Elektrokemijsko uklanjanje iona metala upotrebom protočne ćelije

Sever, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:688902

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Sever

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Sever

Elektrokemijsko uklanjanje iona metala upotrebom protočne ćelije

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Doc.dr.sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Članovi isptinog povjerenstva:

Doc.dr.sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc.dr.sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

V.pred.dr.sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2016.

Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorici doc.dr.sc. Marijani Kraljić Roković na svoj pomoći, savjetima, trudu i vremenu koje mi je nesebično posvetila tokom izrade ovog rada.

Hvala kolegi Denisu Sačeru na pomoći i savjetima u laboratoriju.

Najviše hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tokom školovanja.

Sadržaj

1. UVOD 1
2. TEORIJA 2
2.1. DIZAJN ELEKTROKEMIJSKOG REAKTORA 2
2.2. VRSTE ELEKTROKEMIJSKIH REAKTORA 4
2.3. ELEKTRODNI MATERIJAL 5
2.4. PRIJENOS MASE U ELEKTROKEMIJSKOM REAKTORU 8
2.5. POTROŠNJA ENERGIJE U ELEKTROKEMIJSKOM REAKTORU (BILANCA NAPONA) 10
2.6. BAKAR 13
2.7. INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE 14
2.7.1. OBRADA INDUSTRIJSKIH OTPANIH VODA KOJE SADRŽE IONE METALA 14
2.8. KATODNA ELEKTRODEPOZICIJA METALA 17
2.9. NUKLEACIJA I RAST KRISTALA 21
2.10. KATALIZA 26
2.10.1. RAZVIJANJE KISIKA 26
2.10.2. KATALITIČKI AKTIVIRANE ELEKTRODE 27
2.11. METODE ISPITIVANJA 28
2.11.1. KRONOAMPEROMETRIJA 28
2.11.2. KRONOPOTENCIOMETRIJA 30
2.11.3.CIKLIČKA VOLTAMETRIJA 31
3. EKSPERIMENTALNI DIO 33
3.1. DIZAJN REAKTORA 33
3.2. PRIPREMA OTOPINE 34
3.3. ISPITIVANJE I ODABIR ELEKTRODA 34
3.4. MJERENJE 35
3.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKRA 37
4. REZULTATI 40
4.1. ISPITIVANJE RAZNIH ELEKTRODNIH MATERIJALA 40
4.1.1. AU-ELEKTRODA 40
4.1.2. STAKLASTI UGLJIK (GC) 42
4.1.3. Pt 43
4.1.4. ČELIK 45
4.1.5. GRAFIT 47
4.1.6. OLOVO 48
4.2. ELEKTROLIZA MODELNE OTOPINE BAKROVA(II)SULFATA 49

4.2.1. PROMJENA KONCENTRACIJE Cu^{2+} U VREMENU 49
4.2.2. PROMJENA STRUJE U VREMENU 50
4.2.3. ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA PRIJENOSA MASE 51
4.2.4. ODREĐIVANJE BEZDIMENZIJSKIH VELIČINA I KORELACIJSKE JEDNADŽBE. 52
4.2.5. PRORAČUN POTROŠNJE ENERGIJE U PROCESU ELEKTROLIZE 54
4.2.6. DJELOTVORNOST UKLANJANJA BAKRA 54
5. RASPRAVA 56
6. ZAKLJUČAK 64
7. POPIS SIMBOLA 65
8. LITERATURA 67
ŽIVOTOPIS 69

SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je ukloniti bakar iz modelne otopine bakrovih iona elektrokemijskim putem pri čemu je korišten protočni reaktor sa pločastim elektrodama. Elektrodni materijali je odabran na način da su provedena ispitivanja metodama cikličke voltametrije, kronoamperometrije, kronopotenciometrije te rotirajuće disk elektrode uz korištenje troelektrodnog sustava. Nakon ispitivanja kao najbolji katodni materijal se pokazala platina, zlato, olovo i čelik. S obzirom na visoku cijenu platine i zlata, kao katodni materijal izabran je čelik. Olovo je izabrano kao anodni materijal jer se u području pozitivnih potencijala na površini olova formira stabilan sloj PbO_2 koji katalizira reakciju razvijanja kisika. Nakon odabira elektrodnog materijala izradio se elektrokemijski reaktor te je provedena elektroliza kod tri različite vrijednosti napona i tri različita protoka elektrolita. Pri tome je određen koeficijent prijenosa mase koji je varirao od $1{,}887 \times 10^{-3}$ cm s^{-1} do $7{,}183 \times 10^{-3}$ cm s^{-1} . Određene su i bezdimenzijske veličine (Sh, Re i Sc) koje su stavljene u odnos kako bi se okarakterizirao prijenos mase u reaktoru. Pri tome su kod različitih napona dobiveni različiti parametri jednadžbe $Sh=aRe^{b}Sc^{1/3}$.

Postotak uklonjenog bakra veći je od 96% za sve slučajeve, osim za najmanju brzinu protoka uz 2,5 V, pri čemu djelotvornost uklanjanja bakra raste s porastom napona i protoka. Specifična potrošnja energije elektrolize izražena po masi uklonjenog bakra raste s porastom napona te pada s porastom brzine protoka, a kretala se u granicama od 4937 W h kg^{-1} do 10.281 W h kg^{-1}.

Ključne riječi : bakar, ciklička voltametrija, kronoamperometrija, kronopotenciometrija, otpadna voda, rotirajuća disk elektroda, protočni elektrokemijski reaktor, kataliza, prijenos mase, potrošnja energije.

ABSTRACT

The aim of this work was to remove copper from a model solution of copper ions using a flow through electrochemical reactor with parallel plate electrodes. Different materials were tested by using cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry and rotating disc electrode with a three-electrode system. Platinum, gold, led and steel have shown the best properties in order to be used as cathode material. Considering the high price of platinum and gold, chosen cathode material was steel. Led was chosen as anode material due to the formation of PbO_2 in positive potential range and catalytic activity for oxygen evolution reaction. After choosing the appropriate electrode materials, the reactor was assembled and the performance of the electrochemical reactor was investigated at three different voltage values and three different flow rates. In this experiment mass transfer coefficient was determined to be between 1,887x10^{-3} cm s^{-1} and 7,183 x10^{-3} cm s^{-1}. Dimensionless numbers (Sh, Re and Sc) were correlated to characterize mass transport properties of the electrochemical reactor and they were fitted to the equation $Sh=aRe^{b}Sc^{1/3}$.

Removal efficiency of copper was higher than 96% for all experiments with the exception of lowest flow speed and voltage of 2.5 V. The removal efficiency increased with increase of voltage and flow rate. Specific energy consumption decreased with the voltage and flow rate decrease in the range from 4937 W h kg^{-1} to 10 281 W h kg^{-1}.

Key words: copper, cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry, wastewater, rotating disc electrode, flow through electrochemical reactor, catalysis, mass transport, energy consumption.

1. UVOD

Bakar je vrlo rijedak i vrijedan metal čija cijena raste u posljednje vrijeme, kao i troškovi proizvodnje. Upravo iz navedenog razloga nužna je obrada otpadnih voda koje se generiraju u industriji elektrodepozicije bakra i koje sadrži velike količine bakrovih iona. Iako bakar ima važnu ulogu u metabolizmu živih bića, pretjerana konzumacija dovodi do ozbiljnih zdravstvenih poteškoća kao što su povraćanje, grčevi, konvulzije pa čak i smrt [1].

Najčešće korištene metode za uklanjanje metalnih iona iz otpadnih voda su precipitacija sa hidroksidima, sulfitima ili oksalatima, kemijska ili elektrokemijska ionska izmjena, reverzna osmoza, kemijska ili fizikalna adsorpcija, kemijska redukcija, biokemijska sanacija i u novije vrijeme elektrokemijska depozicija. Klasične metode su postale neodržive zbog velikih količina materijala za obradu i velikih troškova zbog upotrebe kemijskih reagensa i njihovog zbrinjavanja. Ionskom izmjenom se metalni ioni mogu uspješno ukloniti iz razrijeđenih otopina, ali visoka cijena izmjenjivačkih smola ograničava njenu primjenu. Posljednjih godina povećao se interes za razvojem efektivnih elektrokemijskih metoda za uklanjanje metalnih iona iz otpadnih voda. Međutim elektrokemijski proces susreće se s nekoliko tehnoloških izazova :

- Nisko strujno iskorištenje zbog pada koncentracije s vremenom
- Potreba za dodavanjem dodatnog elektrolita kada je koncentracija iona vrlo mala
- Razvijanje vodika i/ili kisika koje je neophodno spriječene ili smanjene
- Brzina depozicije i sastav otopine koji, u nekim slučajevima, mogu utjecati na razvoj dendrita ili spužvastih depozita
- Potreba za velikim protocima što doprinosi porastu granične struje i smanjuje vrijeme zadržavanja u reaktoru [1]

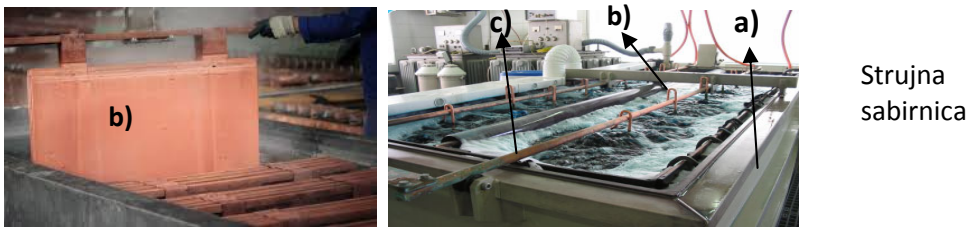
Svrha ovog rada bila je ukloniti ione bakra iz modelne otopine koja predstavlja otpadnu vodu generiranu u procesu elektrodepozicije metala. Bakar je uklonjen elektrokemijskim putem pri čemu je korišten protočni elektrokemijski reaktor. Ispitivanjima u troelektrodnom sustavu određen je optimalan materijal za izradu elektroda. Nakon što je dizajniran elektrokemijski reaktor elektroliza je provedena kod tri različita napona i tri različita protoka. U procesu je određena djelotvornost uklanjanja bakra i specifična potrošnja energije. Određene su i bezdimenzijske veličine koje su stavljene u odnos kako bi se okarakterizirao prijenos mase u reaktoru.

2. TEORIJA

2.1. DIZAJN ELEKTROKEMIJSKOG REAKTORA

Jedna od najbitnijih stavki kod dizajniranja elektrokemijskog reaktora je održavanje niskog ukupnog otpora unutar samog reaktora radi maksimalne uštede energije. Pri tome također treba osigurati takav protok elektrolita da doprema reaktanata bude ravnomjerno na cijeloj površini elektrode te da se održava velika brzina prijenosa mase. Nadalje, dizajn mora omogućavati jednostavan pristup i zamjenu komponenata reaktora.

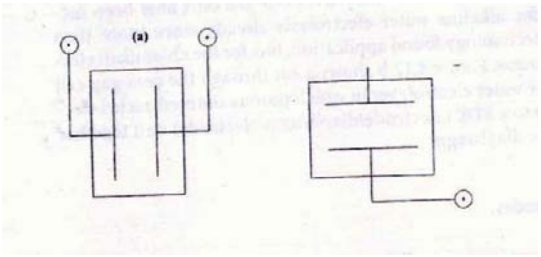
Tipični reaktor se sastoji od ćelije, elektrolita i elektroda. Ćelija je pravokutnog oblika, često izrađena od betona te obložena plastičnim materijalom s unutarnje strane kako bi se spriječio korozivni efekt elektrolita. Svaka ćelija opremljena je cijevima za ulaz elektrolita sa jedne strane i otvorima za odvod sa suprotne strane te strujnim sabirnicama smještenim na duljim stranicama reaktora i spojenim na izvor istosmjerne struje. U ćeliju su paralelno uronjene pločaste elektrode.



Slika 2.1. Prikaz elektrokemijskog reaktora: a) elektrokemijska ćelija, b) elektroda i c) strujna sabirnica

Elektrode mogu biti izvedene na više načina. S obzirom na položaj u reaktoru mogu biti vertikalne ili horizontalne. Vertikalne elektrode su poželjnije u odnosu na horizontalne zbog bolje kontrole nad fluksom elektrolita, jednostavnijeg uklanjanja plina s površine elektrode, jednostavna zamjene te slaganje u slučaju bipolarnog reaktora. Horizontalne se elektrode, s druge strane, koriste se u procesima gdje je jedna od elektroda tekući metal. Primjer za to je korištenje žive kao katode u procesu dobivanja klora i rastaljeni aluminij kao katoda u procesu proizvodnje aluminija.

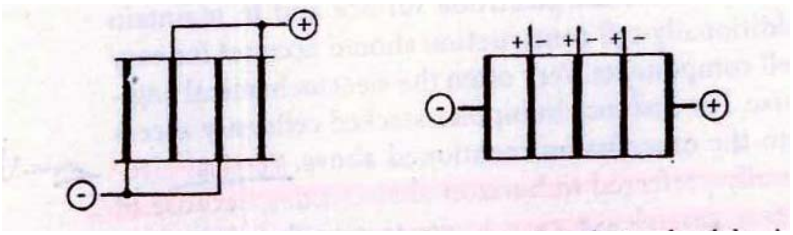
a) b)



Slika 2.2. Prikaz a) vertikalnih i b) horizontalnih elektroda

Monopolarne ćelije se izvode u više odvojenih jedinica ili u jednoj jedinci u kojoj se anode i katode paralelno izmjenjuju i svaka je pojedinačno spojena na izvor struje. U bipolarnim ćelijama krajnja katoda je spojena na minus pol, a krajnja anoda na na plus pol. Ostale elektrode su poslagane paralelno između anode i katode i nisu spojene na izvor već se polariziraju pod utjecajem električnog polja. Ćelije se slažu u velike jedinice čiji ukupni napon može biti i do stotinu ili nekoliko stotina volti.

a) b)

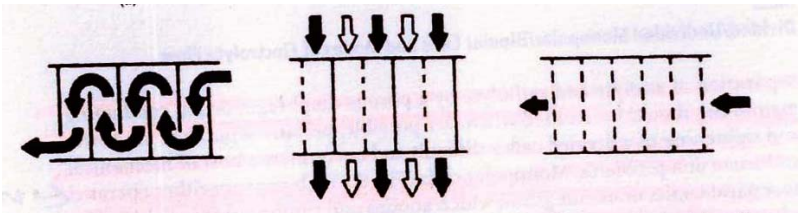


Slika 2.3. Dizajn reaktora sa a) monopolarnim i b) bipolarnim elektrodama[2]

Prostor među elektrodama može biti odijeljen sa poroznim separatorom ili ion izmjenjivačkom membranom. Korištenje separatora treba izbjeći kad god je moguće zbog visoke cijene separatora, brojnih mehaničkih problema ta veće potrošnje električne energije u reaktoru za slučaj kad se koristi separator.

U nesepariranim reaktorima protok elektrolita je polagan od ulaza do izlaza, dok su kod separiranih reaktora anodni i katodni prostor odvojeni te se protok razlikuje od onog kod nesepariranih. Poseban slučaj su reaktori sa separatorom koji odvaja plinove koji se razvijaju na anodi i/ili katodi, ali omogućava kontrolirani protok kroz dno ćelije. [2]

a) b) c)



Slika 2.4. Protok elektrolita kroz a) multielektrodni reaktor b) reaktor sa većim brojem separiranih ćelija i c) reaktor sa većim brojem neseparanih ćelija i separatora[2]

2.2. VRSTE ELEKTROKEMIJSKIH REAKTORA

Šaržni elektrokemijski reaktor (″batch electrochemical reactor″)

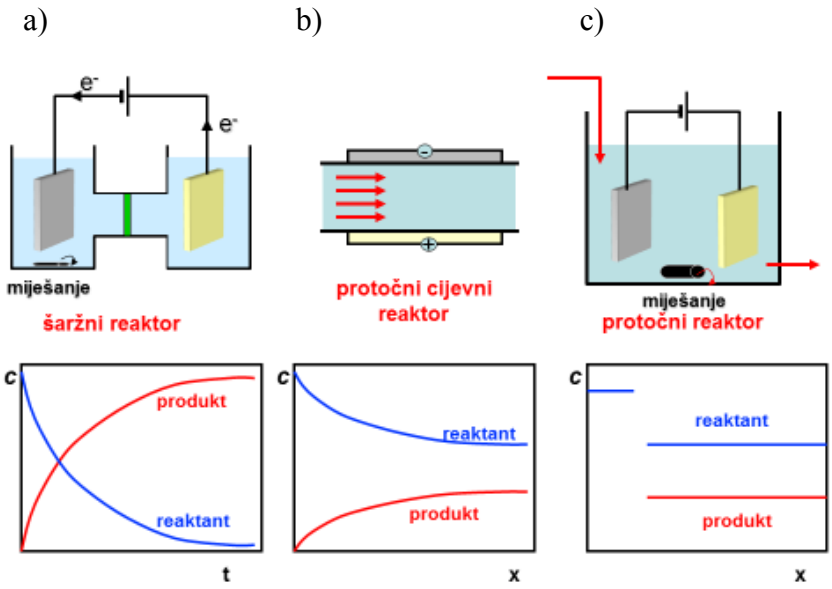
Šaržni elektrokemijski reaktor (slika 2.5. a) se prije početka provođenja procesa napuni elektrolitom koji sadrži reaktant te se tijekom procesa provodi se miješanje elektrolita. Produkti se formira na površini elektrode, a njegova koncentracija ovisi o kinetici same reakcije, površini elektroda, volumenu elektrolita i uvjetima miješanja. Ukupno vrijeme reakcije jednako je vremenu koje je elektrolit proveo u reaktoru.

Protočni elektrokemijski reaktor (″plug flow electrochemical reactor″)

Kod protočnog elektrokemijskog reaktora (slika 2.5. b) otopina elektrolita kontinuirano struji kroz reaktor istom brzinom i smatra se kako nema miješanja elektrolita u smjeru od ulaza prema izlazu iz reaktora. Konačne koncentracije reaktanata i produkata su funkcija udaljenosti od ulaza u reaktor i vremena zadržavanja u reaktoru.

Protočni reaktor sa kontinuiranim miješanjem (″continuous stirred-tank electrochemical reactor″)

U slučaju protočnog reaktora sa kontinuiranim miješanjem (slika 2.5. c) prisutno je konstantno snažno miješanje elektrolita, reaktanti se kontinuirano dodaju, dok se produkti kontinuirano odvodi. Uslijed miješanja, elektrolit na ulazu i izlazu je iste koncentracije. [3]



Slika 2.5. Klasične vrste elektrokemijskih reaktora

2.3. ELEKTRODNI MATERIJAL

Izbor materijala za elektrode određen je korozijskom stabilnošću, otporom, čvrstoćom materijala kao i cijenom samog materijala i metoda za oblikovanje i proizvodnju. Prenapon za određenu elektrodu se može smanjiti izborom odgovarajućeg katalitičkog sloja na korozijski otpornu podlogu poput legirajućeg čelika ili titana. [2]

Dimenzije elektroda određene su dimenzijama ćelije tako da imaju nekoliko centimetara razmaka od zidova i dna ćelije. U slučaju da se na anodi odvija razvijanje kisika, najprikladniji materijal su olovne legure. Takve anode dodatno su legirane srebrom u slučaju depozicije cinka ili antimonom za depoziciju bakra, kako bi se poboljšala vodljiva ili mehanička svojstva, dok se anode od čistog olova koriste kod depozicije nikla. Oblik i dimenzije anoda i katoda su slični, iako se ponekad na anodi formiraju otvori radi poboljšanja odvajanje mjehurića i njihove konvekcija oko anode. [4]

Nehrđajući čelik

Elektrode od nehrđajućeg čelika su jeftin izbor za izradu katode i anode kod procesa koji se provode u slabo alkalnim ili približno neutralnim vodenim elektrolitima. Kada se koriste kao katoda za razvijanje vodika zaštićene su na prenaponima negativnijim od -200 mV, u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu, a pasiviraju se u depolarizirajućim uvjetima. Međutim, u slučaju da prenapon vodika padne na potencijal pozitivniji od -0,2 V, željezo i čelik više nisu imuni već korodiraju.

Nikal

Elektrode od nikla su mnogo skuplje od čeličnih pa se koriste samo u slučajevima zahtjevnije pasivacije. Čelične elektrode sa prevlakom od nikla su katkad povoljan kompromis, ali ne zadovoljavaju visoke zahtjeve kvalitete jer su takve prevlake uvijek malo porozne pa je izvjesna količina čelika u kontaktu sa elektrolitom. U jako kiselim elektrolitima te u alkalnim otopinama sa dodatkom tvari za kompleksiranje nikal se ne može pasivirati te dolazi do njegovog otapanja. Stoga u navedenim uvjetima nije moguće koristiti niklene elektrode.

Titan

Tri su glavna razloga zašto su elektrode od titana preferirane u zadnje vrijeme. Prvi je odlična stabilnost titana i otopornost na rupičastu koroziju u kiselim i slabo bazičnim vodenim otopinama kakvu nemaju ni čelik ni nikal. Drugo je mogućnost smanjenja prenapona za anodno razvijanje klora i kisika nanošenjem tankog sloja RuO_2. Zadnji razlog za povećano korištenje titana je drastičan pad cijene u zadnjem desetljeću. Titan nije moguće koristiti kao katodni materijal za razvijanje vodika zbog razaranja elektrode pri navedenim uvjetima.

Plemeniti metali

Plemeniti metali, posebice platina, su previše skupi da bi se koristili za izradu elektroda. Prikladnije ih je koristiti ih kao tanak soj na odgovarajućim podlogama. [2]

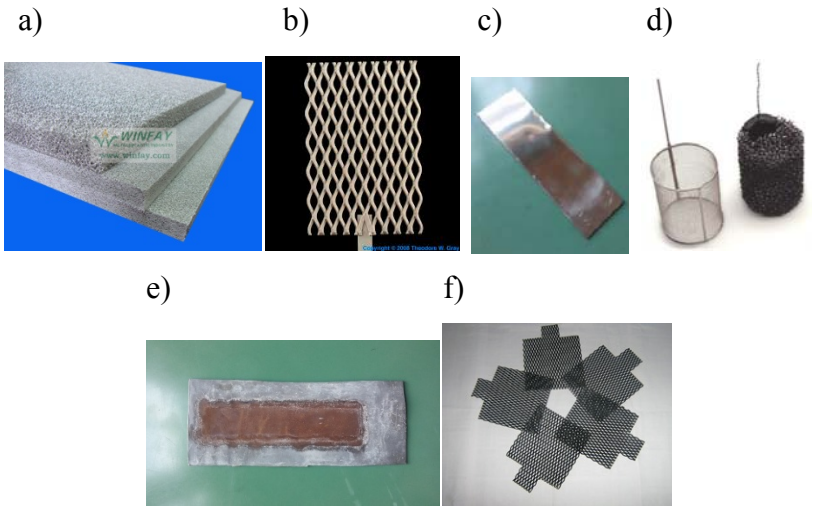
Olovo

Olovne elektrode su posebno povoljne kao anode za razvijanje kisika u jako kiselim vodenim otopinama, posebice u vodenoj otopini sumporne kiseline jer se pasivira stvaranjem poroznog sloja PbO_2 debljine 2 do 5 mm koji katalizira reakciju razvijanja kisika. Taj sloj je praškast, slabe mehaničke stabilnosti i slabe adhezivnosti pa lako može doći do mehaničkog oštećenja od strane radnika ili nastalih mjehurića plina koji ga odvajaju od površine naročito pri većim

gustoćama struje ili većem protoku elektrolita. Suspendirane čestice PbO_2 mogu doći do katode i onečistiti metalni depozit. Odvajanje čestica PbO_2 na površini anode nastaju mjesta s čistim olovom na kojem se ponovno formira sloj PbO_2 koji povećava aktivnost anode. Filtracija elektrolita može smanjiti ugradnju takvih čestica u produkt koji se taloži na katodi. Olovne elektrode s dodatkom srebra koriste se za depoziciju metala iz vodenih otopina sumporne kiseline, jer srebro uvelike smanjuje prenapon kisika na PbO_2.

Dimenzijski stabilne anode (DSA)

DSA anode (dimenzijski stabilne anode od mješavine iridijevih i rutenijevih oksida, široke upotrebe u proizvodnji klora) su još uvijek preskupe unatoč brojnim prednostima. One omogućavaju dobivanje boljih metalnih depozita, manje napone, manje utrošene energije što sam proces čini ekonomičnijim. [4]



Slika 2.6. Elektrode od a) niklene pjene b) titana c) čelika d) platine e) olova sa slojem PbO_2 i f) DSA

2.4. PRIJENOS MASE U ELEKTROKEMIJSKOM REAKTORU

Prijenos mase u elektrokemiji igra vrlo važnu ulogu. Budući da brzina elektrokemijske reakcije, kao i vrijeme potrebno za provođenje reakcije, ovise o brzini dopreme elektroaktivne tvari do površine elektrode, vrlo je važno postići što veću brzinu prijenosa mase. Prijenos mase javlja se kao direktna posljedica prijelazu naboja. Prijelaz naboja odvija se na međufaznoj površini čvrsto-kapljevina.
Ukoliko je prijenos mase najsporiji stupanj u reakciji, onda će i ukupna brzine iste elektrokemijske reakcije biti kontrolirana prijenosom mase.

Postoje dva različita slučaja kod kojih je proces kontroliran prijenosom mase:

1. Kod reakcija pri dovoljno visokom potencijalu elektrode, prijelaz elektrona će se uvelike povećati tako da prijenos mase postaje najsporiji stupanj u ukupnoj reakciji. Kada brzina prijelaza elektrona postane toliko veća od brzine prijenosa mase da je koncentracija reaktanata na samoj površini elektrode gotovo jednaka nuli, postiže se maksimalna struja koja se naziva granična vrijednost struje, jer ne ovisi o potencijalu elektrode.
2. Kod reakcija koje se pokoravaju Nernstovoj jednadžbi, brzine prijelaza elektrona i ostalih rekacija su toliko velike da se smatraju u ravnoteži. Doprema reaktanata iz mase otopine na površinu elektrode će remetiti uspostavljenu ravnotežu pa će struja biti proporcionalna brzini dopreme reaktanata.

Tri su načina prijenosa tvari (mase) u otopinama: konvekcija, migracija i difuzija.

- *Konvekcija* je prijenos tvari uslijed djelovanja mehaničke sile na otopinu. Fluks tvari je dan sljedećim izrazom:

$$J_{O,konv} = c_O v(x) \tag{2.1}$$

gdje je c_0 koncentracija elektroaktivne tvari u otopini, a $v(x)$ brzina putovanja otopine u smjeru okomitom na elektrodu [m s^{-1}]. Prijenos tvari konvekcijom najčešće se postiže miješanjem, rotiranjem elektrode ili se reakcija odvija u protočnom sustavu.

- *Difuzija* je prijenos tvari uslijed razlike u kemijskim potencijalima između dva mjesta u otopini. Kemijski potencijal reaktanta O dan je sljedećim izrazom :

$$\mu_O = \mu_O^0 + RTlnc_O \quad (2.2)$$

Gdje je μ_O^0 standardni kemijski potencijal, R opća plinska konstanta i T temperatura. Razlika kemijskih potencijala između dvije točke u otopini na udaljenosti x je:

$$\frac{\partial \mu_O}{\partial x} = RT\frac{\partial lnc_O}{\partial x} = \frac{RT}{c}\frac{\partial c_O}{\partial x} \quad (2.3)$$

Pa će fluks tvari uslijed difuzije biti:

$$J_{O,dif} = -\gamma\frac{\partial \mu}{\partial x}c_O = -\gamma RT\frac{\partial c_O}{\partial x} \quad (2.4)$$

Umnožak γRT predstavlja difuzijski koeficijent, D_0 i izražava se u jedinicama [$m^2\ s^{-1}$]

$$J_{O,dif} = -D_O\frac{\partial c_O}{\partial x} \quad (2.5)$$

Jednadžba (2.5) predstavlja 1.Fickov zakon koji kaže da će fluks tvari biti proporcionalan koncentracijskom gradijentu.

- *Migracija* je prijenos električki nabijenih čestica u električnom polju. Fluks električki nabijenih čestica ovisit će o razlici električnih potencijala između dvije točke u otopini i o naboju čestice :

$$J_{O,mig} = -\gamma zF\frac{\partial \phi}{\partial x}c_O = -u\frac{\partial \phi}{\partial x}c_O \quad (2.6)$$

Gdje je γ konstanta proporcionalnosti koja ovisi o vrsti molekule, njenom obliku i veličini te mediju u kojem se molekula nalazi, u je pokretljivost [$cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$], a $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ je jakost električnog polja [Vcm^{-1}].

Kod konvekcije količina prenesene tvari ovisi o njenoj koncentraciji i hidrodinamičkim uvjetima, dok kod prijenosa migracijom i difuzijom ovisi i o prirodi tvari (veličina, struktura i naboj) te o otopini u kojoj se nalaze (viskoznost, gustoća). Količina prenesene tvari u jedinici vremena i po jedinici površine tj. fluks sastojat će se u danim uvjetima od sve tri komponente: konvekcije, difuzije i migracije.

$$J_O = J_{O,konv} + J_{O,mig} + J_{O,dif} = c_O v(x) - u\frac{\partial \phi}{\partial x}c_O - D_O\frac{\partial c_O}{\partial x}\ [mol\ s^{-1}cm^{-2}] \quad (2.7)$$

Jednadžba (2.7) je pojednostavljena Nernst-Planckova jednadžba prijenosa tvari. [5]

Prijenos mase u elektrokemijskom reaktoru može se opisati i korelacijskom jednadžbama koje povezuju koeficijent prijenosa mase (k_m) sa brzinom kretanja elektrolita, gustoćom,

viskoznošću, dimenzijom elektroda i reaktora. Te jednadžbe se sastoje od bezdimenzijskih grupa:

$$Sh = pRe^{a}Sc^{b} \tag{2.8}$$

Gdje su *Sh, Re* i *Sc* bezdimenzijski brojevi koji se definiraju na sljedeći način:

$$Sh = \frac{k_m\, L}{D} \tag{2.9}$$

$$Re = \frac{\rho\, v\, L}{\mu} \tag{2.10}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho\, D} \tag{2.11}$$

Gdje je k_m koeficijent prijenosa mase (m s^{-1}), L linearna dimenzija reaktora (m), ρ gustoća elektrolita (kg m^{-3}), μ viskozitet (kg m^{-1} s^{-1}), a konstante a i b ovise o geometriji sustava.

2.5. POTROŠNJA ENERGIJE U ELEKTROKEMIJSKOM REAKTORU (BILANCA NAPONA)

Ravnotežni napon (U_r) u elektrokemijskom reaktoru dobije se iz razlike ravnotežnih potencijala katode i anode ($E_{r,k}$ - $E_{r,a}$), a povezan je sa slobodnom energijom (ΔG) prema sljedećoj relaciji:

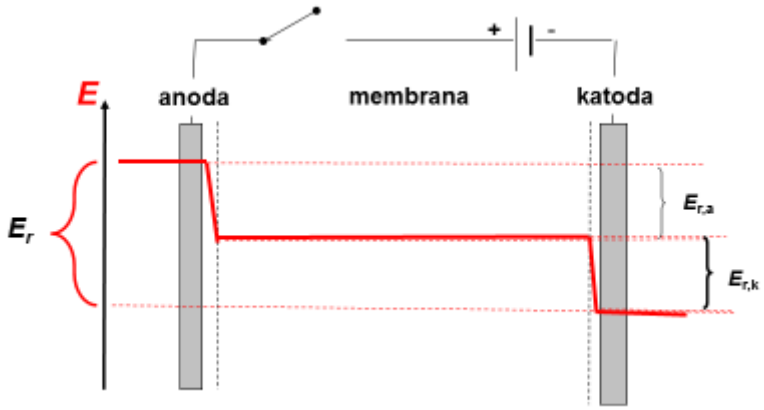
$$\Delta G = -nFU_r = -nF\left(E_{r,k} - E_{r,a}\right) \tag{2.12}$$

Termodinamika reakcije (2.12.) nam može ukazati na spontanost procesa tj. može ukazati da li se reakcija može koristiti kao izvor energije u članku ili je potrebno dovesti energiju kako bi se reakcija mogla odvijati. U slučaju kad je vrijednost ΔG negativna reakcija je spontana, a u slučaju kad je vrijednost ΔG pozitivna reakcija se ne odvija spontano.

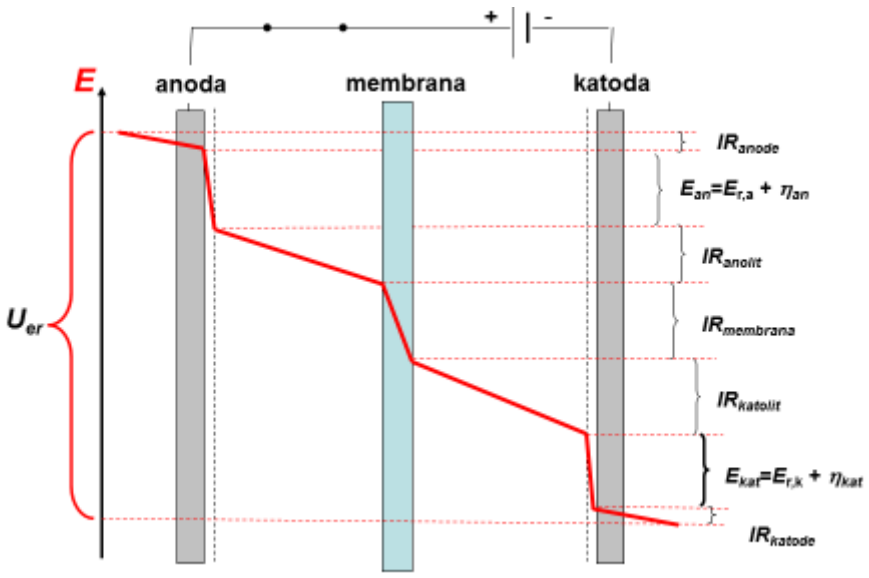
Prenapon potreban da bi se postigla određena gustoća struje ovisit će o kinetici elektrodne reakcije. Neke su reakcije izrazito brze te se odvijaju u blizini ravnotežnog potencijala, a neke su izrazito spore pa im je potreban određeni prenapon (η) kako bi se postigla željena gustoća struje. Osim što se prenapon može javiti zbog prijelaza elektrona (*aktivacijski prenapon*) na međufaznoj granici metal/otopina može se javiti i zbog prijenosa mase (*difuzijski prenapon*).

Prenapon ovisi o struji izmjene koja je ovisna o elektrolitu, pH, temperaturi i elektrodnom materijalu.

Prolaz struje kroz elektrolit omogućen je kretanjem iona (migracijom) te se zbog toga jedan dio struje troši na migracijski proces i dovodi do pada napona u elektrolitu.



Slika 2.7. Bilanca napona za otvoreni strujni krug



Slika 2.8. Bilanca napona za zatvoreni strujni krug

Uzevši u obzir sve padove napona u elektrokemijskoj ćeliji može se izvesti bilanca napona za galvanski članak koja glasi :

$$|U_{er}| = |(E_{r,k} - E_{r,a})| - \eta_a - |\eta_k| - IR_{anolit} - IR_{katolit} - IR_{membrana} - IR_{elektrode} \qquad (2.13)$$

Bilanca napona u procesu elektrolize glasi :

$$|U_{er}| = |(E_{r,k} - E_{r,a})| + \eta_a + |\eta_k| + IR_{anolit} + IR_{katolit} + IR_{membrana} + IR_{elektrode} \qquad (2.14)$$

Gdje su $(E_{r,k} - E_{r,a})$ naponi definirani termodinamikom sustava, B_{an} i η_{kat} su katodni i anodni prenaponi koji se mogu smanjiti odabirom odgovarajućeg materijala, *IR* padovi napona u sustavu.

Kod galvanskog članka dobiveni napon je manji od ravnotežne razlike potencijala pa je i proizvedena snaga manja u odnosu na onu koja bi se dobila kod reverziblnih uvjeta. Kod elektrolize je slučaj obrnut zbog prenapona i omskog otpora pa je potrebno narinuti veći napon od ravnotežne razlike potencijala. [6]

Kada se reakcija u elektrokemijskom reaktoru odvija kod ravnotežnog potencijala, odnosno kada su prenaponi i svi ostali otpori jednaki nuli, teorijska količina potrošene energije je minimalna:

$$Energija_{min} = \frac{(E_{r,k} - E_{r,a})It}{n} \qquad (2.15)$$

Odnos minimalne teorijske količine energije (2.15) i stvarno potrošene energije (2.16) predstavlja energetsku djelotvornost procesa, S_e (2.17).

$$Energija = \frac{U_{er}It}{n} \qquad (2.16)$$

$$S_e = \frac{E_{r,k} - E_{r,a}}{U_{er}} \qquad (2.17)$$

S obzirom da je napon u reaktoru $U_{er} > U_{min}$ jasno je da je za svladavanje otpora odvijanju reakcija i otpor prolasku struje kroz elektrode i elektrolit utrošak električne energije je veći od teorijskog.

Korisna električna energija je ona koja se pretvara u kemijsku energiju sumarne reakcije u reaktoru u kojoj sudjeluje tvar *i*, pa vrijedi:

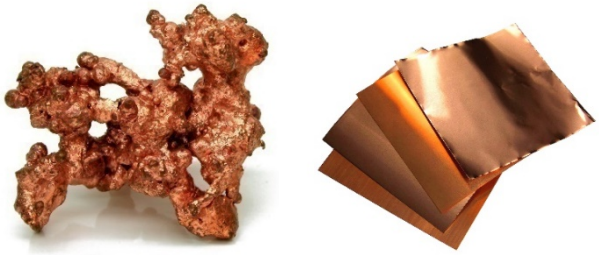
$$Energija_{min} = \Delta_r G(i) = -nFU_{er} \qquad (2.18)$$

Gdje $\Delta_r G(i)$ predstavlja promjenu Gibbsove energije sumarne reakcije u reaktoru obračunate po molu tvari i. Višak energije koji treba uložiti radi savladavanja otpora posljedica je ireverzibilnosti procesa i reakcija.

2.6. BAKAR

Bakar je metal karakteristične svjetlo crvene boje, relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Zahvaljujući svojim svojstvima, bakar zauzima jedno od vodećih mjesta među metalima.

a) b)



Slika 2.9. a) bakrena ruda b) bakreni listići [7,8]

Uporaba bakra osniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti na koroziju i dobrim mehaničkim svojstvima.
Prema standardnim elektrodnim potencijalima:

$$E^0(Cu^{2+}/Cu) = + 0{,}337 \text{ V}$$
$$E^0(Cu^{+/}Cu) = + 0{,}520 \text{ V}$$

bakar ne korodira uz razvijanje vodika i prema tome spada među materijale korozijski otporne u neoksidirajućim kiselinama. [9]

Otprilike 88% bakra se proizvodi iz minerala, dok se ostalih 12% dobiva izdvajanjem iz otpada. Koristi se u mnogim granama industrije zahvaljujući dobrim svojstvima, također u iskorištavanju solarne energije te za dobivanje nanokompozitnih materijala koji djeluju kao selektivni sorbensi. Međutim, porastom raznolikosti upotrebe bakra, poraslo je i zagađenje ne samo bakrom nego i ostalim teškim metalima. Uklanjanje metala (bakra) iz vode jer izrazito bitno jer se može akumulirati u ljudskom organizmu i izazvati dugotrajne posljedice i teške bolesti. Primjerice, 30 g bakrovog sulfata može uzrokovati smrt kod čovjeka. Simptomi

otrovanja bakrom slični su onima s arsenom, a neki od njih su paraliza i ukočenost. Glavni razlog toksičnosti bakra je njegova sposobnost stvaranja monovalentnih iona koji kataliziraju stvaranje izrazito reaktivnih slobodnih radikala.

Uklanjanje bakrovih iona iz otpadnih voda može se postići ne-elektrokemijskim metodama poput taloženja, ekstrakcije, apsorpcije ionsko-izmjenjivačkim smolama, elektrokemijskim metodama poput elektrodijalize, katodna depozicije, elektrokoagulacije ili kombiniranim kemijsko-elektrokemijskim procesima.

2.7. INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE

Razne industrije proizvode otpadne vode koje u sebi sadrže teške metale. Teški metali uzrokuju ozbiljne zdravstvene probleme, uključujući usporeni rast i razvoj, rak, oštećenja organa, živčanog sustava pa čak i smrt. Izloženost nekim metalima poput žive i olova može uzrokovati autoimunost koja može dovesti do reumatoidnog artritisa, bolesti bubrega, cirkulatornog i živčanog sustava te oštećenja mozga fetusa kod trudnica. U velikim količinama mogu uzrokovati nepovratna oštećenja mozga. Regulative za otpadne vode su uvedene kako bi minimalizirale izloženost opasnim kemikalijama kako ljudi tako i okoliša.

Elektroplatiranje i površinska obrada metala generiraju velike količine otpadnih voda koje sadrže teške metale. Još jedan izvor je proizvodnja čipova i matičnih ploča, kao i drvna industrija gdje se koriste krom, bakar i arsen za obradu drva, zatim proizvodna pigmenata koji sadrže spojeve s kromom i kadmijeve sulfide te rafinacija nafte koja koristi katalizatore kontaminirane niklom, vanadijem i kromom [10]

2.7.1. OBRADA INDUSTRIJSKIH OTPANIH VODA KOJE SADRŽE IONE METALA

Elektrodijaliza

Razdvajanje iona u električnom polju upotrebom ion izmjenjivačkih membrana naziva se elektrodijaliza. Proces se temelji na principu da se u međuelektrodni prostor u reaktoru naizmjence postavljaju anion i kation izmjenjivačke membrane koje u reaktoru tvore niz komora i omogućavaju prolaz samo anionima ili samo kationima. Na taj način u pojedinim komorama reaktora smanjuje se koncentracija iona dok se u drugim povećava.

Elektrokoagulacija

Sastoji se od elektrokemijske generacije iona potrebnih za stvaranje flokula pomoću kojih se uklanjaju nečistoća prisutne u otpadnim vodama. U procesu se istovremeno odvija više elektrokemijskih reakcija na anodi i katodi, a sam proces se odvija u tri uzastopna koraka:

1.) Kompresija difuznog dvosloja oko nabijenih vrsta pomoću interakcije iona nastalih oksidacijom žrtvovane anode,
2.) Neutralizacija naboja ionskih vrsta prisutnih u otpadnoj vodi,
3.) Formiranje flokula: flokule se formiraju kao rezultat koagulacije, stvaraju koagulans koji hvata i premošćuje nečistoće u otopini [11]

Koagulans se u ovom procesu proizvodi in situ otapanjem žrtvovane anode te to uključuje tri glavna procesa:

- Elektrokemijska reakcija na površini elektrode pri čemu nastaju ioni metala
- Formiranje koagulanasa hidrolizom iona metala
- Uklanjanje sedimentacijom ili flotacijom [12]

Općenite reakcije koje se odvijaju tijekom procesa elektrokoagulacije su:

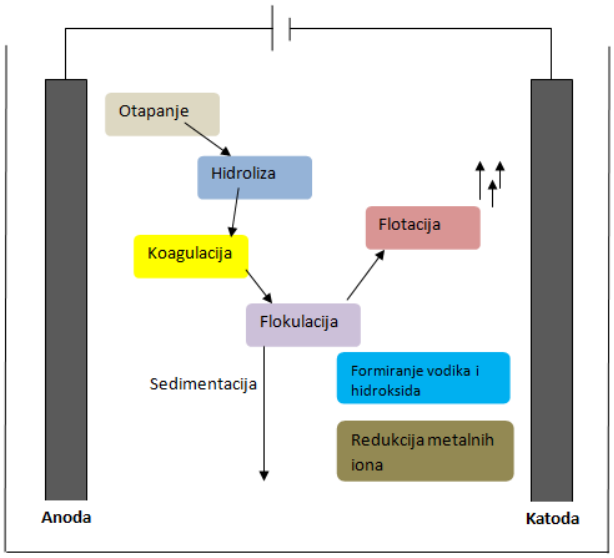
$$\text{ANODA: } M(s) \rightarrow M^{n+}(aq) + ne \quad (2.19)$$

$$\text{KATODA: } nH_2O(l) + ne^- \rightarrow nH_2(aq) + nOH^- \quad (2.20)$$

Nakon toga u otopini dolazi do hidrolize iona nastalih u elektrokemijskoj reakciji:

$$M^{n+} + nH_20 \rightarrow M(OH)_3(s) + nH^+(aq) \quad (2.21)$$

M^{n+} i OH^- ioni reagiraju i tvore raznovrsne monomerne vrste hidroksida čija struktura ovisi o pH vrijednosti. U konačnici nastale vrste se povezuju u flokule. Formirane flokule imaju veliku površinu što pogoduje brzoj adsorpciji topljivih organskih komponenti. Osim toga flokule mogu ukloniti suspendirane čestice, ione metala i emulgirane tvari bilo mehanizmom adsorpcije bilo mehanizmom zaplitanja. Flokule mogu biti uklonjene sedimentacijom ili flotacijom uz pomoć H_2 mjehurića proizvedenih na katodi [13]

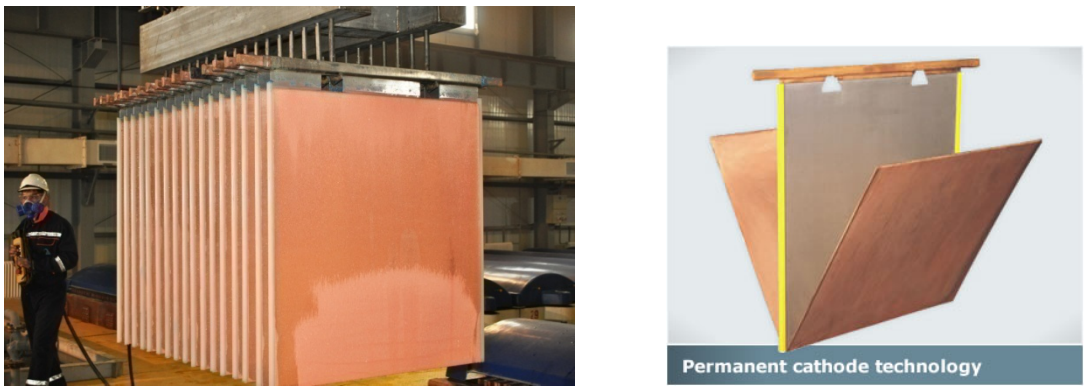


Slika 2.10. Shema elektrokoagulacijskog procesa

Katodna elektrodepozicija metala

Jedan od mogućih načina pročišćavanja otpadnih voda je uklanjanje iona metala iz otpadne voda na način da se ioni metala elektrokemijskim putem reduciraju pri čemu se talože na površini katode (slika 2.11).

a) b)



Slika 2.11. a) Elektrode na kojima je istaložen metal iz otpadne vode, b) uklanjanje sloja metala s površine elektrode[14,15]

2.8. KATODNA ELEKTRODEPOZICIJA METALA

Elektrodepozicija metala se odnosi na depoziju metala putem elektrokemijske redukcije iona metala na površini elektrode.

Metal je u otpadnim vodama prisutan u obliku jednostavnih i kompleksnih iona, a njegova depozicija se može opisati sljedećim reakcijama[3] :

$$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me \quad (2.22)$$

ili u slučaju kompleksa :

$$Me(CN)_x^{n-} + ne^- \rightarrow Me + xCN^- \quad (2.23)$$

$$MeCl_3^{x-} + xe^- \rightarrow Me + 3Cl^- \quad (2.24)$$

Također može doći do neželjenih reakcija poput razvijanja vodika na katodi:

$$pH<7 \qquad 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (2.25)$$

$$pH>7 \qquad 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (2.26)$$

ili redukcije kisika na katodi:

$$pH<7 \quad O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (2.27)$$

$$pH>7 \quad O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (2.28)$$

Svi procesi imaju zajedničku redukciju metalnih iona i formiranje metalne faze na površini elektrode. Masa elektrodeponiranog metala jednaka je:

$$m = \frac{QA}{zF} = \frac{ItM}{zF} \quad (2.29)$$

Gdje je Q/C naboj, a z broj izmijenjenih elektrona, F/C mol^{-1} Faradayeva konstanta (96485 C mol^{-1}), A/m^2 površina, I/A struja, t/s vrijeme, M/g mol^{-1} molarna masa.

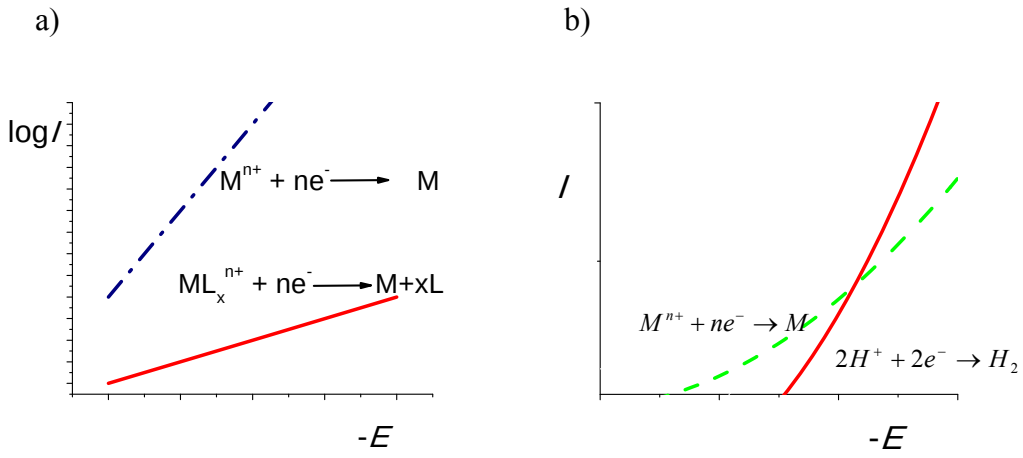
Faktori koji utječu na brzinu elektrodepozicije su vodljivost elektrolita, Tafelov nagib i reakcije koje se mogu odvijati paralelno.

- *Vodljivost elektrolita*

  Povećanjem vodljivosti elektrolita smanjuje se IR komponenta pada napona što rezultira jednolikom raspodjelom potencijala na katodi i jednolikom brzinom elektrodepozicije na različitim položajima na katodi. Dakle povećanjem vodljivosti dobit ćemo prevlaku jednolike debljine.

- *Tafelov nagib*

  Komplesiranjem iona metala povećava se prenapon reakcije odnosno raste Tafelov nagib te su dobivene manje promjene struje u slučaju nejednolikog prenapona tj. istaložena je ista količina metala na svim položajima na elektrodi (slika 2.12 a)



Slika 2.12. a) Tafelove krivulje koje su dobivene u prisustvu komleksirajućeg sredstva i bez prisustva kompleksirajućeg sredstva i b) struja-napon ovisnost za proces redukcije metalnih iona i proces redukcije protona

- *Reakcija koja se odvija paralelno*

  Pri depoziciji metala može doći do neželjene reakcije izlučivanja vodika. Ta reakcija u nekim slučajevima predstavlja problem jer se vodik izlučuje na mjestima gdje su visoke vrijednosti potencijala te tako povećava IR komponentu pada napona i uzrokuje nejednoliko taloženje metala na elektrodi.

Brzina reakcije izražena je umnoškom promjene koncentracije iona koji reagiraju na elektrodi i volumena elektrolita u ćeliji :

$$\acute{r} = -\frac{V\,dC\,(t)}{A\,dt} = S_i \frac{I}{Az\,F} \tag{2.30}$$

gdje su V volumen elektrolita, dC/dt promjena koncentracije u vremenu, A površina elektrode, S_i iskorištenje struje.

Uvođenjem specifične površine radne elektrode, $a=A/V$ (m^{-1}) dobijemo :

$$-\int_{Ci}^{C(t)} dC(t) = S_i \frac{Ia}{AzF} \int_0^t dt \tag{2.31}$$

Uz pretpostavku da se gustoća i iskorištenje struje te specifična površina elektrode ne mijenjaju tokom procesa, jednadžbu (2.31) možemo integrirati od početne koncentracije C_i

(*t=0*) do koncentracije u vremenu procesa, *t*, dajući jednadžbu za promjenu koncentracije s vremenom za Faradayev proces na katodi :

$$C(t) = C_i - S_i \frac{Ia\,t}{Az\,F} \tag{2.32}$$

Jednadžba (2.32) pokazuje postojanje linearni pad sa negativnim nagibom između stvarne koncentracije reaktivnih iona i vremena procesa. Koristeći jednadžbu (2.32) moguće je izvesti sljedeću jednadžbu za iskorištenje struje :

$$S_i = \frac{[C_i - C(t)]AzF}{I\,a\,t} \tag{2.33}$$

Dva parametra utječu na vrijeme procesa potrebno da se postigne željena vrijednost *C(t)*, a to su specifična površina i gustoća struje (*j*). Gustoća struje se definira kao:

$$j = \frac{I}{A} \tag{2.34}$$

U konvencionalnim ćelijama specifična površina može se povećati tako da se povećava dimenzija same elektrode ili njihov broj u ćeliji čime se smanjuje razmak između pojedinih elektroda.

Maksimalna brzina procesa će se postići kod granične vrijednosti gustoće struje (j_L) za početnu koncentraciju reaktivnih iona uz dane hidronamičke uvjete u ćeliji. Granična gustoća struje dana je sljedećom jednadžbom :

$$j_L(t) = k_m zFC(t) \tag{2.35}$$

gdje je k_m koeficijent prijenosa mase koji ovisi o hidrodinamičkim i geometrijskim uvjetima u ćeliji kao i o fizikalnim svojstvima elektrolita. Možemo ga procijeniti koristeći bezdimenzijske značajke :

$$Sh = f(Re, Gr, Sc, Fo, \Gamma_1, \ldots \Gamma_n)\ , \tag{2.36}$$

gdje su *Sh* – Sherwoodov broj, *Re* – Reynoldsov broj, *Gr* – Grashofov broj, *Sc* – Schmidtov broj, *Fo* – Fourierov broj, Γ_i – bezdimenzijske grupe određene geometrijskom sličnosti.

Produktivnost ćelije izražava se preko mase deponiranog metala u jedinici reakcijskog volumena i vremena :

$$\frac{1}{V}\frac{dm}{dt} = S_i \alpha k_m a M C(t) \tag{2.37}$$

Iz jednadžbe (2.37) možemo zaključiti da se za danu koncentraciju reaktivnih iona *C(t)*, produktivnost ćelije može se povećati povećanjem ili koeficijenta prijenosa mase ili

povećanjem površine katode (čime se povećava i granična gustoća struje). Ako je vrijeme dovoljno dugo, *C(t)* će linearno opadati prema koncentraciji pri kojoj granična gustoća struje postaje jednaka radnoj gustoći struje za dane hidrodinamičke uvjete. To vrijeme može se označiti kao t = t_l, a predstavlja kraj elektrodepozicije isključivo jedne vrste i početak sekundarne reakcije koja će se odviti paralelno s depozicijom metala, a to je najčešće reakcija razvijanja vodika.

Vrijeme koje je potrebno da se dostigne t_l ovisi o tome koliko je radna struja manja od granične struje što ovisi o početnoj koncentraciji reaktanta.

Ako u jednadžbi (2.31) umjesto *I* uvedemo jednadžbu (2.35) i integriramo u odgovarajućim granicama od $C_l(t_l)$ do *C(t)* dobivamo izraz za elektrokemijski reaktor koji radi pri gustoći struje većoj od granične, j ≥ $j_L(t)$:

$$\frac{C(t)}{C_1} = \exp\left[-k_m a(t - t_1)\right] \tag{2.38}$$

Iz jednadžbi (2.35) i (2.38) vidimo da se granična gustoća struje mijenja u vremenu eksponencijalno kao i koncentracija.

Ako se proces vodi pod uvjetima kada je $j > j_L$, osim razvijanja vodika, dolazi do još nekoliko loših posljedica elektrodepozicije. Razvijanje vodika smanjuje iskorištenje struje. Naime, vođenje procesa prema sve manjim koncentracijama, dio struje koji se troši na depoziciju metala se smanjuje te teži prema nuli. Također, uslijed razvijanja vodika metalni depozit će biti praškast i slabo će prianjati na katodu. Specifična potrošnja struje će postupno rasti u ovom periodu procesa. Napon ćelije može se iskazati prema jednadžbi (2.14.) kao suma pojedinih napona te za slučaj depozicije metala važi relacija:

$$U = U_r + \sum|\eta_i| + \frac{i\Delta h}{k_o} + \Delta\phi_d + \Delta E + i_H \Delta h / k_o \varepsilon^n \ , \tag{2.39}$$

gdje je U_r razlika ravnotežnih potencijala; $|\eta_i|$ prenaponi na anodi i katodi, te prenapon razvijanja vodika koji se javlja kad je $j > j_L$, $\frac{j\Delta h}{k_0}$ pad napona uslijed omskog otpora elektrolita; $\Delta\phi_d$ pad napona u membrani u slučaju da se nalazi u reaktoru; ΔE pad potencijala u trodimenzionalnoj elektrodi u slučaju da se koristi; $i_H \Delta h / k_o \varepsilon^n$ omski pad uslijed disperzije mjehurića u elektrolitu.

Specifična potrošnja energije u procesu elektrodepozicije može se izraziti kao suma energije za pumpanje E_p i energije potrošene u procesu elektrodepozicije E_e :

$$E_T = E_p + E_e \tag{2.40}$$

gdje su

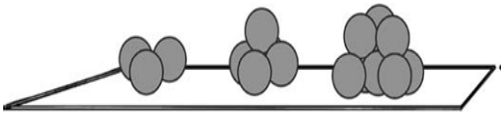
$$E_p = \frac{zF\Delta Pu\Delta h}{3600ILS_p} \Big/ \frac{kWh}{mol} \tag{2.40a}$$

$$E_e = \frac{zFU}{3600S_i} / \frac{kWh}{mol} \quad (2.40b)$$

ΔP je pad tlaka u ćeliji; Δh – razmak između elektroda; S_p– efikasnost energije pumpanja. [4]

2.9. NUKLEACIJA I RAST KRISTALA

Početni stupanj pri elektrokemijskoj depoziciji predstavlja nukleacija tj rast metala na podlozi od različitog materijala pri čemu se formira kristalna rešetka karakteristična za novi metal. Nukleusi odnosno centri kristalizacije pojavljuju se uključivanjem iona iz otopine (elektrolita) na aktivnim mjestima na supstratu prema nekom od nukleacijskih zakona rasta. Nukleus je nakupina od nekoliko atoma koja se može prikazati kao polu-sfera (slika 2.13.). Broj nukleusa ovisi o prenaponu, te kompeticija između nukleacije i rasta određuje strukturu dobivenog granulata. Što je nukleacija brža, nastali kristali će biti finiji.

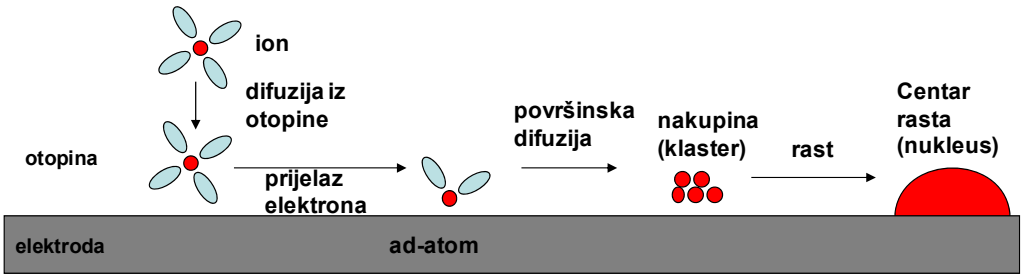


Slika 2.13. Prikaz polu-sfere koja se formira pri nukleaciji[16]

Broj stvorenih nukleusa utječe na veličinu kristala, odnosno iz manjeg broja nukleusa nastaju veći kristali dok veći broj nukleusa rezultira manjim kristalima. Stvaranju velikog broja nukleusa pogoduje brzo hlađenje, energično miješanje, visoka temperatura i mala molekulska masa otopljene tvari. [17]

Prilikom formiranja nukleusa (slika 2.14.) odvija se složeni proces koji uključuje [18] :

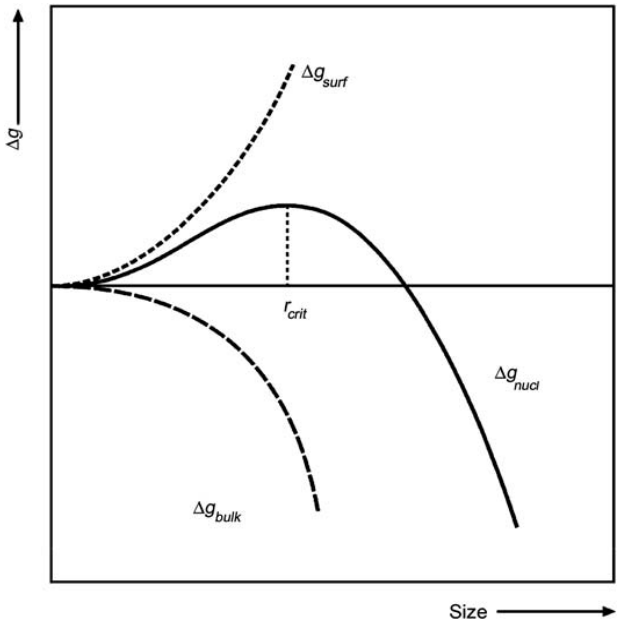
- transport hidratiziranih iona do površine elektrode
- prijelaz elektrona
- djelomični gubitak hidratacijske ljuske i formiranje ad-atoma
- površinsku difuziju ad-atoma do mjesta na kojem nastaje nakupina odnosno nukleus



Slika 2.14. Formiranje nukleusa na površini elektrode

U procesu elektrodepozicije na metalnih elektrodama, ion, koji je prošao kroz elektrokemijski dvosloj i izmijenio naboj s elektrodom nalazi se u stanju koje bi najviše odgovaralo adsorbiranom stanju, a ne u svom energetski najstabilnijem te se zato naziva ad-atom ili ad-ion. Ad-atomi se kaotično kreću po površini u svim pravcima ovisno o trenutnom sadržaju energije. Mjesta koja su energetski povoljna služe za ugradnju ad-atoma u kristalnu rešetku, najčešće su to mjesta kod kojih je koordinacijski broj ad-atoma veći nego na samoj glatkoj površini, kao što su rubovi i kutovi nedovršenih kristalnih ravnina. Broj tih povoljnih mjesta je ograničen, pa ad-atomi moraju putovati do njih površinskom difuzijom. Ako koncentracija ad-atoma postane dovoljno visoka da površina postane prezasićena u odnosu na njihovu ravnotežnu koncentraciju, do stabilizacije ad-atoma može doći i putem nukleacije tj. stvaranja novih centara kristalizacije [19].

Za stvaranje stabilnog nukleusa potrebna je negativna vrijednost promjene Gibbsove energije koja ovisi o promjeni slobodne energije uslijed nastanka nove faze i povećanja površine. Rastom nukleusa raste i promjena Gibbsove energije zbog povećanja površine, ali se smanjuje zbog nastanka nove faze. Kad se dostigne kritična veličina nukleusa ($r \rangle r_{krit}$) promjena Gibbsove energije je negativna te nukleus počinje rasti (slika 2.15.).



Slika 2.15. Gibbsova energija nukleacije kao funkcija veličine nukleusa. r_{krit} je kritična veličina nukleusa kod koje on postaje stabilan. [16]

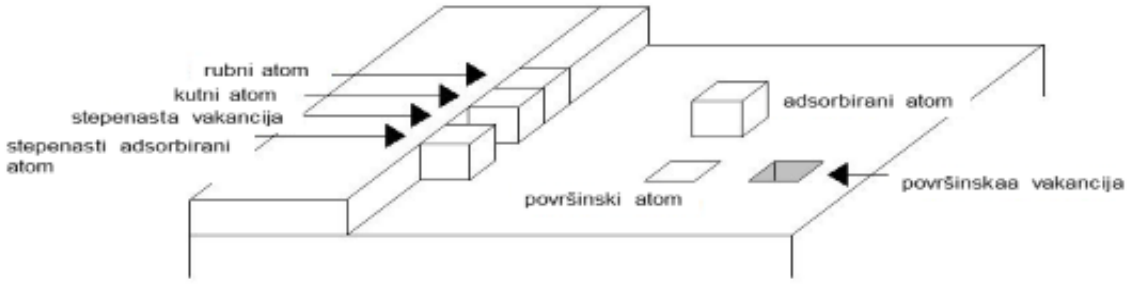
Proces nukleacije može biti trenutan ili progresivan.

- *Trenutna nukleacija* – elektroda se polarizira u područje potencijala u kojem se odvija proces nukleacije, a broj defekata definira broj nukleacijskih centara
- *Progresivna nukleacija* – broj nukleacijskih centara progresivno raste nakon što je elektroda polarizirana u područje potencijala gdje se odvija proces nukleacije

Također proces nukleacije može biti dvodimenzionala ili trodimenzionalan.

- *Dvodimenzionalna nukleacija* – nukleusi rastu samo u smjeru paralelnom s površinom elektrode
- *Trodimenzionalna nukleacija* – rast nukleusa se odvija i u smjeru okomitom na površinu elektrode

Nakon nekog vremena dolazi do međusobnog preklapanja nukleusa te tada prestaje rasti sloj koji nastaje 2D mehanizmom, a nastavlja rasti sloj koji nastaje 3D mehanizmom. Kada je površina u potpunosti prekrivena novom fazom odvija se proces rasta kristala ugradnjom atoma metala u kristalnu rešetku.

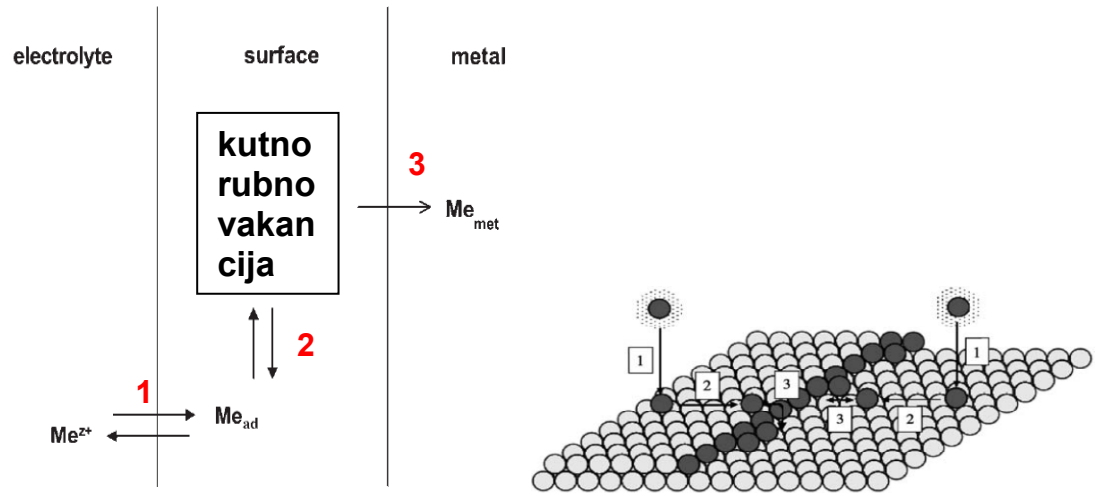


Slika 2.16. Shematski prikaz procesa rasta kristala [16]

Ugradnja metala u kristalnu fazu se odvija kroz nekoliko koraka:

1. prijenos naboja
2. površinska difuzija
3. ugradnja adsorbiranog atoma u vakanciju ili rubno mjesto

a) b)

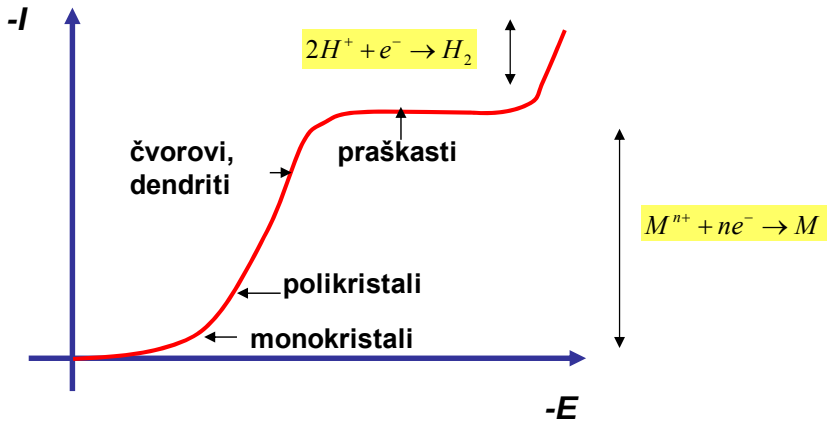


Slika 2.17. a) Model prijelaznih stanja i b) model površine metala kod elektrokemijske depozicije metala (1-prijelaz elektrona i formiranje ad-atoma, 2-površinska difuzija ad-atoma, 3-ugradnja ad-atoma u defekt) [16]

Kod manjih gustoća struje površinska difuzija je brža u odnosu na prijelaz elektrona zbog čega ad-atom ima dovoljno vremena da pronađe energetski povoljno mjesto za ugradnju u

kristalnu rešetku pa konačna prevlaka ima dobro definiranu kristalnu rešetku i krupna zrna kristala.

Kod većih gustoća struje difuzija atoma je spora pa postoji velika vjerojatnost nastanka novih nukleacijskih centara te nastaju tvorevine poput stepenica, grebena i blokova.



Slika 2.18. Ovisnost strukture prevlake o gustoći struje [6].

Za dobivanje kvalitetne prevlake proces se treba provoditi kod gustoće struje manje od granične te se nastoji u svakom procesu podići granična vrijednost struje i to povećanjem :

- koncentracije
- temperature
- protoka elektrolita

Najpoželjniji način je miješanje elektrolita propuhivanje zraka, recirkulacijom elektrolita ili pomicanjem katode. Povećanje koncentracije se ne preferira zbog visokih cijena i ekoloških razloga, a povećanje temperature zbog korozije opreme i gubitaka uslijed isparavanja.

2.10. KATALIZA

Jednostavne reakcije prijenosa naboja pokazuju koeficijent prijenosa naboja reda veličine 0,5 cm s^{-1} i često posjeduju niske aktivacijske energije pa su stoga gustoće struje izmjene velike i mogu se kretati od 10^{-3} do 10 A/cm^2. Svaki put kada je reakcija složenija, tj. sastavljena od barem dva koraka prijenosa naboja sa barem jednom među-reakcijom, vrlo je vjerojatno da će biti kinetički ometana na izvjestan način. To ometanje rezultira smanjenom gustoćom struje izmjene čije vrijednosti mogu biti manje od 10^{-10} A/cm^2 ili povećanim prenaponom pri danim gustoćama struje. Takve reakcije se mogu ubrzati u procesu elektrokatalize tj. odabirom odgovarajućeg materijala elektrode. Cilj elektrokatalize je dobiti velike gustoće struje u blizini ravnotežnog potencijala. [2]

2.10.1. RAZVIJANJE KISIKA

Anodno razvijanje kisika i katodna redukcija kisika su mnogo kompleksnije od razvijanja vodika i oksidacije jer kisik podrazumijeva izmjenu od ukupno četiri elektrona što zahtjeva barem dvije kemijske reakcije između i barem dva koraka izmjene naboja. Elektrokemijske reakcije kisika pokazuju daleko veće prenapone nego katodno razvijanje vodika ili anodna oksidacija vodika, čak i uz najbolje katalizatore (Ag, Pt, RuO_2, Co_3O_4) na sobnoj temperaturi. Još jedna bitna stavka elektrokemije kisika je da anodne i katodne reakcije prate različite reakcijske puteve. Katodna redukcija se odvija preko peroksidnog međuprodukta, dok kod anodnog razvijanja kisika rijetko dolazi do stvaranja H_2O_2. Prema opće prihvaćenom modelu, anodno razvijanje kisika katalizirano je elektrokemijskom oksidacijom više valentnih metalnih atoma na površini oksidom prekrivene elektrode u smjeru područja sa jače oksidiranim metalnim oksidom. U sljedstvenoj reakciji dolazi do oslobađanja molekula kisika prema Krasilch'shikovom mehanizmu [2, 20]:

$$M_xO_y + H_2O \Leftrightarrow M_xO_yOH + H^+ + e^- \quad (2.41)$$

$$M_xO_yOH \Leftrightarrow M_xO_{y+1} + H^+ + e^- \quad (2.42)$$

$$2M_xO_{y+1} \rightarrow M_xO_y + O_2 \quad (2.43)$$

Anodna reakcija razvijanja kisika je nepovoljna sa energetskog stajališta jer zahtijeva više od šest puta veću potrošnju energije nego primjerice elektrorafinacija bakra. Osim visokih enegetskih zahtjeva zbog visokog potencijala razlaganja vode i visokog prenapona kisika na anodi, razvijanje mjehurića oko anode ima neke dodatne efekte u procesu elektrolize:

1. Povećavaju konvekciju mase između elektroda
2. Formiranje mjehurića smanjuje provodnost elektrolita i dovodi do porasta napona u procesu. Veći napon ćelije znači veću potrošnju energije što sam proces čini energetski nepovoljnim.

Na granici faza elektrolit-zrak mjehurići koji izlaze iz elektrolita izvlače i malu količinu samog elektrolita stvarajući tzv. kiselu maglu iznad ćelije. S obzirom da ta magla sadrži kisik i mikro kapljice elektrolita izrazito je korozivna te čini radne uvjete ekološki neprihvatljivim. Dobra ventilacija nije dovoljna jer ispušta maglu u okoliš. Zato se na površini elektrolita formiraju tanki slojevi netopljivog ulja koji smanjuju koncentraciju kiseline u atmosferi postrojenja. [4]

2.10.2. KATALITIČKI AKTIVIRANE ELEKTRODE

Katalitičko aktiviranje elektroda danas je iznimno bitno jer se štedi energija smanjivanjem prenapona na elektrodama. Izvedba se najčešće bazira na elektrokatalitičkom sloju nanesenom na odgovarajući metal. U izboru elektrokatalizatora mora se obratit pozornost na sljedeće :

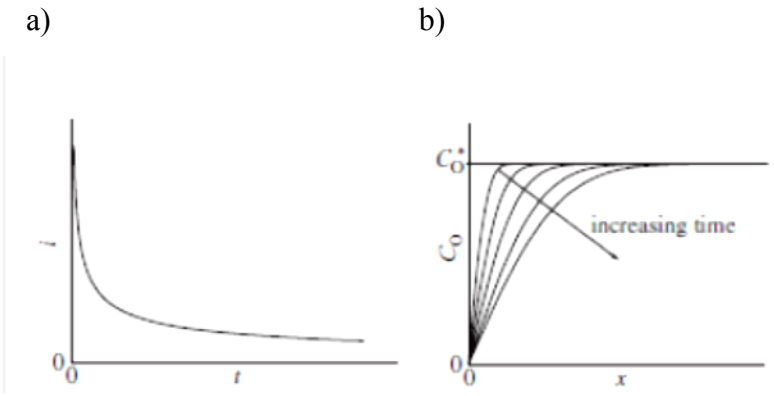
1. Elektrokatalitička aktivnost
2. Visoka intrinzična provodnost
3. Dugotrajna kemijska (inertnost) i fizikalna (čvrstoća i adhezija na elektrodu) stabilnost
4. Postojanje jednostavnih i jeftinih metoda za nanošenje premaza na elektrodu
5. Kemijska kompatibilnost prevlake i metala od kojeg je napravljena elektroda
6. Velika specifična površina prevlake
7. Niska cijena

2.11. METODE ISPITIVANJA

Kako bi se pronašao odgovarajući materijal za izradu elektroda provedeno je ispitivanje različitih materijala. Pri tome su upotrjebljene elektrokemijske tehnike kronoamperometrija, kronopotenciometrija i ciklička voltametrija.

2.11.1. KRONOAMPEROMETRIJA

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika u kojoj se potencijal radne elektrode drži stalnim, a rezultirajuća struja iz faradejskih procesa (koji se odvijaju na elektrodi) se nadzire kao funkcija vremena. Kao i kod ostalih mjernih metoda kod kojih se koristi impulsni signal pobude, kronoamperometrija stvara velike struje koje eksponencijalnom zakonitošću opadaju tijekom vremena. U slučaju kad je potencijal E_2 dovoljno velik, tj. kad se nalazi u području graničnih struja difuzije, koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu. Dobiven strujni tranzijent i koncentracijski profil prikazani su na slici 2.19.



Slika. 2.19. a) Strujni tranzijent, b) koncentracijski profil u ovisnosti o vremenu

Primjenom drugog Fickovog zakona može se doći do teoretskog izraza koji opisuje promjenu koncentracijskog profila s vremenom.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.44}$$

Rješenjem diferencijalne jednadžbe, uz postavljanje graničnih uvjeta, dobiva se jednadžba za gradijent koncentracije, uz uvjet da je x=0. Ako pretpostavimo da je

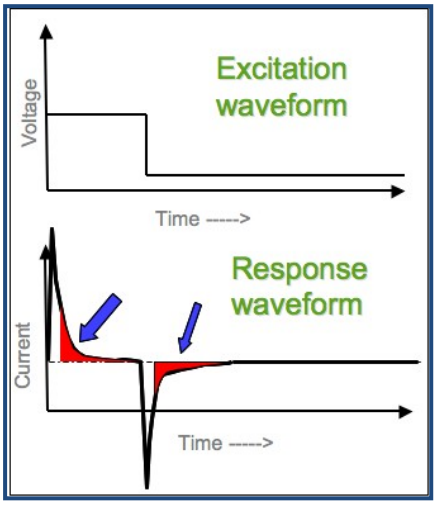
koncentracija reaktanta na elektrodi nula tada dobiveni koncentracijski gradijent možemo pisati kao:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0^*}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} \tag{2.45}$$

Ovisnost struje o vremenu za slučaj kad je koncentracija reaktanta na površini elekrode jedna kanuli može se opisati uz pomoć Cottrellove jednadžbe:

$$I = \frac{zFAD_0^{1/2} c_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \tag{2.46}$$

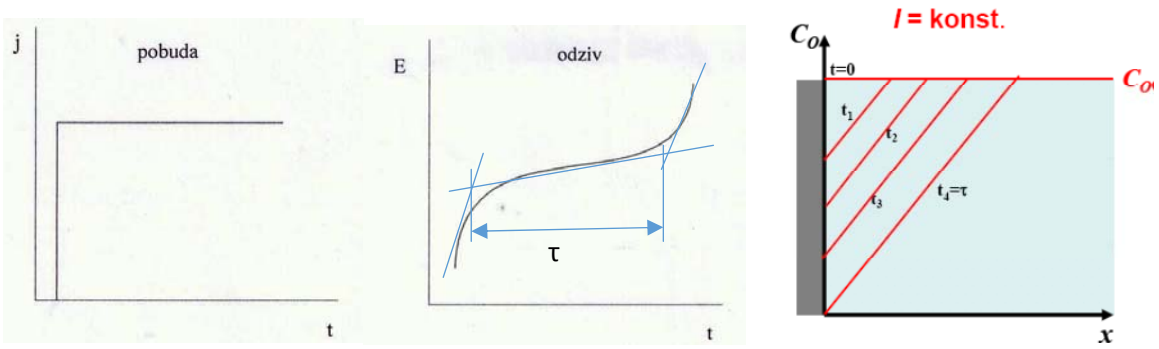
Koristi se najčešće pri ispitivanjima u troelektrodnom sustavu. Obzirom da se struja integrira preko relativno dužeg vremenskog intervala, kronoamperometrijom je moguće dobiti bolji odnos signala i šuma, u usporedbi s drugim amperometrijskim tehnikama.


Excitation waveform
Voltage
Time ----->
Response waveform
Current
Time ----->
Time ----->
Time ----->

2.11.2. KRONOPOTENCIOMETRIJA

Kronopotenciometrija je metoda kod koje se kao pobuda koristi struja konstantne vrijednosti, a kao signal odziva dobiva krivulja potencijal-vrijeme.

a) b) c)



Slika 2.21. Signal a) pobude i b) odziva u kronopotenciometriji c) profil koncentracije u vremenu

Mjerenje se provodi elektrolizom otopine bez miješanja, a promjena potencijala se registrira kao funkcija vremena i ima oblik stepenice. Svaka stepenica predstavlja elektrokemijsku reakciju jedne elektroaktivne vrste na elektrodi.

Pod uvjetima difuzijske kontrole, konstantna struja uzrokuje konstantan fluks pa se koncentracija elektroaktivne vrste na površini elektrode smanjuje s vremenom. Ako je jakost struje takva da se količina izreagirale elektroaktivne tvari ne može nadoknaditi, koncentracija nakon nekog vremena $t=\tau$ koncentracija pada na nulu. τ je vrijeme prijelaza potrebno da koncentracija elektroaktivne tvari na površini elektrode padne na nulu. Koncentracija u masi otopine ostaje ista pa se od elektrode prema masi otopine zato javlja koncentracijski gradijent, a potencijal radne elektrode se naglo mijenja.

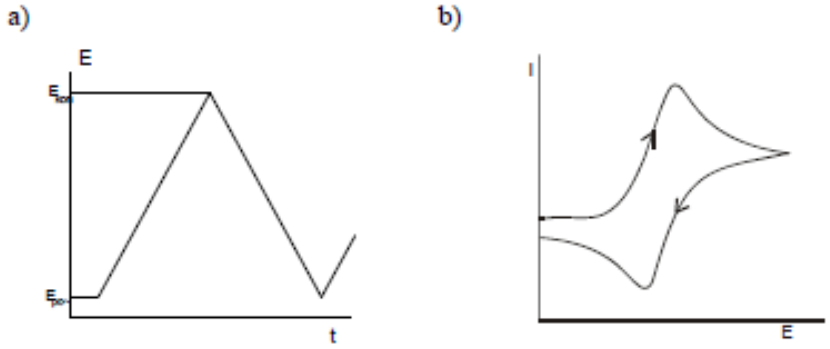
Sand je dao izraz za vrijeme prijelaza :

$$\tau^{1/2} = \frac{(zF\pi^{\frac{1}{2}}D^{\frac{1}{2}}c^0)}{2j} \qquad (2.47)$$

Gdje je τ vrijeme prijelaza u sekundama.

2.11.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

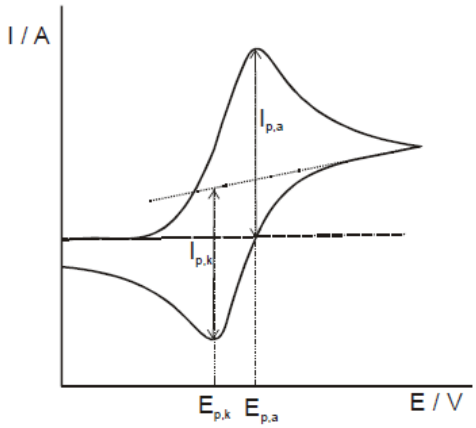
Ciklička voltametrija je elektroanalitička tehnika mjerenja koja kao signal pobude koristi linearno promjenljivi potencijal, a kao signal odziva ima struju koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Potencijal radne elektrode mijenja se linearno s vremenom, od početnog, $E_{poč}$, do konačnog, E_{kon}, i natrag.



Slika 2.22. Signal pobude (a) i odziva (b) u cikličkoj voltametriji

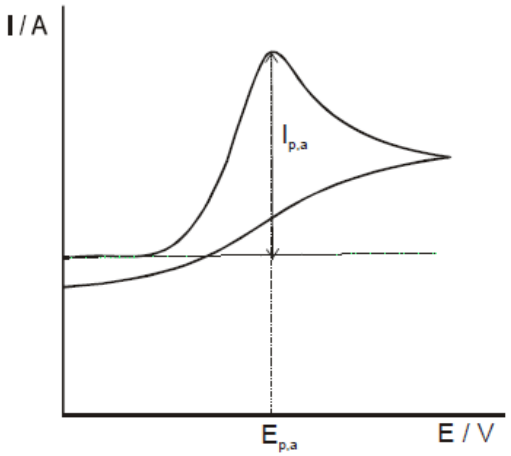
Na elektrodi se odvijaju različiti procesi koji se mogu razvrstati u tri skupine prema brzini prijenosa naboja:

1.) *Reverzibilan proces* – prijenos naboja je brži od difuzije, na površini elektrode se uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom, a struja ovisi o dopremi reaktanata do površine elektrode



Slika 2.23.Voltamogram za reverzibilni elektrodni proces

2.) *Ireverzibilan proces* – prijenos naboja je sporiji od procesa difuzije pa struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku



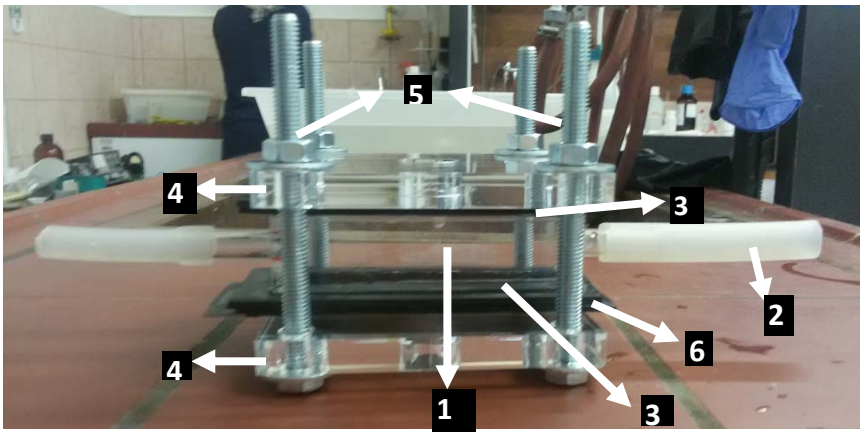
Slika 2.24. Voltamogram za ireverzibilni elektrodni proces

3.) *Kvazireverzibilan proces* – kod malih brzina promjene potencijala proces se ponaša reverzibilno, a porastom brzine pokazuje odstupanje od reverzibilnog ponašanja

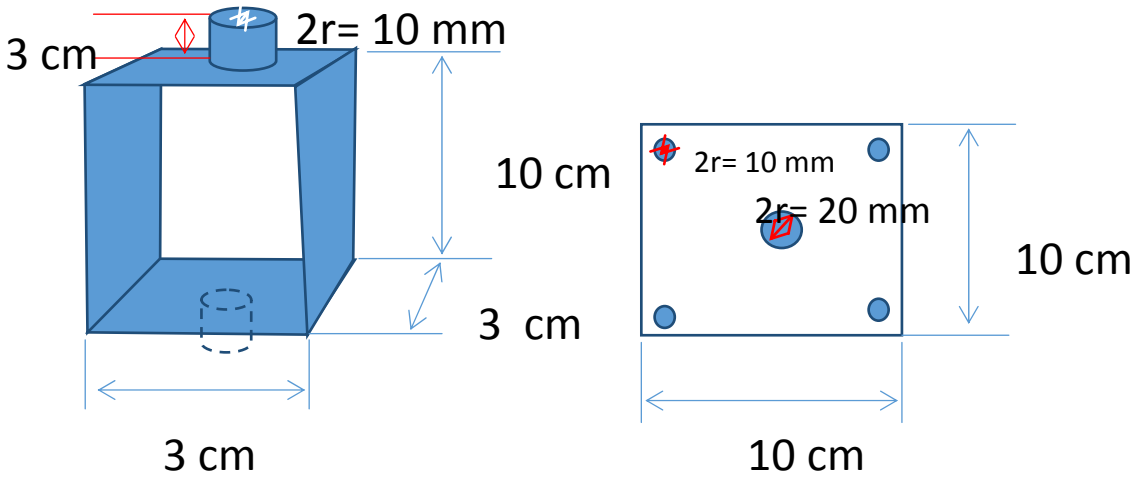
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. DIZAJN REAKTORA

Reaktor se sastoji od okvira od pleksiglasa (1) dimenzija 3 x 3 x 10 cm. Na kraćim stranicama okvira nalazi se kružni otvor promjera 0,6 cm iz kojeg izlaze cijevi (2). Elektrode (3) su pričvršćene na okvir od pleksiglasa na način da su preklopljene pločama od pleksiglasa (4) koje su međusobno pričvršćene vijcima i maticama (5). Kako bi se bolje zabrtvio reaktor te spriječilo curenje, dodane su gume (6) između elektroda i okvira.



Slika 3.1. Prikaz elektrokemijskog reaktora



Slika 3.2. Shema okvira i ploča od pleksiglasa

3.2. PRIPREMA OTOPINE

Kao modelna otopina otpadne vode korištena je otopina bakrova(II)sulfata u 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4. 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 dobivena je razrjeđenjem 96%tne otopine H_2SO_4.

U 0,5 dm^3 otopine 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 dodano je 5 g bakrova(II)sulfata pentahidrata pri čemu je dobivena koncentracija bakrovog sulfata 10 g L^{-1}.

Sve otopine su priređene korištenjem redestilirane vode.

3.3. ISPITIVANJE I ODABIR ELEKTRODA

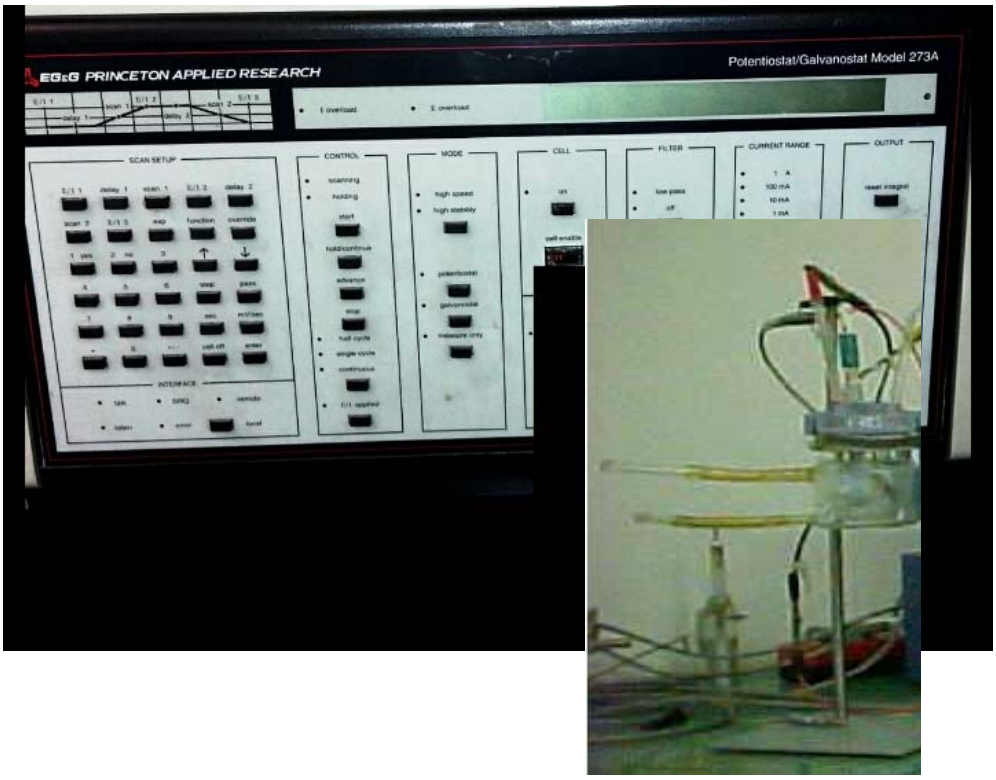
Kako bi se odabrao optimalan materijal za izradu elektroda, ispitani su razni materijali koji su korišteni kao radna elektroda u troelektrodnom sustavu pri ispitivanjima metodama cikličke voltametrije, kronoamperometrije i kronopotenciometrije u otopini bakrova(II)sulfata u 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4. U ispitivanju su korištene Au, staklasti ugljik (GC), Pt, čelik sa 18% kroma, ugljik i Pb elektroda te kao protuelektroda Pt-pločica. Kao referentna elektroda se koristila zasićena kalomel elektroda (ZKE) te su svi potencijali izraženi u odnosu na ZKE. Elektrode su prije mjerenja ispoliranje, isprane vodom i odmašćene alkoholom. Pt-pločica je žarena kako bi se uklonile nečistoće prisutne na površini elektrode.

Ciklička voltametrija provodila se pri rasponu potencijala od -500 do 2200 mV, uz brzinu promjene potencijala 10 mV s^{-1}.

Ispitivanja su provedena spajanjem elektroda na potenciostat vođen odgovarajućim programom.

Osnovni dijelovi aparature (Slika 3.3.) su:

- potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 273A
- program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija



Slika 3.3. Aparatura za elektrokemijska mjerenja u troelektrodnom sustavu

3.4. MJERENJE

Sastavljeni reaktor spojen je na pumpu sa podesivom brzinom protoka elektrolita, model Cole Parmer Masterflex 77200-62 (slika 3.4.).



Slika 3.4. Pumpa sa podesivom brzinom protoka

Oba kraja cijevi uronjena su u posudu sa prethodno pripremljenom otopinom bakrova (II) sulfata. Elektrode su spojene na izvor istosmjerne struje, model Iskra MA 4165 (slika 3.5.).



Slika 3.5. Izvor istosmjerne struje

Mjerenja su provedena pri konstantnim naponu od 2,5 ; 2,7 i 3 V te tri različite brzine strujanja elektrolita : 5,2 ml/s (oznaka brzine 2); 14,3 ml/s (oznaka brzine 5) i 17,0 ml/s (oznaka brzine 7). Svakih 10 minuta zapisivala se vrijednost struje, dok se svakih 20 minuta uzimao uzorak otopine kako bi se odredila koncentracija iona bakra UV/VIS spektrometrijom. Nakon završetka svakog mjerenja, reaktor bi se ispraznio te se odvojile elektrode od okvira (slika 3.19.). Elektrode su isprane deioniziranom vodom. Čelična anoda se nakon toga sušila u vakuum sušioniku te se istaloženi bakar skidao i vagao. Potom je polirana, isprana i odmašćene alkoholom. Olovnu anodu nije bilo potrebno polirati prije mjerenja jer je na njenoj površini tijekom polarizacije formiran PbO_2 (slika 3.6.) koji djeluje katalitički na reakciju razvijanja kisika.

a) b) c) d)

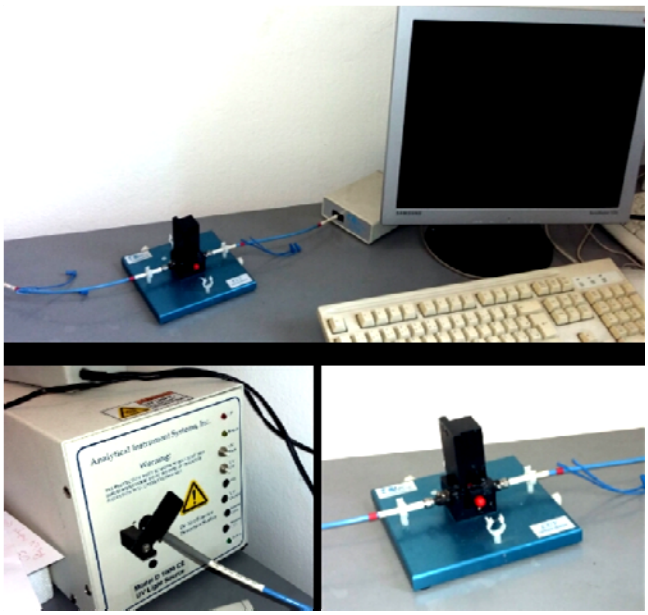


Slika 3.6. Olovna anoda a) prije i b) poslije polarizacije i čelična katoda c) prije i d) poslije polarizacije

3.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKRA

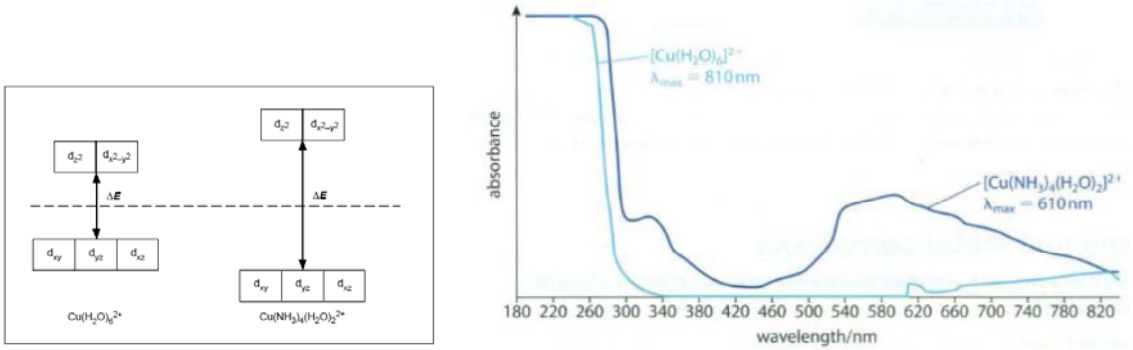
Apsorbancija je mjerena na uređaju Ocean Optics 200 s izvorom zračenja Model D 1000 CEAnalytical Instrument Systems Inc. Pri mjerenju korištena je plastična kiveta. Koncentracija analizirane vrste određuje se preko Lambert, Beer i Bourguer-ovog zakona apsorpcije koji u odnos stavlja intenzitete prije i poslije prolaza zrake kroz uzorak:

$$\log \frac{I_0}{I} = \mathrm{A} = \varepsilon * \mathrm{c} * \mathrm{b} \qquad (3.1.)$$



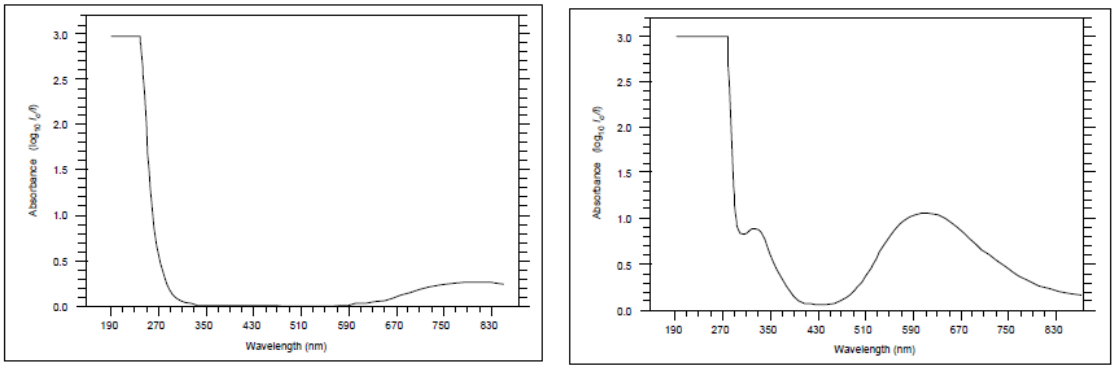
Slika 3.7. UV/VIS spektrofotometar

UV/VIS spektrofotometrom (slika 3.7.) određena je koncentracija iona bakra u otopini bakrova (II) sulfata. Iz otopina poznate koncentracije izrađena je baždarna krivulja. Korištenjem baždarne krivulje određene su koncentracija bakrovih iona u otopini za različita vremena elektrolize. S obzirom da hidratizirani ioni bakra daju jako slab odziv na UV/VIS spektrofotometru, navedenoj otopini je prije analize dodana otopina amonijaka. Amonijak povećava energetsku razliku između najviše popunjene orbitale (HOMO) i najniže nepopunjene orbitale (LUMO) i na taj način pomiče apsorbanciju kompleksa prema nižim valnim duljinama (slika 3.8.)

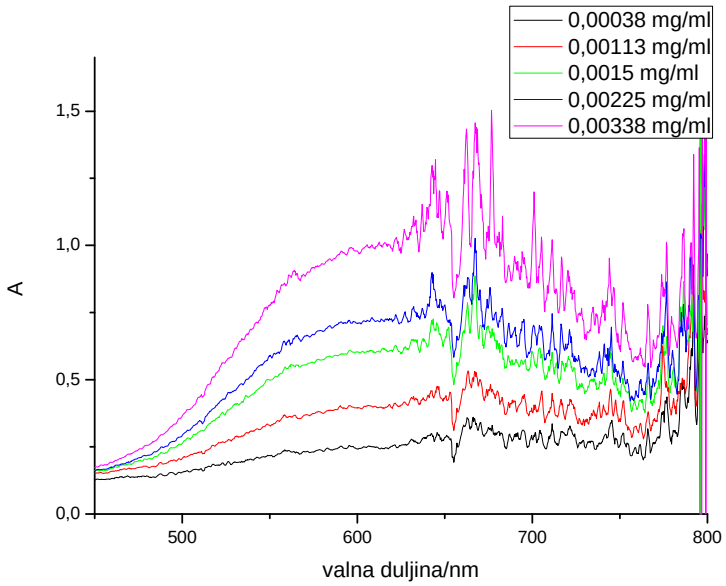


Slika 3.8. Cijepanje d-orbitala hidratiziranog bakra i kompleksiranog amonijakom[21]

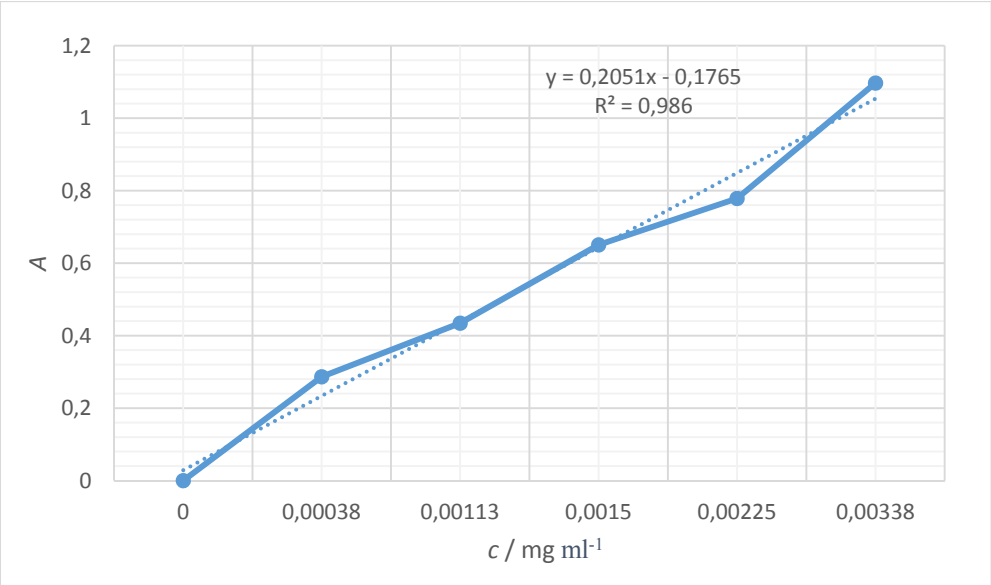
a) b)



Slika 3.9. Apsorpcijski spektar a) bakra b) bakra kompleksiranog amonijakom



Slika 3.10. Apsorpcijski spektar za otopinu bakrova (II) sulfata pri raznim koncentracijama



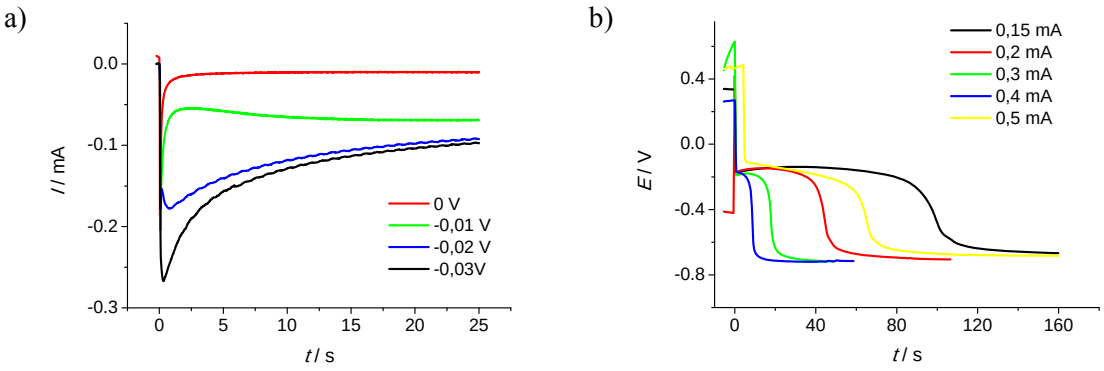
Slika 3.11. Baždarni dijagram za otopinu bakrova (II) sulfata

4. REZULTATI

4.1. ISPITIVANJE RAZNIH ELEKTRODNIH MATERIJALA

4.1.1. AU-ELEKTRODA

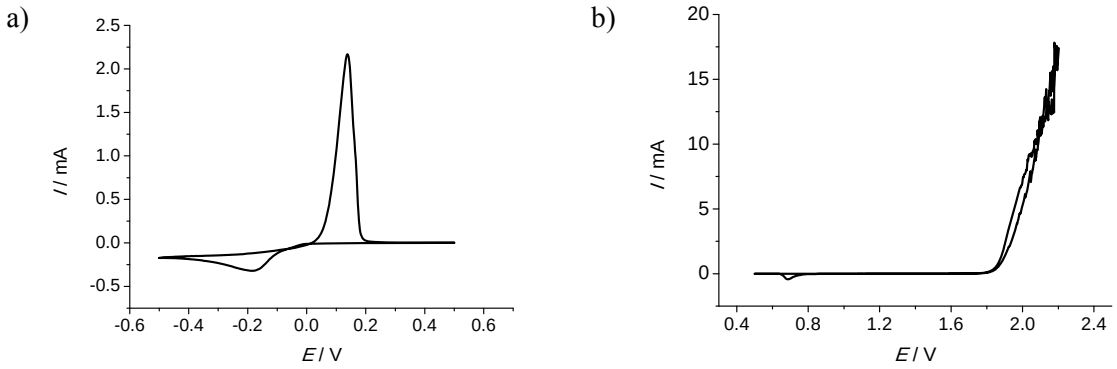
Na slici 4.1. a) nalazi se kronoamperometrijski odziv za Au elektrodu u otopini $CuSO_4$. Nakon što se elektroda polarizira na određeni potencijal dobivena je katodna struja koja pada s vremenom za slučaj potencijala 0 V, a u ostalim slučajevima struja najprije raste do formiranja maksimuma te se potom smanjuje. Tijekom navedenog procesa najprije dolazi do nabijanja elektrokemijskog dvosloja, a potom u slučaju dovoljno negativnog potencijala dolazi do redukcije iona bakra. U slučaju kronopotenciometrije nakon polarizacije uz konstantnu struju uspostavlja se određena vrijednost potencijala od približno -0,2 V koja odgovara reakciji redukcije Cu^{2+} u bakar. Nakon što koncentracija iona Cu^{2+} uz elektrodu padne na nulu uspostavlja se potencijal od otprilike -0,7 V koji odgovara reakciji redukcije vodika (slika 4.1).



Slika 4.1. Grafički prikazi rezultata dobivenih metodom a) kronoamperometrije kod različitih potencijala i metodom b) kronopotenciometrije kod različitih vrijednosti struje za zlatnu elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$.

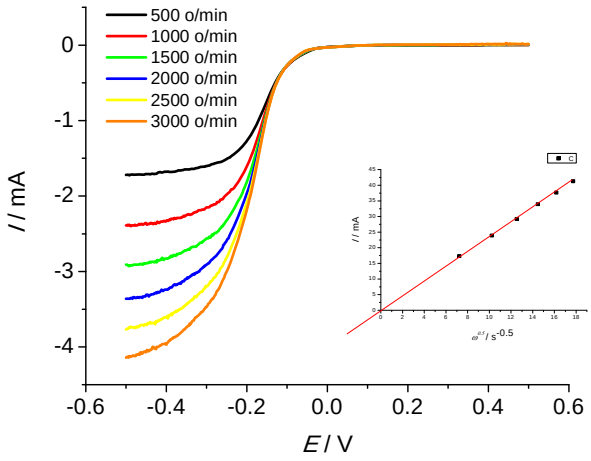
Tijekom katodne polarizacije elektrode metodom cikličke voltametrije (slika 4.2.a) u granicama potencijala od 0,5 V do -0,5 V dolazi do redukcije iona bakra. Strujni maksimum se formira kod potencijala -0,2 V. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma odvija se oksidacija bakra koji je istaložen na površini elektrode pri čemu se formira strujni vrh kod

potencijala 0,15 V. Tijekom anodne polarizacije (slika 4.2.b) od 0,5 V do 2,2 V dolazi do porasta struje iznad potencijala 1,85 V uslijed reakcije razvijanja kisika.



Slika 4.2. Ciklički voltamogrami zabilježeni za zlatnu elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$.

Tijekom katodne polarizacije rotirajuće elektrode u granicama potencijala od 0,5 V do -0,5 V kod -0,1 V dolazi do porasta struje te se iznad -0,4 V uspostavlja konstantna vrijednost struje. Iz prikaza ovisnosti granične struje o korijenu brzine rotacije dobivena je linearna ovisnost što ukazuje na difuzijsku kontrolu procesa.

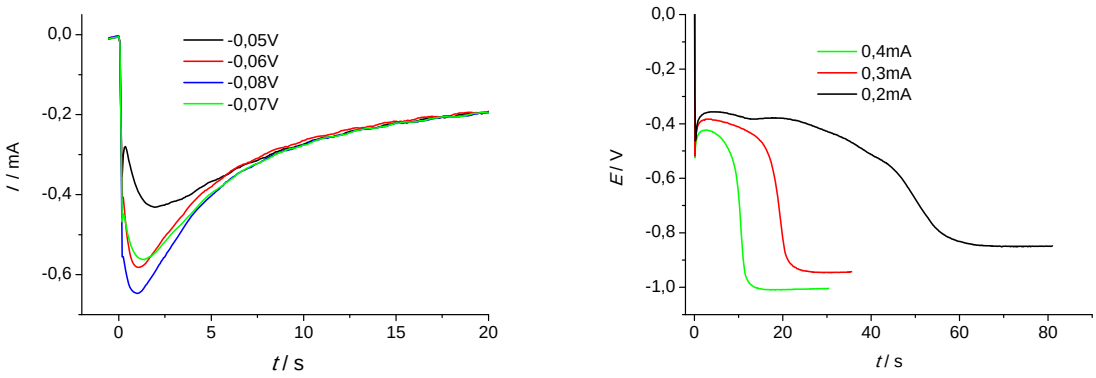


Slika 4.3. Grafički prikaz linearne voltametrije pri raznim brzinama rotacije elektrode za zlatnu elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$. Unutar slike data je ovisnost (I / mA) o ($\square^{0,5}$ / $s^{-0,5}$).

4.1.2. STAKLASTI UGLJIK (GC)

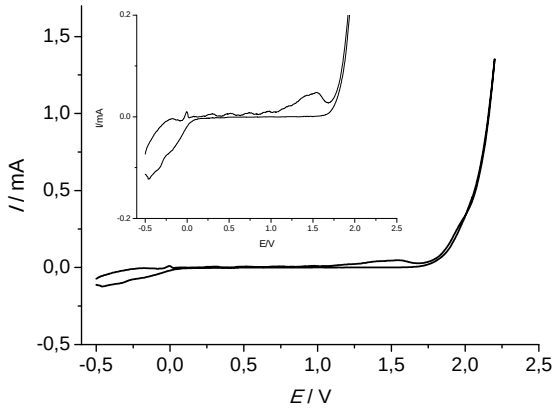
Na slici 4.4. a) nalazi se kronoamperometrijski odziv za GC elektrodu u otopini $CuSO_4$. Dobivena katodna struja najprije raste do formiranja maksimuma te se potom smanjuje. U slučaju kronopotenciometrije nakon polarizacije uz konstantnu struju uspostavlja se određena vrijednost potencijala od približno -0,4 V. Nakon što koncentracija iona Cu^{2+} uz elektrodu padne na nulu uspostavlja se potencijal od otprilike -0,8 V za struju od 0,2 mA, -0,9 V za struju od 0,3 mA te -1,0 V za struju od 0,4 mA (slika 4.4 b).

a) b)



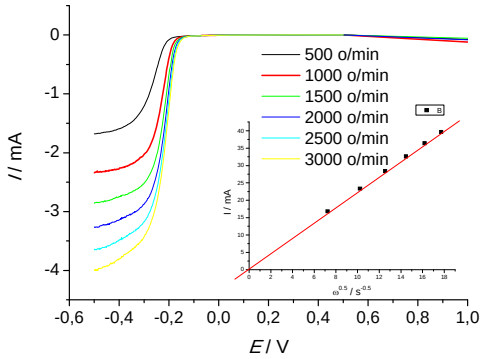
Slika 4.4. Grafički prikazi rezultata dobivenih metodom a) kronoamperometrije kod različitih potencijala i metodom b) kronopotenciometrije kod različitih vrijednosti struje za staklasti ugljik u modelnoj otopini $CuSO_4$.

Tijekom katodne polarizacije elektrode u granicama potencijala od -0,5 V do 0,5 V (slika 4.5) nema izraženih maksimuma dok tijekom anodne polarizacije od 0,5 V do 2,6 V (slika 4.5.) dolazi do porasta struje iznad potencijala 1,8 V uslijed reakcije razvijanja kisika.



Slika 4.5. Ciklički voltamogram zabilježen za staklasti ugljik u modelnoj otopini $CuSO_4$.

Tijekom katodne polarizacije rotirajuće elektrode u granicama potencijala od 1,0 V do -0,5 V kod -0,15 V dolazi do porasta struje te se iznad -0,5 V uspostavlja konstantna vrijednost struje. Iz prikaza ovisnosti granične struje o korijenu brzine rotacije dobivena je linearna ovisnost što ukazuje na difuzijsku kontrolu procesa.



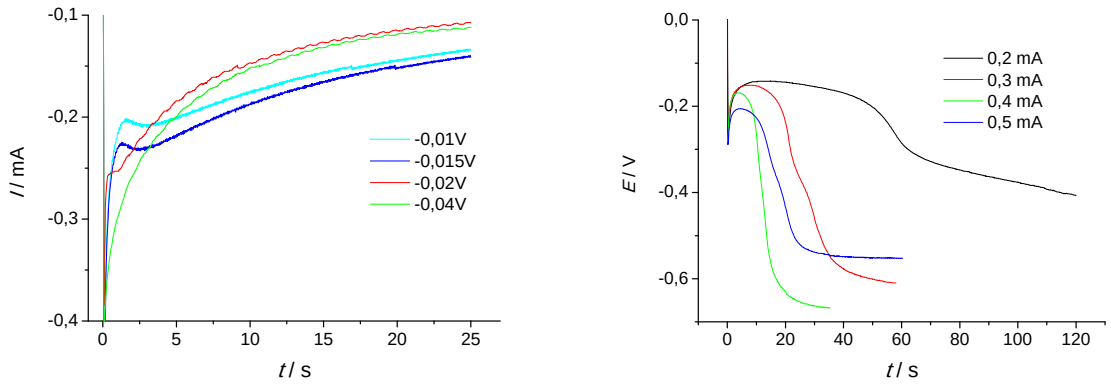
Slika 4.6. Grafički prikaz linearne voltametrije pri raznim brzinama rotacije elektrode za staklasti ugljik u modelnoj otopini $CuSO_4$. Unutar slike data je ovisnost (I / mA) o ($\square^{0,5}$ / $s^{-0,5}$).

4.1.3. Pt

Na slici 4.7. a) nalazi se kronoamperometrijski odziv za Pt elektrodu u otopini $CuSO_4$. Dobivena katodna struja pada s vremenom za slučaj potencijala -0,04 V, dok u ostalim slučajevima struja najprije raste do formiranja maksimuma te se potom smanjuje. U slučaju kronopotenciometrije nakon polarizacije uz konstantnu struju uspostavlja se određena vrijednost potencijala od približno -0,15-0,20 V. Nakon što koncentracija iona Cu^{2+} uz

elektrodu padne na nulu uspostavlja se potencijal od otprilike -0,4 V za struju od 0,2 mA, -0,6 V za struju od 0,3 mA, -0,7 V za struju od 0,4 mA te -0,55 V za struju od 0,5 mA (slika 4.7b).

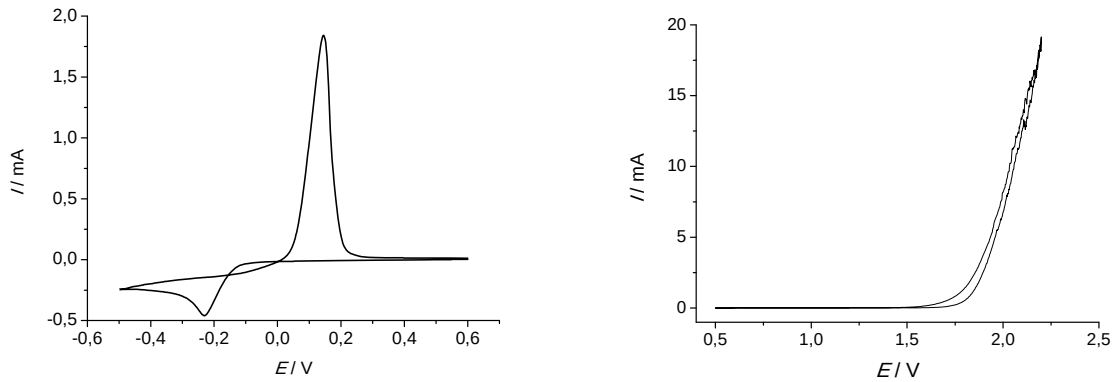
a) b)



Slika 4.7. Grafički prikazi rezultata dobivenih metodom a) kronoamperometrije kod različitih potencijala i metodom b) kronopotenciometrije kod različitih vrijednosti struje za platinsku elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$.

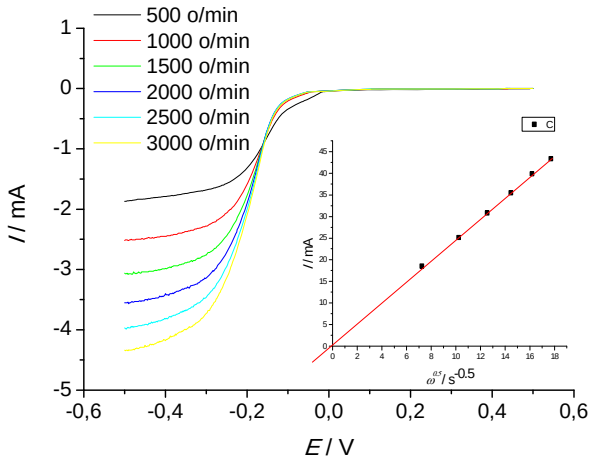
Tijekom katodne polarizacije elektrode metodom cikličke voltametrije (slika 4.8.a) u granicama potencijala od 0,5 V do -0,5 V dolazi do redukcije iona bakra. Strujni maksimum se formira kod potencijala -0,2 V. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma formira se strujni vrh kod potencijala 0,15 V. Tijekom anodne polarizacije (slika 4.8.b) od 0,5 V do 2,2 V dolazi do porasta struje iznad potencijala 1,85 V uslijed reakcije razvijanja kisika.

a) b)



Slika 4.8. Ciklički voltamogrami zabilježeni za platinsku elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$.

Tijekom katodne polarizacije rotirajuće elektrode u granicama potencijala od 0,5 V do -0,5 V kod -0,10 V dolazi do porasta struje te se iznad -0,3 V uspostavlja konstantna vrijednost struje. Iz prikaza ovisnosti granične struje o korijenu brzine rotacije dobivena je linearna ovisnost što ukazuje na difuzijsku kontrolu procesa.

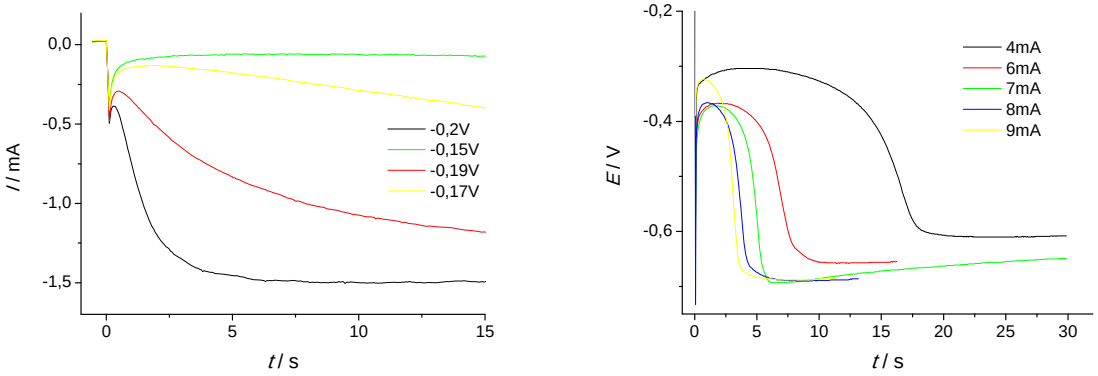


Slika 4.9. Grafički prikaz linearne voltametrije pri raznim brzinama rotacije elektrode za platinsku elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$. Unutar slike data je ovisnost (I / mA) o ($\square^{0,5}$ / $s^{-0,5}$).

4.1.4. ČELIK

Na slici 4.10. a) nalazi se kronoamperometrijski odziv za čeličnu elektrodu u otopini $CuSO_4$. Dobivena katodna struja pada s vremenom za slučaj potencijala -0,15 V i -0,17 V, dok u ostalim slučajevima struja najprije raste do formiranja konstantne vrijednosti. U slučaju kronopotenciometrije nakon polarizacije uz konstantnu struju uspostavlja se određena vrijednost potencijala od približno -0,3 V za struju od 4 mA i -0,4 V za ostale vrijednosti struje. Nakon što koncentracija iona Cu^{2+} uz elektrodu padne na nulu uspostavlja se potencijal od otprilike -0,6 V za struju od 4 mA, -0,65 V za struju od 6 mA te oko -0,7 V za ostale vrijednosti struje (slika 4.10 b).

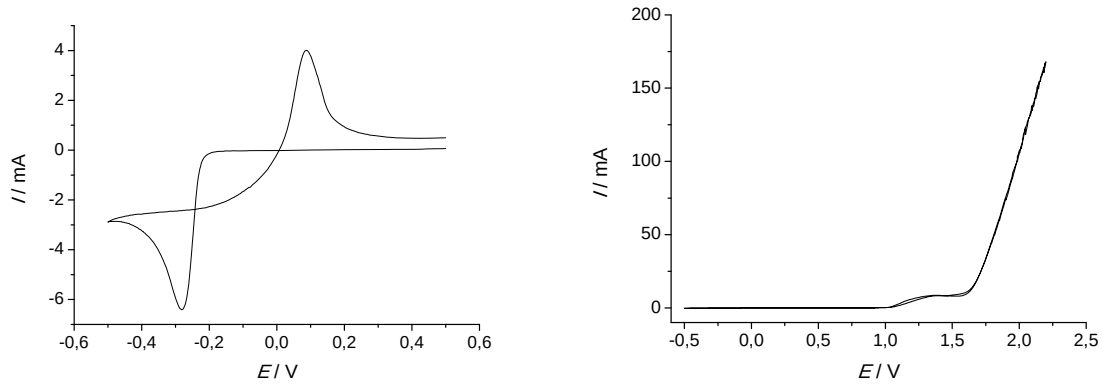
a) b)



Slika 4.10. Grafički prikazi rezultata dobivenih metodom a) kronoamperometrije kod različitih potencijala i metodom b) kronopotenciometrije kod različitih vrijednosti struje za čeličnu elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$.

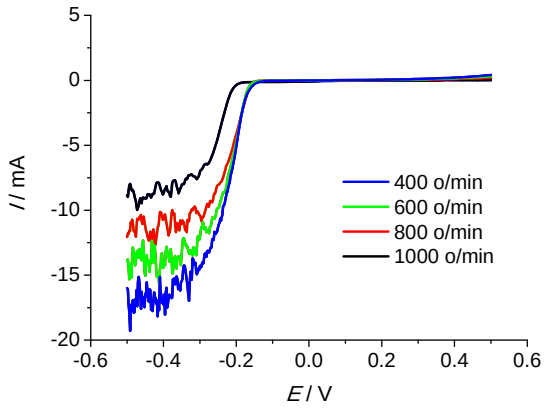
Tijekom katodne polarizacije elektrode metodom cikličke voltametrije (slika 4.11.a) u granicama potencijala od 0,5 V do -0,5 V dolazi do redukcije iona bakra. Strujni vrh se formira kod potencijala -0,3 V. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma formira se strujni vrh kod potencijala 0,15 V. Tijekom anodne polarizacije (slika 4.11.b) od 0,5 V do 2,2 V dolazi do porasta struje iznad potencijala 1,6 V uslijed reakcije razvijanja kisika.

a) b)



Slika 4.11. Ciklički voltamogrami zabilježeni za čeličnu elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$.

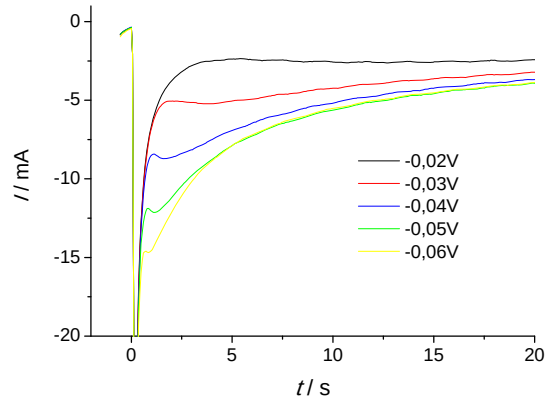
Tijekom katodne polarizacije rotirajuće elektrode u granicama potencijala od 0,5 V do -0,5 V kod -0,20 V dolazi do porasta struje te se iznad -0,3 V uspostavlja konstantna vrijednost struje.



Slika 4.12. Grafički prikaz linearne voltametrije pri raznim brzinama rotacije elektrode za čeličnu elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$.

4.1.5. GRAFIT

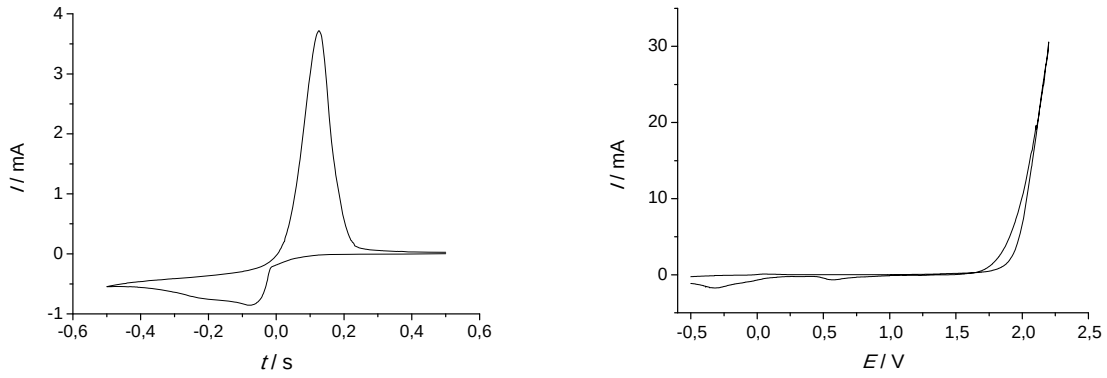
Na slici 4.13. nalazi se kronoamperometrijski odziv za grafitnu elektrodu u otopini $CuSO_4$. Dobivena katodna struja pada s vremenom za slučaj potencijala -0,2 V i -0,3 V, dok u ostalim slučajevima struja najprije raste do formiranja maksimuma te se potom smanjuje.



Slika 4.13. Grafički prikazi rezultata dobivenih metodom kronoamperometrije kod različitih potencijala za grafitnu elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$.

Tijekom katodne polarizacije elektrode metodom cikličke voltametrije (slika 4.14.a) u granicama potencijala od 0,5 V do -0,5 V dolazi do redukcije iona bakra. Strujni vrh se formira kod potencijala -0,15 V. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma formira se strujni vrh kod potencijala 0,15 V. Tijekom anodne polarizacije (slika 4.14.b) od -0,5 V do 2,2 V dolazi do porasta struje iznad potencijala 1,8 V uslijed reakcije razvijanja kisika.

a) b)

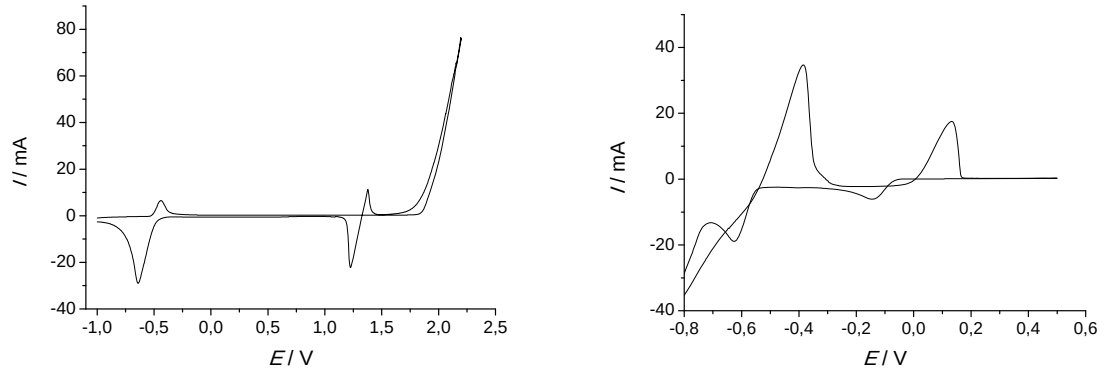


Slika 4.14. Ciklički voltamogrami zabilježeni za grafitnu elektrodu u modelnoj otopini $CuSO_4$

4.1.6. OLOVO

Olovna elektroda ispitana je u otopini 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 (slika 4.15. a) i u modelnoj otopini (slika 4.15 b). Tijekom katodne polarizacije olovne elektrode metodom cikličke voltametrije u modelnoj otopini (slika 4.15.b) u granicama potencijala od 0 V do -0,3 V dolazi do redukcije iona bakra. Dodatni anodni strujni maksimumi se formiraju kod potencijala -0,4 V kada dolazi do prijelaza iz Pb u $PbSO_4$ te odgovarajući katodni strujni maksimum kod -0,6 V. Prilikom polarizacije u otopini 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 kod potencijala iznad 1,0 V dolazi do redukcije $PbSO_4$ u PbO_2. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma formira se strujni vrhovi kod potencijala 1,25 V (slika 4.15. a)

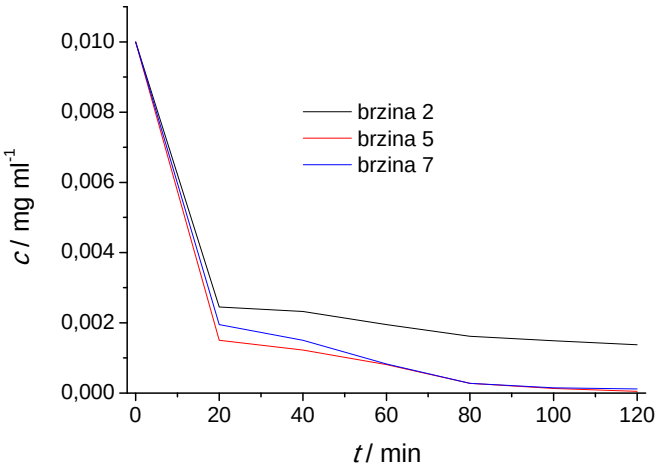
a) b).



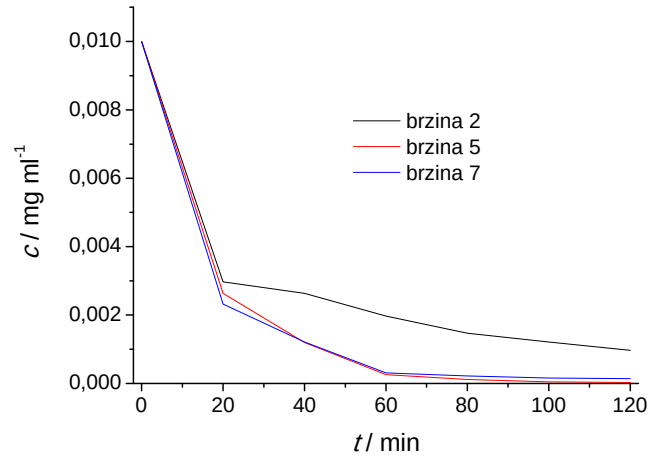
Slika 4.15. Ciklički voltamogrami zabilježeni za olovnu elektrodu u a) 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 i b) modelnoj otopini $CuSO_4$

4.2. ELEKTROLIZA MODELNE OTOPINE BAKROVA(II)SULFATA

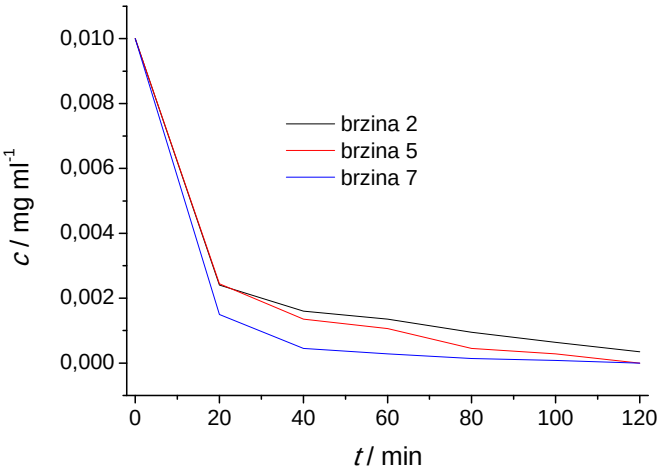
4.2.1. PROMJENA KONCENTRACIJE Cu^{2+} U VREMENU



Slika 4.16. Grafički prikaz promjena koncentracije Cu^{2+} u vremenu pri naponu od 2,5 V

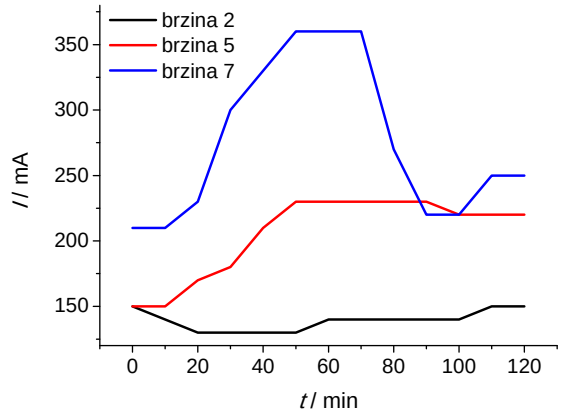


Slika 4.17. Grafički prikaz promjena koncentracije Cu^{2+} u vremenu pri naponu od 2,7 V

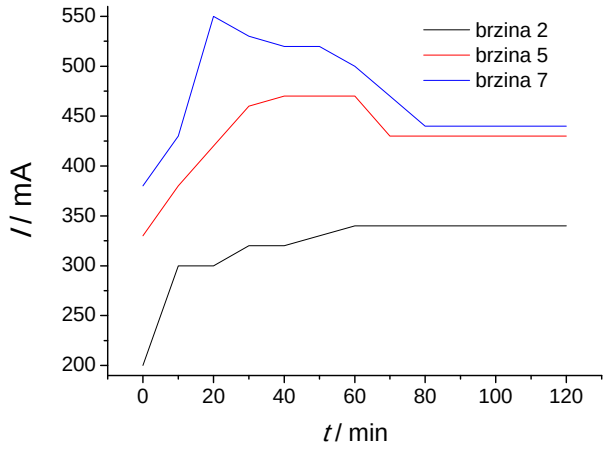


Slika 4.18. Grafički prikaz promjena koncentracije Cu^{2+} u vremenu pri naponu od 3 V

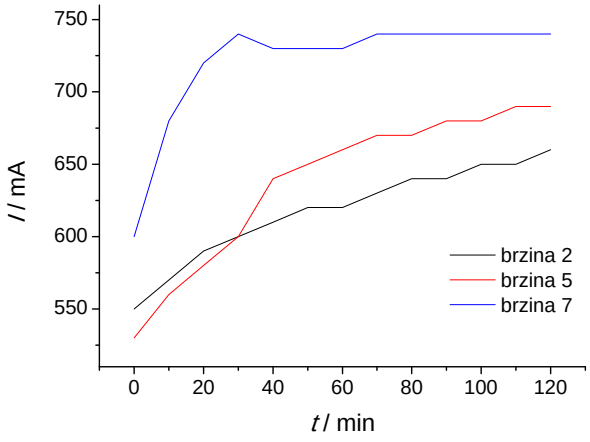
4.2.2. PROMJENA STRUJE U VREMENU



Slika 4.19. Grafički prikaz promjena struje u vremenu pri naponu od 2,5 V



Slika 4.20. Grafički prikaz promjena struje u vremenu pri naponu od 2,7 V



Slika 4.21. Grafički prikaz promjena struje u vremenu pri naponu od 3 V

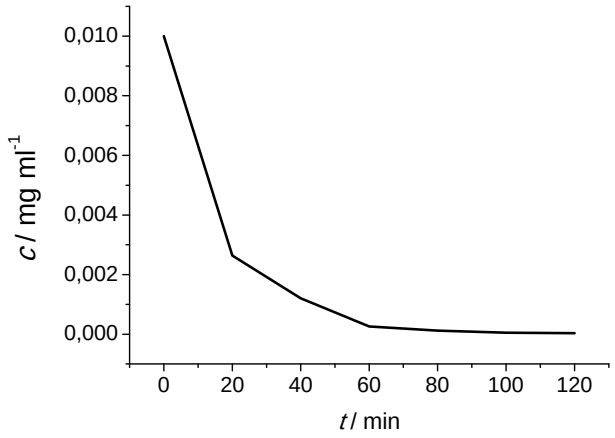
4.2.3. ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA PRIJENOSA MASE

Koeficijent prijenosa mase računat je prema jednadžbi :

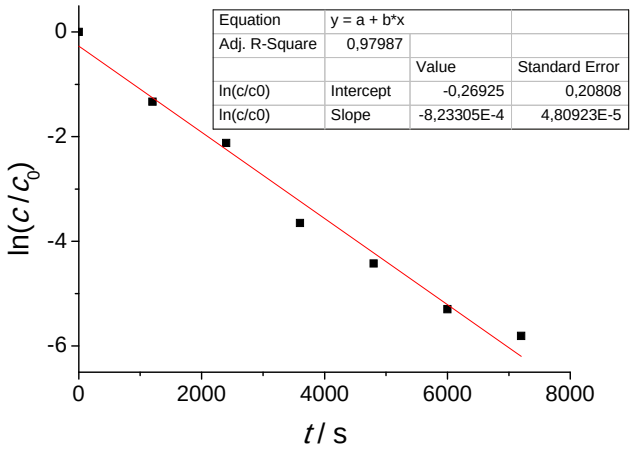
$$\ln[c(t)] = \ln[c(0)] - \frac{k_m * A}{V} * t \qquad (4.1)$$

Gdje je *c(t)* koncentracija u vremenu *t* (mg ml^{-1}), *c(0)* početna koncentracija (mg ml^{-1}), k_m koeficijent prijenosa mase (m s^{-1}), *A* površina (m^2), *V* volumen reaktora (m^3), *t* vrijeme (s).

Nacrta se graf $ln(c/c_0)$ vs. *t* te se iz nagiba pravca $\frac{k_m * A}{V}$ dobije vrijednost koeficijenta prijenosa mase.



Slika 4.22. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije dobivenog bakra o vremenu pri naponu od 2,5 V i brzini 5



Slika 4.23. Grafički prikaz logaritma koncentracije dobivenog bakra u vremenu pri naponu od 2,5 V i brzini 5. Na slici su dati nagib i odsječak na y-osi.

Tablica 4.1. Vrijednosti koeficijenta prijenosa mase

Oznaka brzine	k_m *10^3 / cm s^{-1}		
	2,5 V	2,7 V	3 V
2	1,887	2,426	3,426
5	5,852	7,156	4,27
7	5,2	5,139	7,183

4.2.4. ODREĐIVANJE BEZDIMENZIJSKIH VELIČINA I KORELACIJSKE JEDNADŽBE

Bezdimenzijske veličine računate su prema jednadžbama 2.9., 2.10. i 2.11. Sc značajka ista je za sve vrijednosti napona i brzine protoka te iznosi 1539,7.

Tablica 4.2. Bezdimenzijske veličine

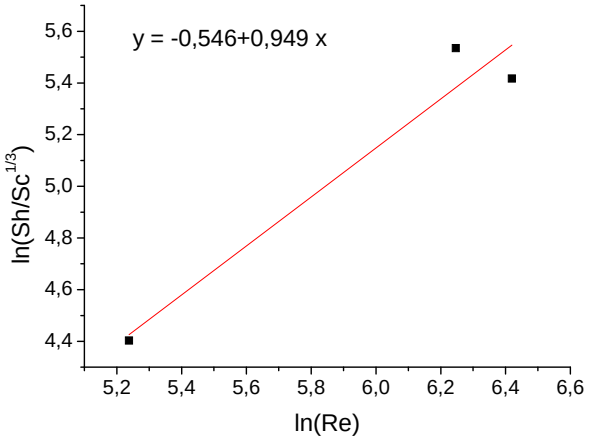
napon	oznaka brzine	Sh	Re	ln(Re)	$Sh/Sc^{1/3}$	$\ln(Sh/Sc^{1/3})$
2,5 V	2	943,5	188,3	5,238	81,707	4,403
	5	2926	516,3	6,247	253,393	5,535
	7	2600	613,7	6,420	225,161	5,417
2,7 V	2	1213	188,3	5,238	105,046	4,654
	5	3578	516,3	6,247	309,856	5,736
	7	2569,5	613,7	6,420	222,520	5,405
3 V	2	1713	188,3	5,238	148,346	5,000
	5	2135	516,3	6,247	184,892	5,220
	7	3591,5	613,7	6,420	311,025	5,740

Iz dobivenih vrijednosti nacrta se graf $\ln(Sh/Sc^{1/3})$ vs. ln(Re) te se iz nagiba pravca linearnom regresijom dobiju konstante a i b. Iz jednadžbe 2.8. i dobivenih konstanti a i b mogu se napisati korelacijske jednadžbe :

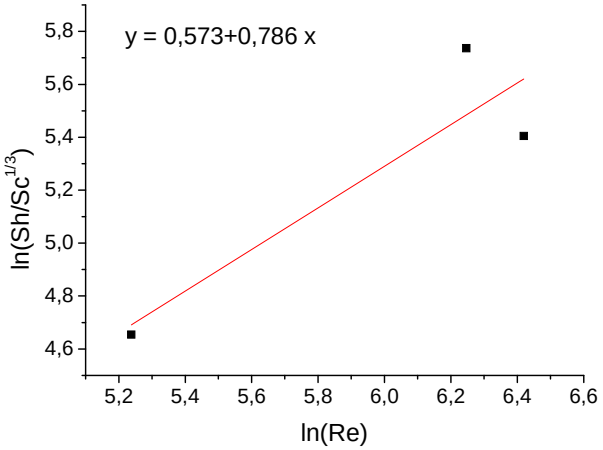
pri naponu od 2,5 V $$Sh = 0{,}579Re^{0{,}94911} * Sc^{1/3} \quad (4.2)$$

pri naponu od 2,7 V $$Sh = 1{,}774Re^{0{,}7861} * Sc^{1/3} \quad (4.3)$$

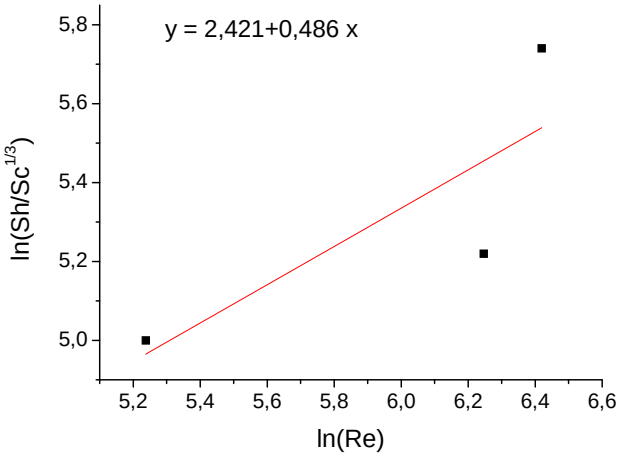
pri naponu od 3 V $$Sh = 11{,}25Re^{0{,}4857} * Sc^{1/3} \quad (4.4)$$



Slika 4.24. Grafički prikaz ovisnosti dobivenih bezdimenzijskih veličina pri naponu od 2,5 V



Slika 4.25. Grafički prikaz ovisnosti dobivenih bezdimenzijskih veličina pri naponu od 2,7 V



Slika 4.26. Grafički prikaz ovisnosti dobivenih bezdimenzijskih veličina pri naponu od 3 V

4.2.5. PRORAČUN POTROŠNJE ENERGIJE U PROCESU ELEKTROLIZE

Integriranjem krivulja na grafovima 4.19., 4.20. i 4.21. dobije se vrijednost *I*t* (A h) koja pomnožena naponom daje utrošak energije po satu (W h).

$$E = I * t * U \tag{4.5}$$

Množenjem sa masom dobivenog bakra te volumenom elektrolita dobije se utrošak energije po kilogramu dobivenog bakra (W h kg^{-1}) i volumenu elektrolita (W h l^{-1}).

Tablica 4.3. Potrošnja energije

napon	oznaka brzine	W h	W h / kg	W h / L
2,5 V	2	0,7	4937	3,5
	5	1,025	3825	5,125
	7	1,4	2739,7	7
2,7 V	2	1,755	6026	8,775
	5	2,349	5130	11,7
	7	2,565	5519	12,8
3 V	2	3,72	10281,6	18,6
	5	3,84	8930	19,2
	7	4,35	9088	21,75

4.2.6. DJELOTVORNOST UKLANJANJA BAKRA

Postotak uklonjenog bakra tj djelotvornost procesa računata je prema jednadžbi :

$$\eta/\% = \frac{\gamma_0 - \gamma_1}{\gamma_0} \tag{4.6}$$

Gdje su γ_0 početna masena koncentracija (mg ml^{-1}) te γ_1 koncentracija na kraju procesa (mg ml^{-1}). Dobivene vrijednosti iskazane su u tablici 4.4.

Tablica 4.4. Djelotvornost procesa

napon	oznaka brzine	η/%
2,5 V	2	86,2
	5	99,5
	7	98,8
2,7 V	2	90,3
	5	99,7
	7	98,6
3 V	2	96,5
	5	97,5
	7	99,9

5. RASPRAVA

Svrha ovog rada je bila ukloniti bakar iz modelne otopine koja je sadržavala 10 g dm^{-3} bakrenih iona na način da se ioni bakra reduciraju elektrokemijskim putem. Navedena koncentracija je odabrana jer je pri obradi otpadnih voda s većim koncentracijama iona metala (>1 g dm^{-3}) moguće koristiti reaktor s pločastim elektrodama dok se pri nižim koncentracijama koristite isključivo reaktori s trodimenzijskim elektrodama čija izvedba u ovom radu nije bila moguća [4] . Korištena modelna otopina odgovara otpadnim vodama koje se generiraju u procesu elektroplatiranja bakrom. Ove vode osim bakra sadrže i dodatne ione stoga je modelna otopina uz ione bakra sadržavala i sumpornu kiselinu koncentracije 0,5 mol dm^{-3}.

Pri samoj izvedbi elektrokemijskog reaktora trebalo je odabrati materijal pogodan za izradu elektroda pa je provedeno ispitivanje raznih materijala poput grafitnog štapa, staklastog ugljika, čelika, zlata, platine i olova. Sva ispitivanja su provedena u modelnoj otopini metodom cikličke voltametrije, kronopotenciometrije, kronoamperometrije te rotirajuće disk elektrode uz korištenje troelektrodnog sustava.

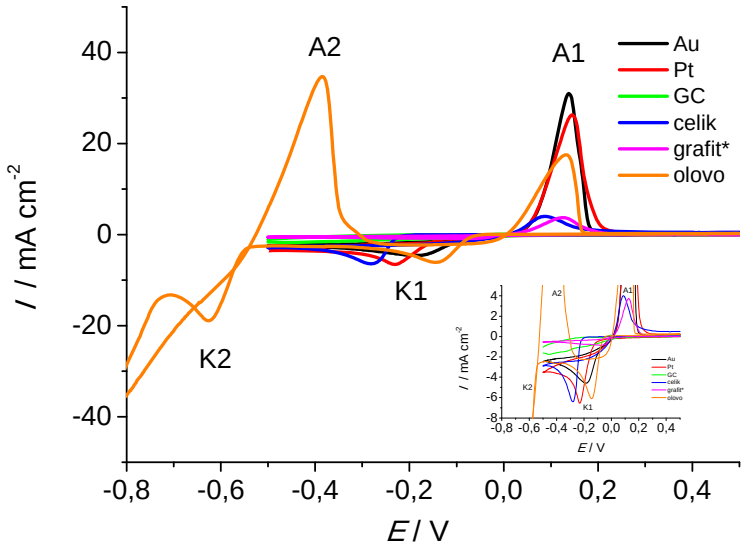
Metodom cikličke voltametrije utvrđeno je područje potencijala unutar kojeg dolazi do depozicije i otapanja bakra (slika 5.1., slika 4.2, slika 4.5., slika 4.8., slika 4.11., slika 4.14., slika 4.15.). Na dobivenim cikličkim voltamogramima su registrirana dva izražena strujna vrha i to redukcijski strujni vrh K1 u području potencijala -0,15 V do -0,2 V te oksidacijski strujni vrh A1 kod potencijala 0,15 V Pad struje dobiven nakon što je formiran katodni strujni vrh ukazuje na difuzijsku kontrolu procesa. Reakcija koja odgovara ovom vrhu može se opisati jednadžbom 5.1.

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu \qquad (5.1)$$

Ako se usporede različiti metali kao podloga za depoziciju bakra uočava se da potencijal redukcije bakra donekle varira ovisno o odabranoj podlozi. Najniži potencijal redukcije je zabilježen kod olova, potom zlata i platine. Na grafitu i staklastom ugljiku su dobivene znatno niže struje što znači da je reakcija na ovoj vrsti podloge otežana. U slučaju čelične elektrode do porasta redukcijske struje dolazi kod najnegativnijih potencijala. Pretpostavlja se da će do redukcije bakra na čeliku doći kod potencijala negativnijih od korozijskog potencijala i to iz razloga što je u području pozitivnijih potencijala na čeliku prisutan oksidni film koji pruža

otpor reakciji taloženja bakra pa je stoga redukcijski strujni vrh pomaknut prema negativnijim vrijednostima potencijala.

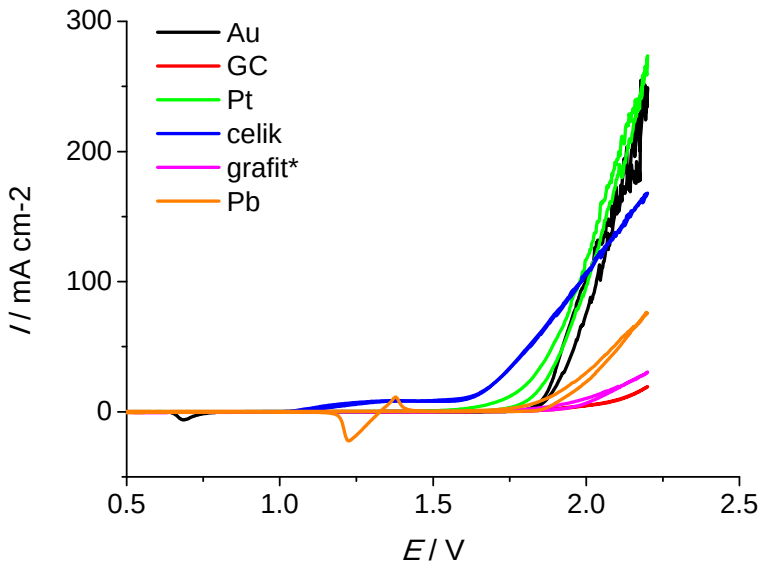
Proces oksidacije bakra se odvija kod sličnih potencijala bez obzira na upotrjebljenu podlogu. U slučaju olovne elektrode dobivena su dva strujna vrha (A2 i K2) koji se odnose na oksidaciju olova u Pb(II) (A2) pri čemu dolazi do formiranja $PbSO_4$ te redukciju Pb(II) u olovo (K2). Navedeni strujni vrhovi nalaze se kod negativnijih potencijala u odnosu na strujni vrh vezan uz redoks reakciju bakra što bi značilo da se bakar reducira na podlozi $PbSO_4$. S obzirom da je $PbSO_4$ nevodljiva podloga očito je da se proces redukcije odvija u porama $PbSO_4$ gdje je elektrolit u kontaktu s olovom. Iz navedenih rezultata proizlazi da je olovo najpovoljnija podloga za depoziciju bakra, potom zlato i platina pa čelik i kao najlošija podloga su staklasti ugljik i grafit.



Slika 5.1. Ciklički voltamogrami zabilježeni za različite materijale

Na raznim elektrodnim materijalima je praćena i reakcija razvijanja kisika (jednadžbe 2.41.-2.43.) jer se upravo ova reakcija odvija u anodnom dijelu elektrokemijskog reaktoru te je iz navedenog razloga bilo neophodno odabrati anodni materijal pogodan za reakciju razvijanja kisika (slika 5.2., slika 4.2, slika 4.5., slika 4.8., slika 4.11., slika 4.14., slika 4.15.). U slučaju čelične elektrode kod nižih potencijala, odnosno iznad 1,6 V, zabilježene su najveće struje. Međutim, nagib krivulje kod većih prenapona je puno manji u usporedbi s platinom i zlatom pa se može zaključiti da najbolje katalitičko djelovanje za reakciju razvijanja kisika ima platina, a potom zlato što je u skladu s očekivanjem [2] . U slučaju olova i čelika nagib pri

porastu struje s potencijalom je sličan što znači da imaju podjednako katalitičko djelovanje. Veće struje u slučaju čelika su posljedica toga što se struja razvijanja kisika preklapa sa strujama otapanja oksida u transpasivnom području koje počinje već iznad 1 V. Prema očekivanju najniže struje su zabilježene na podlozi od staklastog ugljika i grafita[2]. Iz navedenih rezultata proizlazi da su zlato i platina napovoljnije podloge za reakciju razvijanja kisika, potom olovo i čelik i kao najlošija podloga su staklasti ugljik i grafit. U području potencijala oksidacije kisika na površini olovne elektrode se nalazi PbO_2. To je vidljivo sa slike 4.15. i slike 5.2. na kojoj se uočava da se strujni vrh oksidacije $PbSO_4$ u PbO_2 nalazi na nižim potencijalima (1,15 V-1,14 V) u odnosu na potencijal razvijanja kisika. PbO_2 je u literaturi poznat kao katalitički materijal za razvijanje kisika [2].



Slika 5.2. Grafički prikaz potencijala i struja reakcije razvijanja kisika za različite materijale

Metodom kronoamperometrije može se pratiti nukleacijski proces bakra te su stoga praćeni strujni tranzijenti na raznim podlogama. Proces elektrodepozicija je povezana sa dvo- ili trodimenzijskim rastom, gdje je broj nukleusa formiranih na površini elektrode ovisan o prenaponu. Odnos brzine nukleacije i brzine rasta kristala odredit će veličinu zrna kristala u metalu što će utjecati na izgled i strukturu metala. Što je veća brzina nukleacije, kristali istaloženog bakra će biti sitniji. Elektrokemijske metode proučavanja nukleacije imaju prednost pred ostalim metodama jer pokretačka sila procesa može jednostavno varirati mijenjanjem narinutog potencijal što je potaklo razvoj istraživanja vezanih uz kinetiku

nukleacije. Tako je u literaturi [17] razvijen niz izraza za progresivnu i trenutnu nukleaciju polusfera na ravnoj podlozi za slučaj difuzijske kontrole.

Strujni tranzijenti nukleacije bakra na raznim podlogama prikazani su na slici 4.1.a, slici 4.4.a, slici 4.7.a , slici 4.10.a, slici 4.13.a. Nagli porast struje prilikom polarizacije elektrode kod konstantnog potencijala odgovara procesu nabijanja elektrokemijskog dvosloja. Nakon toga slijedi formiranje strujnog maksimuma koji odgovara nukleaciji bakra na nekom drugom vodljivom materijalu. Iz strujnih tranzijenata proizlazi da je nukleacijski proces kod Pt, Au, grafita i staklastog ugljika moguće zabilježiti kod potencijala od -10 mV do -50 mV pri čemu se maksimum formira unutar nekoliko sekundi. Nakon što je formiran maksimum strujni odziv karakterizira Cottrelova jednadžba (jednadžba 2.46.). U slučaju čelične elektrode zabilježen je porast struje nakon čega se uspostavlja konstantna vrijednost. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se nukleacijski proces kod čelika odvija kod negativnijih potencijala u odnosu na ostale podloge i vrijeme nukleacije je dulje što znači da je na površini čelične elektrode neophodno primijeniti veće prenapone.

Kronopotenciometrijom se registrira promjena potencijala kao funkcija vremena koja ima oblik stepenice. Svaka stepenica predstavlja elektrokemijsku reakciju jedne elektroaktivne vrste na elektrodi. Pod uvjetima difuzijske kontrole, konstantna struja uzrokuje konstantan fluks pa se koncentracija elektroaktivne vrste na površini elektrode smanjuje s vremenom te padne na nulu nakon nekog vremena $t=\tau$ (slika 2.21.c). Sand je dao izraz za vrijeme prijelaza τ (jednadžba 2.47.). U trenutku kad koncentracija tvari koja reagira na elektrodi padne na nulu potencijal radne elektrode se naglo mijenja (slika 4.1.b, slika 4.4.b, slika 4.7.b , slika 4.10.b).. Redukcija bakra uz konstantnu struju odvija se na potencijalima od -0,3 V do -0,4 V kod staklastog ugljika i čelika. Kada koncentracija uz površinu elektrode padne na nulu, potencijal se mijenja prema negativnijim vrijednostima u područje od -0,7 V do -1,0 V što odgovara potencijalu redukciji vodika. Kod zlata je strujni vrh redukcije bakra na oko -0,2 V te redukcije vodika na oko -0,7 V. Niže vrijednosti potencijala redukcije bakra zabilježeni su kod platine, grafita i olova i to na oko -0,15 V što ukazuje da su pogodniji u odnosu na ostale materijale gdje su potrebne veće vrijednosti potencijala. Vrijeme potrebno da koncentracija bakrenih iona padne na nulu se smanjuje što je veći primijenjeni potencijal. Kod potencijala od 2,5 V potrebno je otprilike 80 sekundi, kod 2,7 V 60 sekundi, a kod 3 V čak dvostruko manje nego kod 2,5 V, 40 sekundi.

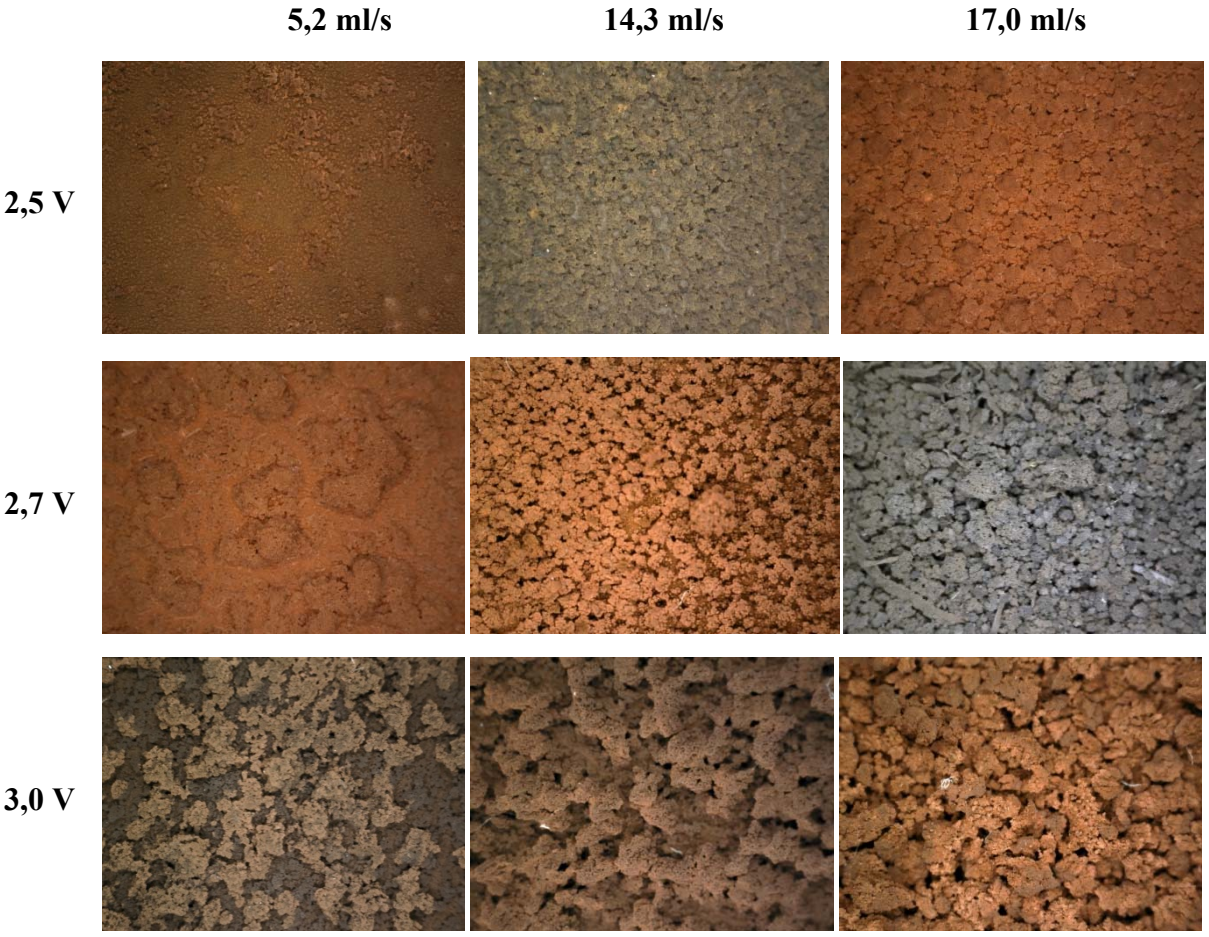
Iz rezultata dobivenih rotirajučom elektrodom uočava se da je porast struje zabilježen na potencijalu od oko -0,1 V za zlato i platinu te oko -0,2 V za staklasti ugljik i čelik (slika 4.3., slika 4.6.., slika 4.9., slika 4.12.). Iznad potencijala od -0,3 V struje je konstantna. Sa povečanjem broja okretaja raste i struja. Za gotovo sve podloge je prikazana ovisnost struje, (I / A), u području strujnog platoa i korijena brzine rotacije, $\omega^{0,5}$ ($s^{-0,5}$), pri čemu je dobivena linearna ovisnost. Dobiveni rezultat ukazuje da se proces odvija pod difuzijskom kontrolom.

Ispitivanja provedena u troelektrodnom sustavu ukazala su da bi kao podlogu za depoziciju bakra bilo najbolje koristiti, Pt ili Au, potom olovo i čelik, a najlošija svojstva su pokazale ugljične elektrode. S obzirom na visoku cijenu zlata i platine u industrijskim procesima nije poželjno koristiti ove elektrode. Dobra svojstva je pokazala i olovna elektroda. Međutim na površini olovne elektrode, u području potencijala redukcije bakra, formira se $Pb(II)SO_4$ koji nije vodljiv što može dovesti do poteškoća u provedbi procesa, ali isto tako dobiveni produkt može biti onečišćen $Pb(II)SO_4$. Stoga je kao najprihvatljiviji katodni materijal odabran čelik. Kao anodni materijal odabrano je olovo jer se oksidira u kiseloj otopini stvarajući sloja PbO_2 koji katalizira reakciju razvijanja kisika. [2, 4]

Nakon što su odabrani elektrodni materijali pristupilo se izradi elektrokemijskog reaktora što je detaljno opisano u eksperimentalnom dijelu. Proces elektrolize je provođen kod tri različite vrijednosti napona (2,5 V, 2,7 V i 3 V) i tri različita protoka (5,2 ml/s, 14,3 ml/s i 17,0 ml/s). Ispitivanja modelne otopine u troelektrodnom sustavu su pokazala da na čeliku dolazi do značajnijeg porasta struje redukcije bakra kod potencijala negativnijih od -0,2 V. Isto tako se pokazalo da do značajnijeg porasta struje uslijed oksidacije kisika dolazi iznad 1,75 V što znači da napon koji se mora primijeniti u dvoelektrodnom sustavu treba biti veći od 1,95 V da bi se reakcija mogla odvijati prihvatljivom brzinom. U reaktoru se očekuje dodatan pad napona jer udaljenost među elektrodama iznosi 3 cm, što je znatno veće u odnosu na udaljenost elektroda u troelektrodnom sustavu. Jedan od ciljeva u ovom radu je bio proučiti utjecaj hidrodinamike na odvijanje procesa elektrolize pa je bilo neophodno provoditi proces pod difuzijskom kontrolom što zahtjeva dodatan porast prenapona. Uzevši u obzir da minimalna vrijednost napona iznosi otprilike 1,95 V za provedbu procesa je bilo nužno odabrati veće vrijednosti napona koje su iznosile 2,5 V, 2,7 V i 3 V.

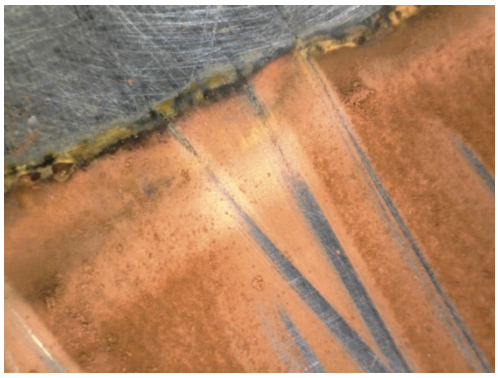
Praćena je i promjena struje s vremenom tijekom procesa elektrolize (slike 4.19., 4.20. i 4.21.) odakle se uočava da kod manjih brzina protoka struja raste u vremenu, dok kod većih protoka

struja najprije raste, potom se formira maksimum nakon kojeg struja ponovno pada. Povećanjem napona i protoka struja raste. U slučaju da se proces odvija pod čistom difuzijskom kontrolom s porastom napona ne bi trebalo doći do porasta struje. To je u skladu s ispitivanja koja su provedena metodom rotirajuće elektrode te su pokazala da se u području difuzijske kontrole postiže strujni plato odnosno struja se ne mijenja s porastom potencijala (slika 4.3., slika 4.6.., slika 4.9., slika 4.12.). Porast struje se može povezati s time da se proces ne odvija pod čistom difuzijskom kontrolom, ali se može povezati i s porastom stvarne površine prilikom taloženja bakra. Da je površina doista veća u slučaju većih protoka i većih napona uočava se sa slike 5.3.



Slika 5.3. Sloj bakra na elektrodi dobiven pri različitim naponima i brzinama protoka

U nekim slučajevima se moglo uočiti da je na samoj površini čelika dobiven tanki kompaktan sloj bakra (slika 5.4) koji vjerojatno potječe iz faze nukleacije.



Slika 5.4. Prvi sloj bakra dobiven na površini elektrode pri naponu od 3 V i brzini protoka 17,0 ml/s

Praćenjem promjene koncentracije u vremenu (slika 4.16., 4.17. i 4.18.) i korištenjem jednadžbe 4.1. moguće je odrediti koeficijent prijenosa mase koji predstavlja odnos između difuzijskog koeficijenta i debljine difuzijskog graničnog sloja[22]. Difuzijski granični sloj razvija se uz samu površinu elektrodu uz koju struji fluid i unutar njega je strujanje laminarno (slika 2.19., slika 2.21.). Taj sloj predstavlja glavni otpor prijenosu tvari. Na vrijednost koeficijenta prijenosa mase i samim time na fluks tvari utječu hidrodinamički uvjeti gibanja elektrolita. Promjenom hidrodinamičkih uvjeta, koji su izraženi Re-značajkom, mijenja se debljina difuzijskog graničnog sloja i samim time koeficijent prijenosa mase. Dobivene su vrijednosti koeficijenta prijenosa mase od 1,9 cm s^{-1} do 7,2 cm s^{-1}. Veće vrijednosti su dobivene kod većih protoka, ali isto tako kod većih napona. Kao što je već spomenuto porastom protoka smanjuje se debljina difuzijskog graničnog sloja te raste koeficijent prijenosa mase. U slučaju da se proces odvija pod čistom difuzijskom kontrolom, s porastom napona ne bi došlo do porasta struje jer se kod dovoljno velikih prenapona uspostavlja konstantna vrijednost struje (slika 4.3., slika 4.6., slika 4.9., slika 4.12.). S obzirom da koeficijent prijenosa mase raste može se zaključiti da se proces odvija pod miješanom aktivacijskom i difuzijskom kontrolom ili da razlika u površine elektrode utječe i na povećanu vrijednost koeficijenta prijenosa mase. Prijenos mase u reaktoru također je okarakteriziran bezdimenzijskim veličinama (Sh, Re i Sc) koje su stavljene u odnos pri čemu su kod različitih napona dobiveni parametri jednadžbe $Sh=aRe^{b}Sc^{1/3}$ koji omogućuju procjenu vrijednosti struje u reaktoru u ovisnosti o hidrodinamičkim uvjetima (jednadžba 4.2.-4.4.)..

Usporedbom koncentracije Cu^{2+} na početku i na kraju procesa (slika 4.16., 4.17. i 4.18.) može se izračunati djelotvornost procesa tj. postotak uklonjenog bakra. U tablici 4.4. možemo uočiti kako je postotak veći od 96% za sve slučajeve osim za najmanju brzinu protoka pri 2,5 V. Djelotvornost uklanjanja raste kako raste brzina protoka i kako raste napon.

U navedenom procesu osim što je bitan stupanj uklanjanja bakrenih iona značajnu ulogu u odabiru uvjeta vođenja procesa ima i potrošnja energije. Potrošnja energije je definirana razlikom ravnotežnih potencijala, prenaponima na elektrodi, otporom elektrolita i gustoćama struje kod kojih se odvija proces. U tablici 4.3. potrošnja energije je izražena po masi istaloženog bakra i po volumenu tretirane otopine. Ako se promatra ukupna potrošnja energije ona raste s porastom napona i protoka jer se proces kod većih protoka odvija uz veće struje, a potrošnja energije ovisi o naponu i struji (jednadžba 4.5.) i kreće se od 0,7 W h do 4,5 W h. Potrošnja energije izražena po masi raste s porastom napona i smanjuje se s porastom protoka te se kreće od 4937 W h kg^{-1} do 10 281 W h kg^{-1}.Ovakav rezultat je posljedica toga da je uz veće protoke uklonjeno više bakra. Ako se gleda potrošnja energije po volumenu dobiven je isti slijed kao i kad je energija izražena u W h, odnosno vrijednosti su se kretale od 3,5 - 21,75 W h L^{-1}.

6. ZAKLJUČAK

Korištenjem protočnog reaktora sa pločastim elektrodama, iz modelne otopine bakrova sulfata elektrokemijskim putem je uklonjen bakar. Prije provođenja procesa odabrani su materijali za izradu elektroda. Materijali su ispitani u modelnoj otopini metodama cikličke voltametrije, kronopotenciometrije, kronoamperometrije te rotirajuće disk elektrode uz korištenje troelektrodnog sustava. Iz rezultata dobivenih cikličkom voltametrijom proizlazi da je olovo najpovoljnija podloga za depoziciju bakra, potom zlato i platina te čelik, dok su kao najlošija podloga staklasti ugljik i grafit. Strujni tranzijenti zabilježeni metodom kronoamperometrije ukazuju da je nukleacija bakra različita na različitim podlogama što može utjecati na daljnji rast metala, a kronopotenciometrijski odzivi ukazuju da je potencijal redukcije bakra ovisan o podlozi. Iako su najmanji katodni prenaponi dobiveni na platini, zlatu i olovu izabran je čelik zbog visoke cijenu platine i zlata te činjenicu da je na Pb prilikom redukcije bakra prisutan $PbSO_4$ koji može onečistiti produkt.

Nadalje, kao najpovoljnija podloga za reakciju razvijanja kisika pokazali su se zlato i platina, te olovo i čelik, a kao najlošija staklasti ugljik i grafit. Kao anodni materijal odabrano je olovo na čijoj se površini u kiseloj otopini stvara sloja PbO_2 koji katalizira reakciju razvijanja kisika. Pt i zlato nisu korišteni zbog visoke cijene, a čelik se kod pozitivnih potencijala djelomično otapa ulaskom u transpasivno područje što može dodatno onečistiti elektrolit te iz navedenih razloga nije upotrjebljen kao anoda.

Nakon odabira elektrodnog materijala izradio se elektrokemijski reaktor te je provedena elektroliza kod tri različite vrijednosti napona i tri različita protoka elektrolita.

Postotak uklonjenog bakra veći je od 96% za sve slučajeve osim za najmanju brzinu protoka pri manjim naponima. Djelotvornost uklanjanja raste s porastom napona i brzine protoka. Značajnu ulogu u procesu ima potrošnja energije pa je tako dobiveno da specifična potrošnja energije u procesu elektrolize raste s porastom napona i pada s porastom brzine protoka. Dobiveni sloj bakra je porozniji kod većih protoka i napona.

U procesu su određene bezdimenzijske veličine (Sh, Re i Sc) koje su stavljene u odnos kako bi se okarakterizirao prijenos mase u reaktoru. Pri tome su kod različitih napona dobiveni parametri jednadžbe $Sh=aRe^{b}Sc^{1/3}$ koji omogućuju procjenu vrijednosti struje u reaktoru u ovisnosti o hidrodinamičkm uvjetima.

7. POPIS SIMBOLA

A – apsorbancija; površina [m^2]

a – specifična površina [m^{-1}]

b – prijeđeni put zrake [cm]

c – koncentracija [mg ml^{-1}]

D – difuzijski koeficijent [m^2 s^{-1}]

E – potencijal [V]

F – Faradayeva konstanta [96485 C mol^{-1}]

I – jakost struje [mA]

I_0 – intenzitet ulazne zrake

I_1 – intenzitet izlazne zrake

J – fluks tvari [mol s^{-1} cm^{-1}]

j – gustoća struje [A m^{-2}]

j_L – granična gustoća struje [A m^{-2}]

k_m – koeficijent prijenosa mase [m s^{-1}]

L – linearna dimenzija reaktora [m]

m – masa [g]

M – molarna masa [g mol^{-1}]

n – množina tvari [mol]

Q – naboj [C]

R – opća plinska konstanta [8,314 J K^{-1} mol^{-1}] ; otpor [Ω]

S_e – energetska djelotvornost [%]

S_i – strujna efikasnost [%]

T – temperatura [K]

t – vrijeme [s]

U – napon [V]

u – pokretljivost [cm^2 V^{-1} s^{-1}]

v – brzina protoka elektrolita [m s^{-1}]

V – volumen [L]

z – broj izmijenjenih elektrona

μ - viskoznost [kg m^{-1} s^{-1}]

$\mu 0$ – kemijski potencijal [J]

γ – konstanta proporcionalnosti

γ_0 – početna masena koncentracija [mg ml^{-1}]

γ_1 – masena koncentracija nakon procesa [mg ml^{-1}]

ΔG – promjena Gibbsove energije [J]

Δh – promjena visine [m]

ΔP – promjena tlaka [Pa]

ε – permitivnost

η – djelotvornost [%]

η_a , η_k – prenapon anode i katode [V]

ρ – gustoća [kg m^{-3}]

τ – vrijeme prijelaza [s]

8. LITERATURA

[1] Teng-Chien Chen, R. Priambodo, Ruo-Lin Huang, Yao-Hui Huang, Journal of Waste Management, 2013 (2013)

[2] H. Wendt, G. Kreysa, Electrochemical Engineering, 1999.

[3] F. Imre-Lucaci, Electrochemical methods for recovery of copper from waste waters and solid wastes, Cluj-Napoca, 2011.

[4] 6th European Summer School on Electrochemical Engineering, Lectures & Book of Abstracts, Zadar, 2012.

[5] Z. Mandić, M. Kraljić Roković, Elektrodni procesi, interni materijali, FKIT, Zagreb

[6] M.Kraljić Roković, Elektrokemijsko inženjerstvo, interni materijali, FKIT, Zagreb

[7] https://en.wikipedia.org/wiki/Copper

[8] http://basiccopper.com/copper-sheet--rolls.html

[9] E. Stupnišek – Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.

[10] M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabian Journal of Chemistry 4 (2011) 361-377

[11] G. Degremont, Water Treatment Habdbook, Springer-Verlag, New York, 1991.

[12] M. Kobya, H. Hiz, E. Senturk, C. Aydiner, E. Demirbas, Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, Desalination 190 (2006) 201–211.

[13] M. Yousuf, A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation—science and applications, J. Hazard. Mater., 84 (2001) 29–41.

[14]https://www.google.hr/search?q=cathodic+metal+deposition&biw=1366&bih=667&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjS4sbfn6zOAhUEDMAKHfEYCt8Q_AUIBigB#tbm=isch&q=cathodic+metal+deposition+electrowinning&imgdii=QYv9qzyPH3ae2M%3A%3BQYv9qzyPH3ae2M%3A%3B-JB5krieYb9ZIM%3A&imgrc=QYv9qzyPH3ae2M%3A

[15]https://www.google.hr/search?q=cathodic+metal+deposition&biw=1366&bih=667&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjS4sbfn6zOAhUEDMAKHfEYCt8Q_AUIBigB#tbm=isch&q=+electrowinning+copper+&imgrc=E_QGB8KWsR9neM%3A

[16] W. Plieth, Electrochemistry for material science, Elsevier, Oxford, 2008.

[17] Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, Nucleation of copper on carbon fibre microelectrode assemblies, Material Letters, 61 (2007) 794–798.

[18] S. Zečević, S. Gojković, B. Nikolić, Elektrohemijsko inženjerstvo, Tehnološki-metalurški fakultet, Beograd, 2001.

[19] J. Radošević, Elektrokemija-skripta za internu upotrebu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 20007.

[20] D. Pletcher, F.C. Walsh, Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall, 1990.

[21] B. Faust, Modern Chemical Techniques, The royal society of chemistry, 1997.

[22] N. M. S. Kaminari, M. J. J. S. Ponte, H. A. Ponte, Thermal Engineering 9 (2010) 63-68.

ŽIVOTOPIS

Ivana Sever rođena je 04.08.1990. u Zagrebu. Pohađala je osnovnu školu u Zagrebu nakon koje je upisala Gimnaziju Lucijana Vranjanina gdje je maturirala 2009. godine. Iste godine upisuje i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij Primjenjena kemija kojeg završava 2014. godine. Završni rad, na temu ″Upotreba kvarc kristalne mikrovage u korozijskim istraživanjima″ radila je na Zavodu za elektrokemiju pod stručnim vodstvom doc.dr.sc. Helene Otmačić Ćurković. Stručnu praksu je obavila na Zavodu za javno zdravstvo. 2014. godine upisuje diplomski studij na istom fakultetu, modul Specifični materijali i napredne tehnologije kojeg završava 2016. godine.