R_e L_D$$

car

$$L_D/R < 10^{-2}.$$

Tableau II. — Influence de l'embout avec un tube de 3 m de longueur et 1 mm de diamètre.

[Influence of a modified exit of the tube on the average convected charge density ($L = 3$ m, $R = 0.5$ mm).]

	Sans embout			Avec embout		
R_e	433	660	904	434	654	892
q_v (C m^{-3})	$1,0 \times 10^{-6}$	$2,85 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-5}$

En exprimant L_D fonction lui-même de ρ , on obtient

$$\rho_{lim} = [dR^2 \rho_v/2 \varepsilon^{3/2} \eta R_e K^{1/2} \phi_0^{1/2}]^{2/3}$$

avec

$$\phi_0 = kT/e.$$

Nous avons reporté sur les figures 3 et 4 les variations de la densité de charge convectée en fonction de la résistivité de la solution pour différents nombres de Reynolds. Les valeurs de ρ_{lim} déduites de ces courbes sont reportées sur la figure 5, pour des rayons du tube capillaire de 0,35 et 0,5 mm. On observe une variation de ρ_{lim} avec R_e assez proche de la théorie; par contre,

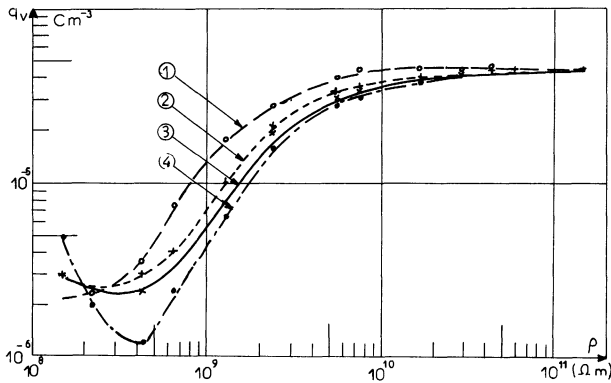


Fig. 3. — Densité q_v de charge convectée par différentes solutions CH + A.O.T. en fonction de la résistivité pour différents R_e . $R = 0,5$ mm, $L = 3$ m, $R_e = 1\ 200$ (courbe 1); 800 (courbe 2); 400 (courbe 3); 250 (courbe 4).

[Resistivity dependence of the convected charge density, for various Reynolds numbers. $R = 0,5$ mm; $L = 3$ m. $R_e = 1\ 200$ (curve 1), 800 (2), 400 (3), 250 (4).]

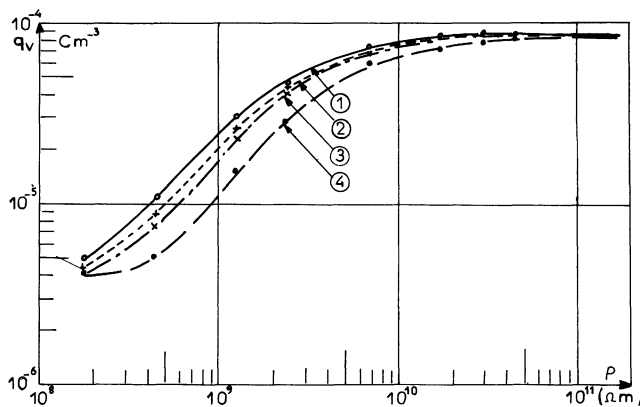


Fig. 4. — Densité q_v de charge convectée par différentes solutions CH + A.O.T. en fonction de la résistivité pour différents R_e . $R = 0,35$ mm, $L = 3$ m, nombre de Reynolds $R_e = 800$ (courbe 1); $= 600$ (courbe 2); $= 400$ (courbe 3); $= 250$ (courbe 4).

[Resistivity dependence of the convected charge density, for various Reynolds numbers. $R = 0,35$ mm; $L = 3$ m. $R_e = 800$ (curve 1), 600 (2), 400 (3), 250 (4).]

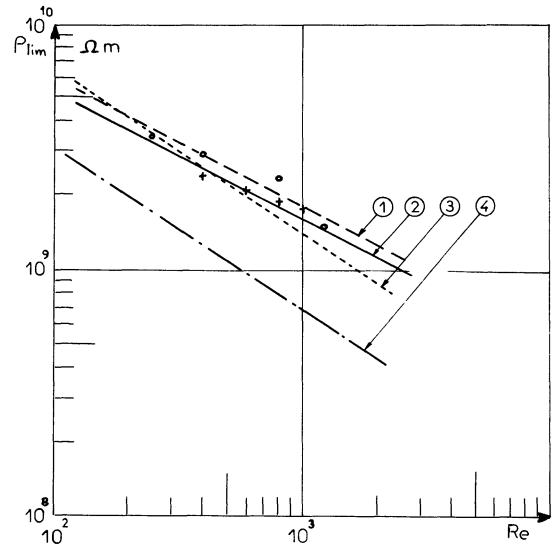


Fig. 5. — Variation de la résistivité ρ_{lim} caractérisant la décharge du liquide à sa sortie du tube en fonction de R_e . Courbes 1 et 2 : résultats expérimentaux \circ : $R = 0,5$ mm; $+$: $R = 0,35$ mm. Courbes 3 et 4 : courbes théoriques correspondantes.

[Reynolds number dependence of the solution resistivity ρ_{lim} characterizing the discharging effect. Curves 1, 2 : experimental results : \circ : $R = 0,5$ mm, $+$: $R = 0,35$ mm. Curves 3, 4 : theoretical curves.]

le calcul simplifié ne permet pas d'expliquer la variation de ρ_{lim} avec le rayon du tube; dans ce cas, l'hypothèse « $d =$ distance de décharge $< R =$ rayon du tube » n'est plus valable. En effet, si on calcule d à partir de la formule donnant ρ_{lim} avec $R_e = 10^3$, $R = 0,5$ mm et $\rho_{lim} = 1,8 \times 10^9$ Ωm (Fig. 5), on obtient $d = 1,1$ mm; pour $R_e = 10^3$, $R = 0,35$ mm et la même valeur de ρ_{lim} , on obtient $d = 2,25$ mm; notre modèle simplifié ne s'applique donc plus aux faibles diamètres du tube.

4. Conduction électrique des solutions d'Aérosol O.T. dans le cyclohexane. Comparaison avec les solutions CH + TiAP.

Pour tirer pleinement parti des expériences d'électrisation, on doit leur associer des études de la conduction électrique des mêmes solutions. Il est intéressant de connaître les variations de la conductibilité σ ou de la conductibilité équivalente $\Lambda = (\sigma \times 10^3)/c$ en fonction de la concentration c (en MI^{-1}); on obtient ainsi des informations sur l'association en solution, mais l'interprétation des courbes $\Lambda(c)$ est souvent très difficile en milieu hydrocarbure. Par contre, l'étude de la réponse en courant à un échelon de tension, facile à mettre en œuvre, permet d'obtenir la mobilité des ions et de connaître leur origine. Nous avons effectué des études approfondies sur les solutions de CH + TiAP [10] et CH + A.O.T. [11], nous n'en donnerons ici que les principaux résultats.

4.1 CONDUCTION ÉLECTRIQUE. RÉPONSE EN COURANT À UN CRÉNEAU DE TENSION. — Le courant de conduction mesuré lors de l'application d'un échelon de tension à une solution CH + A.O.T. entre deux électrodes métalliques planes et parallèles est donné sur la figure 6 pour différentes tensions. La densité de courant qui vaut j_0 à l'instant de la mise sous tension V , décroît à peu près linéairement en fonction du temps jusqu'à un temps T au bout duquel elle prend une valeur constante j_p nettement inférieure à j_0 . Les variations de $j(t)$ et $j_p(V)$ sont caractéristiques d'un régime de conduction due à des ions créés dans le volume du liquide par dissociation d'espèces neutres; les courbes expérimentales sont en accord avec les prévisions théoriques, le temps T y est donné par la relation $T = d^2/V \times (K_p + K_n)/2$. La mesure de T permet donc d'obtenir $(K_p + K_n)/2$; par des essais en géométrie dissymétrique fil-cylindre, nous avons montré que dans les solutions CH + A.O.T. les mobilités K_p et K_n sont voisines; en supposant $K_p = K_n$, on obtient $K_p = K_n = 6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Le rayon de Stokes de ces porteurs de charge déduit de leur mobilité est 14 Å, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle les porteurs de charge sont des agrégats.

Ainsi, avec un dispositif expérimental relativement simple (source de tension continue 2 kV, interrupteur à mercure), on peut obtenir la mobilité ionique et déterminer l'origine des porteurs de charge.

En effectuant le même type d'expériences sur des solutions CH + TiAP, on obtient des courbes $j(t)$ telles que celles montrées sur la figure 7. Ces courbes sont caractéristiques d'une injection d'ions par une des électrodes [12]. Des essais en géométrie dissymétrique montrent que les ions injectés sont positifs.

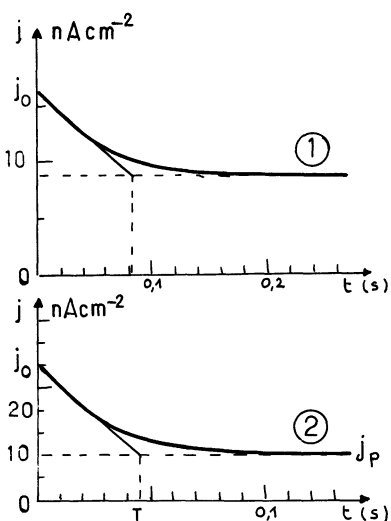


Fig. 6. — Courant en fonction du temps dans une solution CH + A.O.T., à tension constante 500 V (courbe 1), 1 000 V (courbe 2). $d = 0,5 \text{ mm}$, concentration en A.O.T. = $5 \times 10^{-4} \text{ MI}^{-1}$.

[Transient conduction currents in A.O.T. solutions in cyclohexane, caused by a voltage step : 500 V (1), 1 000 V (2). $d = 0.5 \text{ mm}$, $c_{\text{A.O.T.}} = 5 \times 10^{-4} \text{ MI}^{-1}$.]

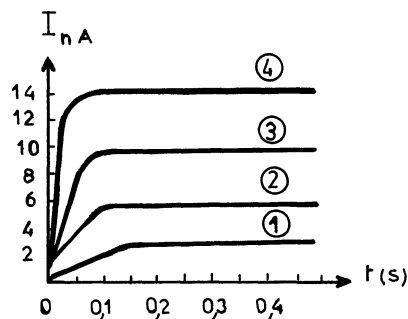


Fig. 7. — Courant en fonction du temps dans une solution CH + TiAP, à tension appliquée constante, $\rho = 4 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$, $d = 2 \text{ mm}$, 2 kV (courbe 1), 3 kV (courbe 2), 4 kV (courbe 3), 5 kV (courbe 4).

[Transient conduction currents in TiAP solutions in cyclohexane, caused by a voltage step : 2 kV (1), 3 kV (2), 4 kV (3), 5 kV (4). $\rho = 4 \times 10^{11} \Omega \text{ m}$, $d = 2 \text{ mm}$.]

Ainsi dans les solutions CH + TiAP, la conduction est essentiellement assurée par des ions créés sur l'anode, la conduction due aux ions créés en volume est négligeable dès que le champ dépasse 1 kV cm^{-1} . Comme pour les solutions CH + A.O.T., ces essais permettent de déterminer la mobilité des porteurs de charge d'après leur temps de transit d'une électrode à l'autre, la durée T du régime transitoire s'écrit $T = d^2/KV$; de nos essais, on déduit $K = 1,3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En résumé, avec les deux électrolytes étudiés TiAP et Aérosol O.T., nous rencontrons deux comportements extrêmes des solutions d'électrolyte dans un hydrocarbure. Dans le cas d'électrolytes du type ionophore tels que le TiAP où les interactions ion-ion et ion-métal sont prépondérantes, la conduction résulte d'une injection de charges. Dans le cas d'un surfactant tel que l'Aérosol O.T. formant en solution non polaire des agrégats d'une vingtaine de molécules, la conduction est due aux ions créés en volume.

4.2 CONDUCTION ET ÉLECTRISATION. — En régime permanent d'électrification de liquide par écoulement dans notre dispositif expérimental, au courant convecté correspond forcément un courant égal à l'interface tube-liquide. Le transfert de charge peut se faire soit du liquide vers le métal, soit du métal vers le liquide. En effet, aux ions entraînés par le liquide doit correspondre une quantité égale d'ions soit de signe opposé aux premiers et se déchargeant à la paroi du tube, soit de même signe et créés à la paroi même du tube (Fig. 8). Sur le tube métallique, on peut donc avoir soit :

- $\text{A}^- \rightarrow \text{A} + \text{e}^-$
- $\text{C} \rightarrow \text{C}^+ + \text{e}^-$

Dans le cas a, avec les signes envisagés, le liquide entraînerait des charges positives, alors qu'un même nombre d'ions négatifs se déchargeraient sur le tube. L'action de l'écoulement sur le liquide est analogue à celle d'un champ électrique lors d'une électrolyse.

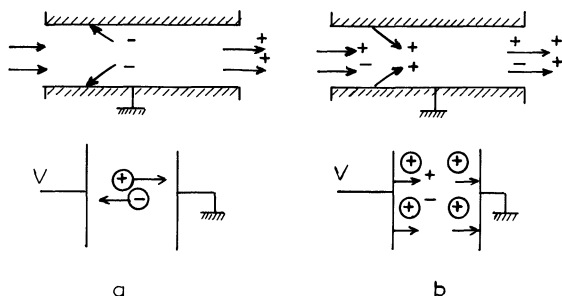


Fig. 8. — Origine des charges convectées par le liquide. a) Décharge des ions. b) Injection d'ions.

[Origin of the charges convected by the liquid. a) Electrolysis. b) Ion injection.]

L'efficacité de séparation ionique est toutefois beaucoup plus faible avec écoulement du liquide.

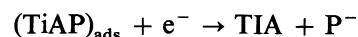
Le cas a avec décharge des ions du liquide à la paroi se produit avec les solutions d'Aérosol O.T. dans le cyclohexane. En effet, dans ces solutions placées entre deux électrodes sous tension, on n'observe qu'un courant d'électrolyse. Les anions et cations sont tirés par le champ électrique appliqué vers les électrodes où ils se déchargent. Le potentiel ζ calculé au moyen de l'expression $q_v = 8 \varepsilon \zeta / R^2$, permet d'exprimer les densités q_{+B} et q_{-B} de charges positives et négatives près du métal (à la distance x_B). On a $\exp \zeta / \phi_0 = q_{+B} / q_0$ et $\exp(-\zeta / \phi_0) = q_{-B} / q_0$ où q_0 est la densité de charge dans le liquide, loin du métal. Les expériences de conduction ne fournissent pas d'informations sur q_{+B} ou q_{-B} . Les expériences d'électrisation indiquent que ζ est indépendant de la conductivité du liquide et donc de q_0 . On a donc q_{+B} et q_{-B} proportionnelles à q_0 , comme le laissent prévoir les lois générales de l'adsorption aux concentrations faibles.

Considérons maintenant les solutions de TiAP dans le cyclohexane.

Ces solutions présentent une conduction électrique due essentiellement à des ions créés à la cathode, le courant d'électrolyse est plus faible que le courant d'injection. En poursuivant le parallèle entre électrisation et conduction électrique, la couche diffuse entraînée par le liquide devrait se reconstituer à partir d'ions créés à la surface du tube (cas b, Fig. 8). Le potentiel ζ calculé à partir de q_v intervient comme précédemment dans les rapports q_{+B} / q_0 , q_{-B} / q_0 et aussi dans q_m / q_{m0}

où q_m et q_{m0} sont les densités d'ions injectés près du métal (q_m) et loin du métal (q_{m0}). Le potentiel ζ s'exprime en fonction de q_m qui peut être calculée à partir des expériences d'injection [13]. On obtient $\zeta / \phi_0 = (R \sqrt{8 \varepsilon \phi_0}) q_m / q_0^{1/2}$ si ζ / ϕ_0 est petit quand les ions injectés sont différents des ions du liquide, et $\zeta / \phi_0 = \text{Log } q_m / q_0$ si les ions injectés sont aussi ceux du liquide.

Les expériences d'injection montrent que q_m est proportionnelle à q_0 . On en déduit que dans le premier cas on aurait $\zeta / \phi_0 \propto q_0^{1/2}$, ζ serait proportionnel à $\sigma_0^{1/2}$ (σ_0 conductivité du liquide). Dans le second cas, ζ / ϕ_0 serait indépendant de la conductivité σ_0 . Nos expériences d'électrisation correspondent à ce dernier cas et confirment l'hypothèse selon laquelle l'espèce fournissant les ions injectés était très probablement l'électrolyte TiAP lui-même (14). Après adsorption à l'électrode, le TiAP réagirait suivant la réaction



pouvant se produire par dissociation de la molécule et décharge de TIA^+ .

5. Caractéristiques de l'interface cyclohexane + A.O.T.

Nous disposons des valeurs de la densité volumique de charge convectée par des solutions A.O.T. + cyclohexane de résistivités très différentes; q_v vaut 4 à $4,5 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-3}$ pour un tube de rayon $R = 0,5 \text{ mm}$, quelle que soit la résistivité. Le potentiel ζ calculé d'après $\zeta = q_v R^2 / 8 \varepsilon$ vaut $75 \pm 4 \text{ mV}$. La relation entre q_B densité volumique de charges à la distance $x_B = 70 \text{ \AA}$ du métal et ζ permet de calculer $q_B / q_0 = 20 \pm 3$.

Si l'on désire déterminer q_p la densité volumique de charge à la distance minimum d'approche des ions de la paroi, il faut connaître cette distance x_A . Si l'on prend pour x_A la valeur (14 \AA) du rayon hydrodynamique des porteurs de charge, on obtient pour $q_p = 1,1 \times 10^3 q_0$. Cette valeur de 14 \AA paraît bien forte pour une distance minimum d'approche, mais aucune valeur de x_A n'a été fournie pour l'Aérosol O.T.

A titre de comparaison, nous avons rassemblé les valeurs des caractéristiques de la double couche pour les solutions TiAP + CH et A.O.T. + CH dans le tableau III.

Tableau III. — Comparaison des doubles couches métal-solution, résistivité : $10^{11} \Omega \text{m}$.

[Comparison of metal-solution double layer, resistivity : $10^{11} \Omega \text{m}$.]

Solution	x_A (\AA)	L_D (μm)	q_p (C m^{-3})	q_B (C m^{-3})	q_B / q_0	q_v (C m^{-3})
CH + TiAP	5	24	$3,8 \times 10^2$	$5,8 \times 10^4$	1,5	10^{-5} ($R = 0,5 \text{ mm}$)
CH + A.O.T.	14	16,3	1,09	2×10^{-2}	20	$4,5 \times 10^{-5}$ ($R = 0,5 \text{ mm}$)

6. Conclusion.

Cette étude de l'électrification du cyclohexane contenant le surfactant ionique Aérosol O.T. a permis de clarifier l'influence de différents paramètres dont le plus important est la conductivité du liquide.

Aux résistivités faibles et moyennes ($< 5 \times 10^{10} \Omega\text{m}$), les ions du liquide causent la décharge partielle du jet sortant du tube. Nous avons étudié ce phénomène qui n'avait pas été pris en compte dans les interprétations antérieures. Nous avons expliqué quantitativement le rôle de la conductivité et du nombre de Reynolds. En adaptant un embout collecteur à l'extrémité du tube, on s'affranchit de la décharge du jet pour des résistivités supérieures à $10^8 \Omega\text{m}$ et on atteint la vraie valeur de q_v .

Nous avons donc, pour la première fois à notre connaissance, pu mesurer la densité de charge convectée correspondant à une distribution stationnaire de la double couche dans la section de sortie du tube, dans la gamme 10^8 à $10^{12} \Omega\text{m}$. On constate que le potentiel ζ correspondant est constant et vaut environ 75 mV; ζ correspond à l'interface cyclohexane-acier inoxydable.

Notre étude permet de comprendre les essais effectués par Klinkenberg et Van der Minne [2] sur de l'essence contenant un surfactant (le sel de chrome de l'acide salicylique Cr Ac), (Fig. 5, Réf. [1]). La densité moyenne q_v de charge convectée est mesurée à des nombres de Reynolds de 4 000 à 5 000, dans des tubes de 3 mm de diamètre et 0,5 m de longueur. Elle est faible aux fortes et aux faibles résistivités, elle passe par un maximum vers $2 \times 10^{10} \Omega\text{m}$. Les auteurs attribuent la décroissance de q_v aux fortes résistivités à la longueur trop faible du tube, mais la correction apportée (courbe 2) n'a jamais été justifiée théoriquement. Notre étude nous permet d'expliquer la décroissance de q_v aux faibles résistivités par la décharge du jet à sa sortie du tube.

Enfin, malgré ces résultats qui prouvent que le phénomène est maintenant bien cerné, nous ne savons prévoir ni le signe de la charge convectée ni la valeur de ζ . Pour mieux maîtriser l'électrification par écoulement et plus généralement les phénomènes électrocinétiques, il faudrait rechercher les facteurs fixant la valeur de la densité volumique de charges à la paroi ou la valeur de ζ .

Bibliographie

- [1] GOSSE, J. P., SOLOFOMBOAHANGY, A., GOSSE, B., DENAT, A., *Rev. Phys. Appl.* **20** (1985).
- [2] KLINKENBERG, A., VAN DER MINNE, J. L., *Electrostatics in the Petroleum Industry*, (Elsevier, Amsterdam) 1958.
- [3] EICKE, H. F., *Surfactants in nonpolar solvents*, Topics in Current Chemistry, 87 Micelles (Springer-Verlag, Berlin) 1980.
- [4] TOUCHARD, G., Thèse Doctorat d'Etat, Poitiers, 1978.
- [5] ROGERS, J., WINDSOR, P. A., *J. Colloid Int. Science* **30**, 2 (1969) 247.
- [6] KON-NO, K., KITAHARA, A., *J. Colloid Int. Science* **35** (1971) 636.
- [7] MITTAL, K. L., MUKERJEE, P., *Micellisation, Solubilization and Microemulsions*, Vol. 1, K. L. Mittal Ed., 1977.
- [8] MIDDLEMAN, S., GAVIS, J., *J. Phys. Fluids* **4** (1951) 355.
- [9] GOREN, S. L., WRONSKI, S., *J. Fluid. Mech.* **25** (1966) 185.
- [10] DENAT, A., GOSSE, B., GOSSE, J. P., *J. Electrostatics* **7** (1979) 205.
- [11] DENAT, A., GOSSE, B., GOSSE, J. P., *Rev. Phys. Appl.* **16** (1981) 673.
- [12] ATTEN, P., GOSSE, J. P., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2804.
- [13] FELICI, N., *J. Electrostatics* **15** (1984) 291.
- [14] ALJ, A., DENAT, A., GOSSE, J. P., GOSSE, B., NAKAMURA, I., *IEEE Trans. Electr. Insul.* **20** (1985) 221.