

Uklanjanje bakrovih iona u otpadnim vodama upotrebom elektrokemijskog protočnog reaktora

Lukačević, Vladimir

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:424846>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vladimir Lukačević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vladimir Lukačević

**UKLANJANJE BAKROVIH IONA U OTPADNIM
VODAMA UPOTREBOM ELEKTROKEMIJSKOG
PROTOČNOG REAKTORA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitne komisije:

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

V. pred. dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilišta u Zagrebu,*

Zavod za elektrokemiju, akademske godine 2016./2017.

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici dr.sc. Marijani Kraljić Roković koja je nesebično i strpljivo prenosila svoje znanje, na predloženoj temi rada, na brojnim znanstvenim i stručnim savjetima, potpori i susretljivosti kako kroz završni rad tako i kroz ovaj diplomski rad. Veliko HVALA na svom prenesenom znanju tijekom čitavog studija.

Također se zahvaljujem mag.ing.cheming. Denisu Sačeru na pomoći i korisnim savjetima pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Na kraju, ali nimalo manju zahvalnost dugujem svim osobama koje su bile uz mene i pružali mi potporu, razumijevanje, utjehu i radost: mojoj obitelji, posebno majci Vlatki i prijateljima.

Hvala Vam svima!

Uklanjanje bakrovih iona u otpadnim vodama upotrebom elektrokemijskog protočnog reaktora

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je elektrokemijskim putem ukloniti bakar iz modelne otopine bakar(II)-sulfata pomoću elektrokemijskog protočnog reaktora. Korišten je elektrokemijski reaktor napravljen od pleksiglasa dimenzija 3 cm x 3 cm x 10 cm. Prilikom odabira materijala za izradu elektroda ispitana su svojstva različitih materijala metodom cikličke voltametrije i metodom rotirajuće disk elektrode. Kao katodni materijal izabran je čelik, dok je kao anodni materijal izabrano olovo.

Elektroliza je provedena pri konstantom naponu od 2,5 V kod sedam različitih brzina protoka tijekom dva sata. Određeni su koeficijenti prijenosa mase, k_m za svaku brzinu protoka i oni su se kretali u granicama od $0,458 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ do $2,466 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Osim pomoću k_m prijenos mase u reaktoru okarakteriziran je i preko bezdimenzijskih veličina (Sh , Re i Sc) uz pomoć kojih je određena korelacijska jednadžba.

Ispitivanja su pokazala da djelotvornost uklanjanja bakra pri naponu od 2,5 V raste s porastom brzine protoka i to u rasponu od 38,42 % do 92,92 %. Specifična potrošnja energije izražena po volumenu tretirane otopine raste s porastom brzine protoka u rasponu od 2,3 W h L⁻¹ do 6,5 W h L⁻¹ dok specifična potrošnja energije izražena po masi uklonjenog bakra pada s porastom brzine protoka u rasponu od 4804,96 W h kg⁻¹ do 2596,92 W h kg⁻¹.

Ključne riječi: bakar, ciklička voltametrija, elektrokemijski protočni reaktor, rotirajuća disk elektroda, potrošnja energije, prijenos mase

Recovery of copper ions from waste waters by using flow-through electrochemical reactor

SUMMARY

The goal of this work was to use an electrochemical process to remove copper from a model solution of copper(II)-sulphate by using of flow through electrochemical reactor. The reactor was made of acrylic glass with dimensions 3 cm x 3 cm x 10 cm. A different materials were tested by using cyclic voltammetry method and rotating disc electrode in order to select suitable electrode materials. A steel has been selected as the cathode material and a lead has been selected as the anode material. The performance of the electrochemical reactor was investigated by using different flow rates during two hours at 2,5 V.

The mass transport coefficient, km , has been determined for each flow rate and its values were found to be between $0,458 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ and $2,466 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Additionally, mass transport phenomena were analysed by using dimensionless numbers (Sh , Re and Sc) that were fitted to the equation: $Sh = aRe^b Sc^{1/2}$

The experiments carried out in this work has shown that the efficiency of copper removal increases from 38,42 % up to 92, 92 % by incrising the flow rate. The specific energy consumption per volume of treated water increases from $2,4 \text{ W h L}^{-1}$ up to $6,5 \text{ W h L}^{-1}$, while specific energy consumption per mass of removed copper decreases from $4804,96 \text{ W h kg}^{-1}$ up to $2596,92 \text{ W h kg}^{-1}$ by increaseing the flow rate.

Keywords: copper, cyclic voltammetry, energy consumption, flow through electrochemical reactor, mass transport, rotating disc electrode

SADRŽAJ RADA

1. UVOD	2
2. OPĆI DIO	
2.1. Otpadne vode	4
2.1.1. Elektrokemijsko pročišćavanje otpadnih voda	6
2.1.2. Elektrodepozicija metala	9
2.2. Bakar – svojstva i osobine	12
2.2.1. Bakar(II)-sulfat pentahidrat	13
2.3. Elektrokemijski reaktori	14
2.3.1. Osnovni dijelovi elektrokemijskog reaktora	15
2.3.2. Odabir elektrodnog materijala	16
2.3.3. Vrste elektrokemijskih reaktora	17
2.3.4. Komercijalni reaktori koji se koriste kod pročišćavanja voda	19
2.4. Elektrokataliza u reakcija razvijanja kisika	20
2.5. Prijenos mase u elektrokemijskom protočnom reaktoru	22
2.6. Analiza bilance napona – potrošnja energije	24
2.7. Metode ispitivanja i karakterizacije	26
2.7.1. Ultraljubičasta – vidljiva spektroskopija (UV-VIS)	26
2.7.2. Ciklička voltometrija	29
2.7.3. Rotirajuća disk elektroda	31
3. EKSPERIMENTALNI DIO	
3.1. Kemikalije i aparatura	32
3.1.1. Elektrokemijski protočni reaktor	33
3.1.2. Pumpa	33

3.1.3. Modelna otopina	34
3.2. Elektrokemijska redukcija bakra	34
3.3. Određivanje koncentracije bakra UV/VIS spektrometrijom	36
3.3.1. Baždarna krivulja otopine bakar(II) – sulfata	38
3.4. Ispitivanje svojstava elektroda metodom cikličke voltametrije	39
4. REZULTATI	
4.1. Ispitivanje svojstava elektroda metodom cikličke voltametrije	42
4.1.1. Platina	42
4.1.2. Čelik	43
4.1.3. Olovo	43
4.2. Ispitivanje platinske elektrode metodom rotirajuće disk elektrode	44
4.3. Elektroliza otopine bakar(II) – sulfata	45
4.3.1. Promjena koncentracije bakrovih iona u vremenu	45
4.3.2. Promjena struje u vremenu	45
4.3.3. Određivanje koeficijenta prijenosa mase	46
4.3.4. Određivanje bezdimenzijskih veličina i korelacijske jednadžbe	48
4.3.5. Potrošnja energije za vrijeme elektrolize	49
4.3.6. Djelotvornost uklanjanja bakra	50
5. RASPRAVA	52
6. ZAKLJUČAK	59
7. POPIS SIMBOLA	61
8. LITERATURA	64
9. ŽIVOTOPIS	67

1. UVOD

1. UVOD

Posljednjih nekoliko godina razvila se posebna briga za uklanjanje bakra iz različitih vrsta otpadnih voda, bilo da su to vode s niskom ili visokom koncentracijom bakra. Uklanjanje bakra iz otpadnih voda postiže se neelektrokemijskim metodama kao što su precipitacija, isparavanje, apsorpcija ionsko-izmjenjivačkim smolama, ekstrakcija otapalom ili elektrokemijskim metodama kao što su elektrodijaliza, katodna elektrodepozicija ili čak kombinacijom kemijsko – elektrokemijskih procesa.

Metalni bakar se proizvodi u mnogim zemljama diljem svijeta. Oko 88% bakra dolazi iz obrade minerala ovog metala. Preostalih 12% osigurava se recikliranjem bakra iz otpada. Sve veća potražnja za ovim metalom posljednjih godina značajno je povećala proizvodnju bakra.

Zbog svojih svojstava, bakar je pridonio validaciji mnogih tehnoloških otkrića. Također je naišao na veliku primjenu u izradi različitih cijevi, krovova te mjedenih instalacija u elektroničkoj industriji.

Svi spojevi bakra su potencijalno toksični. Čovjek može biti izložen negativnom učinku bakra: udisanjem zraka, ispijanjem vode, te hranom koju jede, pa tako 30 g bakar-sulfata može uzrokovati smrt čovjeka. Koncentracija bakra u vodi za piće varira ovisno o izvoru vode, ali se utvrđuju obvezne granice, koje u Europi iznose od 1,5 do 2 mg/L. Trovanje bakrom slično je trovanju arsenom. Bakar može izazvati bolesti koje utječu na mozak, jetru, bubrege i živčani sustav. Koncentracija bakra iznad dopuštenih granica u morskoj vodi uzrokovala bi ogromne štete i uginuće živog svijeta u moru. Bakar može doći u okoliš iz rudnika, farmi i industrijskih postrojenja otpuštanjem otpadnih voda u rijeke i jezera. ^[1]

Svrha ovog rada bila je ukloniti ione bakra iz modelne otopine bakar(II)-sulfata elektrokemijskim putem. Bakar je uklonjen pomoću elektrokemijskog protočnog reaktora. Elektroliza je provedena pri konstantnom naponu uz sedam različitih brzina protoka. Također, određena je djelotvornost uklanjanja bakra i specifična potrošnja energije, kao i uvjeti prijenosa mase u reaktoru. Određene su bezdimenzijske veličine, te korelacijska jednadžba za korišteni reaktor.

2. OPĆI DIO

2.1. OTPADNE VODE

Suvremeno doba obilježeno je sve većom potrošnjom vode u industriji i urbanim sredinama. Upotrijebljena voda opterećena otpadnim organskim i anorganskim tvarima, odnosno onečišćenjima, ispušta se u vodotoke, jezera ili mora. Onečišćenja ugrožavaju biološku ravnotežu vodnih ekosustava, a ovisno o količini i vrsti onečišćenja mogu dovesti u pitanje i njihov opstanak. Površinske vode napajaju podzemne vodonosne slojeve i tako obnavljaju zalihe podzemne vode koja je najvrjedniji izvor pitke vode za čovjeka. Narušena kakvoća površinske vode i sve veća potrošnja čiste podzemne vode ugrožavaju prirodne procese samopročišćavanja, odnosno kakvoću i opstanak izvora pitke vode. Zato je pročišćavanje otpadne vode već desetljećima nužnost koja daje poticaj istraživanju i razvoju novih tehnologija obrade, kao što je i cjeloviti sustav upravljanja vodnim bogatstvom preduvjet njegovog održanja.

Poznato je da najstariji ostaci kanala i dijelova za pročišćavanje otpadnih voda potječu čak iz 6000 godina prije n.e. Za vrijeme vladavine kralja Davida, Jeruzalem je imao sustav za odvodnju otpadnih voda sličan današnjoj kanalizaciji. Još u antičkim vremenima se pokušavalo pročititi otpadne vode upijanjem u porozna tla (Grčka prije n.e.). Velike količine otpadne vode od stanovništva, industrija i oborinskih voda s urbanih površina odvodile su se u najbliži vodotok. Tako su se postizala dovoljna razrjeđenja pa se smatralo da je to najbolji i najjeftiniji način zbrinjavanja otpadne vode. Prvi uređaj za pročišćavanje vode za gradski vodovod Londona izgradio je James Simpson godine 1829.-1839., a radio je na principu procjeđivanja otpadne vode kroz pješčani filtar. Početkom 19. stoljeća Engleska je bila zemlja s najvećim brojem stanovništva i najrazvijenijom industrijom. 1889. godine imenovana je Kraljevska komisija za uklanjanje otpadne tvari, kojoj je bila zadaća utvrditi ključne pokazatelje koji određuju kakvoću vode te razvijati postupke pročišćavanja otpadne vode prije ispusta u vodotoke.

Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, kućanske, oborinske i druge vode. Nastaju uporabom vode iz brojnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, pri čemu dolazi do promjena njenih prvotnih značajki: fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških. One također sudjeluju u hidrološkom ciklusu, odnosno, voda uzeta za opskrbu stanovništva izgradnjom vodoopskrbnog sustava, nakon uporabe kanalizacijskim sustavom odvodi se na pročišćavanje i vraća u prirodni okoliš.

2. OPĆI DIO

U otpadne vode svrstavaju se:

- kućanske otpadne vode - otpadne vode nastale uporabom sanitarnih trošila vode u kućanstvu, hotelima, uredima, kinima i u objektima industrijskih pogona koji također imaju izgrađene sanitarne čvorove za radnike
- industrijske otpadne vode - nastale su upotrebom vode u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima, te rashladne vode onečišćene temperaturom
- oborinske otpadne vode - nastale od oborina koje se više ili manje onečišćuju u doticaju s nižim slojevima atmosfere, površinama tla, krovovima i slično.

Ove tri grupe otpadnih voda uobičajeni su sastav komunalnih otpadnih voda, a njima se mogu priključiti i otpadne vode od pranja javnih prometnih površina i eventualno procjedne vode s odlagališta neopasnog otpada. ^[2]

2.1.1. Elektrokemijsko pročišćavanje otpadnih voda

Pročišćavanje otpadnih voda iz industrije i kućanstava je jedan od najvećih problema s kojima se suvremena znanost i tehnologija susreću. Zahtjevi koje trebaju zadovoljiti postupci pročišćavanja otpadnih voda su sljedeći:

- smanjenje koncentracije štetnih tvari do one vrijednosti s kojima pročišćene otpadne vode ispuštene u prirodne vodotokove postaju bezopasne po život i ljudsko zdravlje i ne dovode do neželjenih promjena u životnoj sredini
- ponovno korištenje otpadnih tvari
- mala potrošnja energije

Postupci za pročišćavanje otpadnih voda se mogu podijeliti na mehaničke, fizikalno-kemijske i biološke. Koji će se postupci primijeniti u obradi otpadnih voda, ovisi o vrsti i količini otpadnih tvari i od ukupnih troškova postupka.

2. OPĆI DIO

Elektrokemijsko pročišćavanje otpadnih voda, kao jedan od fizikalno kemijskih postupaka, primjenjuje se najčešće za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda koje sadrže ione metala (otpadne vode iz galvanizacije, metalurških industrija i rudnika) ili bilo koju drugu supstancu koja se može učiniti bezopasnom putem elektrokemijske oksidacije i redukcije. Ovim postupkom se također pročišćavaju i prirodne vode koje sadrže veliku koncentraciju iona teških metala zbog blizine mineralnih naslaga.

Alternativni postupci za uklanjanje iona metala iz otpadnih voda su taloženje metala u vidu hidroksida dodatkom NaOH, ionska izmjena i postupci koji se zasnivaju na primjeni membrane tzv. membranski postupci (reverzna osmoza i elektrodijaliza). U odnosu na ove postupke, elektrokemijsko pročišćavanje ima određene prednosti:

a) mogućnost visokog stupnja uklanjanja metalnih iona; ovo je velika prednost u odnosu na taloženje metala dodatkom NaOH, koje se često primjenjuje zbog jednostavnosti i niske cijene. Međutim, ovim postupkom se ipak ne može smanjiti koncentracija iona metala ispod maksimalno dozvoljenih vrijednosti

b) izdvajanje metala u njegovom elementarnom obliku; to je najveća prednost elektrokemijskog pročišćavanja u odnosu na membranske postupke. Membranskim postupcima se može smanjiti koncentracija iona metala do zakonom propisanih vrijednosti, ali iza njih ostaju otopina soli metala, samo znatno veće koncentracije.

Troškovi elektrokemijskog pročišćavanja otpadnih voda nisu određeni utrošenom električnom energijom, kao što bi se na prvi pogled moglo pretpostaviti, jer su koncentracije iona metala u otpadnim vodama male (obično oko 100 ppm) te su struje male, već prostorno-vremenskim doprinosom. Da bi se metalni ioni iz razrijeđenih otopina što brže i efikasnije uklonili, potrebno je da površina elektroda u elektrokemijskom reaktoru bude velika i da bude osigurano intenzivno miješanje iona metala. Sve to elektrokemijski reaktor i cjelokupno postrojenje čini prilično skupim.

2. OPĆI DIO

Elektrokemijski reaktori koji se koriste za pročišćavanje otpadnih voda mogu se podijeliti u 3 grupe:

1. Reaktori u kojima je učinkovitost pročišćavanja osigurana intenzivnim miješanjem elektrolita. Ono se može ostvariti kretanjem elektroda (reaktori s rotirajućim elektrodama) ili korištenjem promotora turbulencije (reaktori sa slojem inertnih čestica)
2. Reaktori u kojima je učinkovitost pročišćavanja osigurana velikom površinom elektroda po jedinici volumena elektrolita (reaktori s paralelnim pločastim elektrodama i Swiss-Roll reaktor)
3. Reaktori u kojima istovremeno ostvareno i intenzivno miješanje elektrolita i velika površina elektroda po jedinici volumena elektrolita (reaktori s poroznom elektrodom i fluidiziranim slojem).^[3]



Slika 2.1. Prikaz modernog postrojenja za obradu otpadnih voda u saveznoj državi Virginiji u SAD-u^[4]

2. OPĆI DIO

2.1.2. Elektrodepozicija metala

Elektrodepozicija metala se odnosi na nanošenje metalnih prevlaka na nekom predmetu putem elektrokemijske redukcije iona metala koji se nalaze u elektrolitu. Elektrodepozicija metala spada u grupu elektrokemijskih postupaka koji se nazivaju galvanotehnika.

Općeniti prikaz reakcije redukcije metalnih iona može se napisati:



ili kao:



gdje je L molekula ili ion čvrsto vezan za metalni ion M^{z+} pri čemu nastaje kompleks $(M_xL_y)^z$ koji sudjeluje u procesu prijenosa naboja. Za tu vrstu tvari često se koristi naziv elektroaktivna vrsta. U gornjoj jednadžbi n se odnosi na broj izmijenjenih elektrona, z na nabojni broj elektroaktivne specije i on može biti pozitivan, negativan ili nula.

Istovremeno s redukcijom metalnih iona na katodi se može odvijati i vodikova depolarizacija:



ili



Na anodi se odvija suprotna reakcija odnosno dolazi do procesa elektrokemijskog otapanja metala, ali može doći i do razvijanja kisika :



Masa elektrodeponiranog metala je jednaka:

$$m = \frac{QA}{nF} = \frac{ItM}{nF} \quad (2.7.)$$

gdje je Q/C naboj, $F/C \text{ mol}^{-1}$ Faradayeva konstanta ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), I/A struja, t/s vrijeme.

2. OPĆI DIO

Brzina elektrodepozicije metala ovisit će o broju elektrona po molu metalnih iona i o strujnom iskorištenju. Npr. Prilikom depozicije bakra iz nekompleksirane kisele otopine odvija se redukcija Cu(II):



Dok se u alkalnoj cijanidnoj otopini reducira Cu(I):



Očito je da će brzina elektrodepozicije biti veća u slučaju Cu(I) u odnosu na Cu(II), odnosno ista brzina depozicije se može postići uz znatno niže struje.

Strujno iskorištenje se kod većine procesa kreće u granicama od 0,9 do 1. Reakcija koja se može odvijati paralelno s formiranjem prevlake je razvijanje vodika. Ovaj proces je nepoželjan jer može stvoriti eksplozivnu smjesu, ali i dovesti do formiranja maglice opasne za zdravlje ljudi.

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

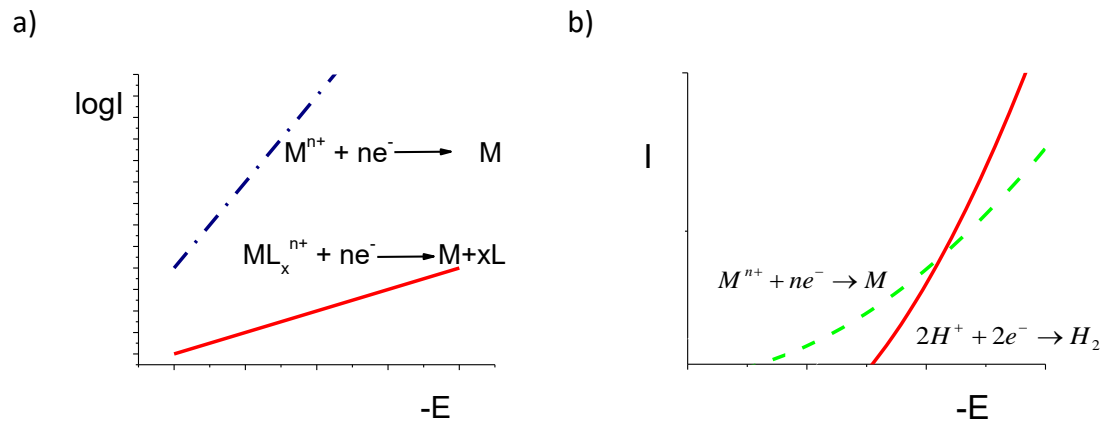
- Vodljivost elektrolita

Visoka vodljivost elektrolita minimalizirat će IR komponentu pada napona koja dovodi do nejednolike raspodjele potencijala na katodi i različite brzina elektrodepozicije na različitim položajima na katodi. Dakle povećanjem vodljivosti elektrolita izbjeći će se nejednolika raspodjela potencijala što će rezultirati prevlakom jednolike debljine.

- Tafelov nagib

Sa slike 2.2. a) vidi se da u slučaju većeg Tafelovog nagiba s povećanjem prenapona su dobivene manje promijene struje odnosno jednolika debljina prevlake. Eksperimenti su pokazali da dodatak kompleksirajućih agensa te dodatak aditiva koji se adsorbiraju na katodu povećavaju Tafelov nagib.

2. OPĆI DIO



Slika 2.2. a) Tafelove krivulje koje su dobivene u prisustvu kompleksirajućeg sredstva i bez prisustva kompleksirajućeg sredstva i b) struja-napon ovisnost za proces redukcije metalnih iona i proces redukcije protona

Izlučivanje vodika pri depoziciji metala može dovesti do odgovarajućih problema međutim u nekim slučajevima ova reakcija je poželjna. Na slici 2.2. b) se uočava da se vodik izlučuje na mjestima gdje su lokalne vrijednosti potencijala visoke. Razvijeni vodik će lokalno povećati IR komponentu otpora pa će na taj način nastati sloj jednolike debljine. [5]

Elektrolit koji se koristi u postupku elektrokemijske depozicije je otopina iona metala koji se taloži, elektrolita te raznih dodataka koji će osigurati određena svojstva i kvalitetu. Koncentracija iona metala je relativno visoka. S obzirom da je struja proporcionalna koncentraciji visoka koncentracija je neophodna da se proces može odvijati kod razumnih brzina taloženja metala. Osnovni elektrolit se dodaje da bi osigurao dobru vodljivost. Ponekad je bitno koristiti pufere što može biti bitno ako se razvija vodik ili kisik što može dovesti do promijene pH vrijednosti otopine. Povećanje pH vrijednosti može dovesti do taloženja metalnih hidroksida na jednoj od elektroda.

Sredstva za kompleksiranje stvaraju komplekse s metalnim ionima čime potencijal redukcije metala postaje negativniji. Ovo je bitno u slučaju da se ion metala spontano taloži na podlozi. Kao primjer može se navesti spontano taloženje bakra na čeliku jer je $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ pozitivniji od $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$. Sredstva koja se najčešće koriste za kompleksiranje su cijanidni, sulfatni i pirofosfatni ioni. Osim toga kompleksiranje djeluje povoljno na jednoliku raspodjelu struje, što je već prije spomenuto, pa je to dodatan razlog za njegovo korištenje. Kompleksirajuća sredstva se u otopinu dodaju i da bi se spriječila pasivacija anode. [5]



Slika 2.3. Postrojenja za depoziciju metala ^{[5],[6]}

2.1. BAKAR – SVOJSTVA I OSOBINE

Bakar je poslije željeza vjerojatno tehnički najvažniji metal i s njim se svakodnevno susrećemo. Zbog toga pomalo iznenađujuće djeluje količina ovog elementa u Zemljinoj kori. Maseni udio bakra je samo $1 \cdot 10^{-4}$ %. Međutim, nalazišta bakra su prilično koncentrirana i do njih se relativno lako dolazi. Bakar se u prirodi nalazi i kao elementarna tvar, ali se pretežno javlja u obliku sulfidnih ruda. To su: halkopirit, ($\text{Cu}_2\text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), halkozin, (Cu_2S) i kovelin (CuS). Iz tih ruda se dobiva više od 80% bakra. Osim sulfidnih ruda bakar se nalazi i u obliku oksida.

Bakar je metal karakteristične svijetlocrvenkaste boje, relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Može se izvlačiti i u vrlo tanke žice. Zbog pozitivnog standardnog redukcijskog redoks-potencijala bakar se ne otapa u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Otapa se u vrućoj koncentriranoj sulfatnoj kiselini i u hladnoj razrijeđenoj i koncentriranoj nitratnoj kiselini. U čistom zraku bakar je stabilan, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu sastav koje ovisi o nečistoćama u atmosferi. To može biti hidroksidkarbonat, hidroksidsulfat ili hidroksidklorid.

Upotreba bakra osniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim osobinama. Zbog toga je elektrotehnika vjerojatno najvažnije područje primjene elementarnog bakra. Zbog velike toplinske vodljivosti bakar se upotrebljava za izradbu raznih grijača, uparivača, hladnjaka, kotlova itd.

2. OPĆI DIO

Drugo važno područje primjene bakra jest metalurgija, odnosno dobivanje raznih legura, u prvom redu mjedi ili mesinga. To je legura bakra i cinka u različitim proporcijama. Osim mjedi važne su i legure bakra s kositrom – bronce. Broncama se zbog raznih potreba mogu dodavati i drugi elementi: aluminij, silicij, olovo, fosfor, itd. ^[7]

2.2.1. Bakar(II)-sulfat pentahidrat

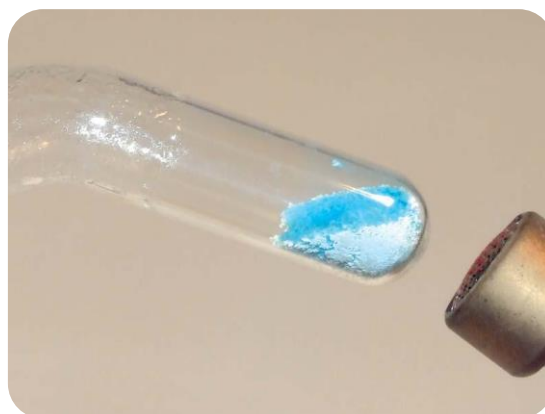
Bakar(II)-sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, vjerojatno je najvažnija i najbolje poznata sol bakra(II). Industrijski se dobiva otapanjem bakra u razrijeđenoj sulfatnoj kiselini u prisutnosti zraka. Iz vodene otopine kristalizira u velikim modrim kristalima pentahidrata koji su poznati pod trgovačkim imenom modra galica. (slika 2.4.a) U pentahidratu je svaki Cu^{2+} ion okružen sa šest ponešto nepravilno smještenih atoma kisika. Četiri atoma kisika pripadaju četirima molekulama vode, a dva atoma kisika pripadaju susjednim sulfatnim skupinama. Peta molekula vode nije izravno vezana s Cu^{2+} ionom, nego s atomima kisika pomoću vodikove veze.

Zagrijavanjem pentahidrata dobivamo dehidracijom bezvodan bijeli sulfat (slika 2.4.b), koji opet pomodri ako se navlaži vodom.

Velika upotreba bakar(II)-sulfata pentahidrata osniva se na činjenici da je Cu^{2+} ion otrovan za niže organizme. Zbog toga se ta sol upotrebljava u vinogradarstvu kao insekticid i fungicid. ^[7]



a)



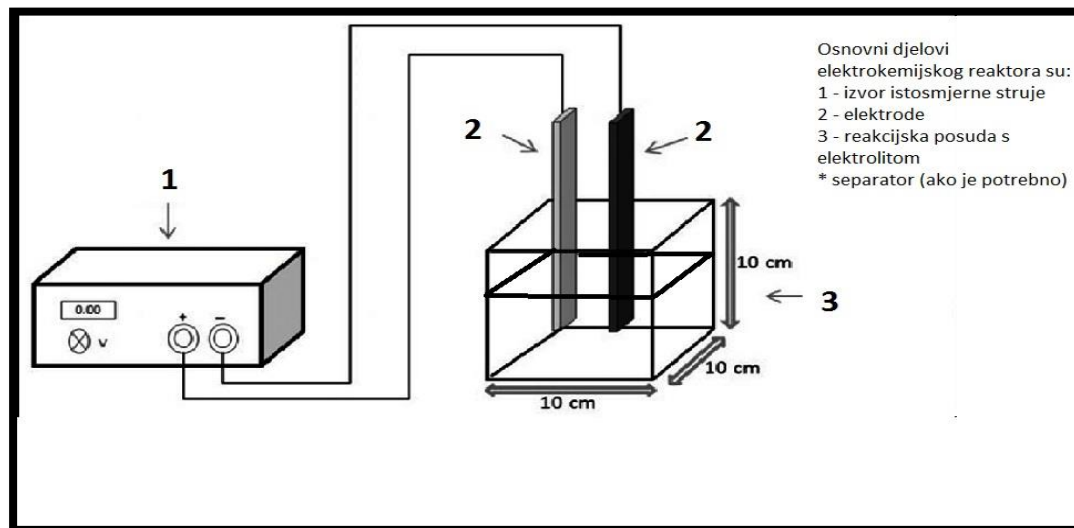
b)

Slika 2.4. a) modra galica, b) dehidracija $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^{[8][9]}

2.2. ELEKTROKEMIJSKI REAKTORI

Tipičan elektrokemijski reaktor je prikazan na slici 2.5. Sastoji se od dvije elektrode uronjene u otopinu koja ima dovoljnu ionsku električnu provodnost i koju nazivamo elektrolitom. Elektrode su najčešće preko metalnih vodiča spojene na izvor istosmjerne struje koji se nalazi van reaktora. Kada se elektrokemijskom reaktoru pomoću izvora struje nametne dovoljno veliki istosmjerni napon, na elektrodama počinju elektrokemijske reakcije, a kroz strujni krug počinje teći istosmjerna struja, što predstavlja proces koji nazivamo elektrolizom.^[3]

Tipovi elektrokemijskih reaktora koji se primjenjuju u industrijskoj praksi vrlo su različiti s obzirom na različite zahtjeve za provedbu elektrokemijske reakcije. Širok raspon temperatura (20°-1000°C), različitost fluida od tekućih do plinovitih, različitost reaktanata i produkata, različitost elektrolita počevši od vodenih otopina preko organskih otapala do talina soli, glavni su uzroci da se u primjeni nalaze različiti tipovi, oblici i veličine elektrokemijskih reaktora.^[10]



Slika 2.5. Prikaz osnovnih dijelova elektrokemijskog reaktora ^[11]

2.3.1. Osnovni dijelovi elektrokemijskog reaktora

◆ Elektrode

Po definiciji, elektroda na kojoj se odvija oksidacija naziva se anodom, a elektroda na kojoj se odvija redukcija naziva katodom. Anoda i katoda moraju biti vodiči električne struje i to vodiči sa što većom električnom vodljivošću. U tom pogledu najbolje su elektrode od metala. Međutim zbog otapanja metala u nekim sredinama, ove elektrode nije moguće uvijek koristiti. U takvim slučajevima obično se koriste elektrode od ugljika ili grafita.

◆ Elektrolit

Elektrolit u koji su uronjene elektrode elektrokemijskog reaktora mora biti dobar vodič električne struje i to ionskog tipa. Elektrolit mora sadržavati slobodne ione koji se mogu kretati pod utjecajem električnog polja. Slobodni ioni mogu nastati na dva načina: a) otapanjem i disocijacijom pravih i potencijalnih elektrolita u pogodnom otapalu, b) zagrijavanjem i taljenjem čvrstih soli. Elektrolit u elektrokemijskom reaktoru treba imati dobru električnu vodljivost kako bi utrošak električne energije bio manji. U tom slučaju najbolji su kiseli i lužnati mediji. Neutralni vodeni mediji nemaju tako dobru vodljivost i koriste se samo u onim slučajevima gdje to priroda procesa zahtjeva.

◆ Reaktorska posuda

Reaktorska posuda ima ulogu rezervoara elektrolita i stoga mora imati odgovarajuću mehaničku čvrstoću i stabilnost. U cilju postizanja kemijske stabilnosti unutrašnja strana posude (obično od čelika), oblaže se materijalom otpornim na agresivno djelovanje elektrolita (gumom, plastikom), ili se cijela reaktorska posuda od čelika oblaže s unutrašnje strane vatrostalnim staklom ili grafitnim blokovima. U laboratorijskim uvjetima reaktorske posude su najčešće izrađene od vatrostalnog stakla ili plastike.

◆ Separator

Tijekom rada elektrokemijskog reaktora produkt reakcije na jednoj elektrodi može difuzijom ili na drugi način dospjeti do suprotne elektrode, na kojoj može reagirati proizvodeći pri tome neželjenu kemijsku vrstu. Da bi se to spriječilo, koristi se separator kojim se elektrolit u reaktoru dijeli na dva dijela: katolit (elektrolit u dijelu reaktora gdje se nalazi katoda) i anolit (elektrolit u dijelu reaktora gdje se nalazi anoda). Separator, međutim, nije obavezni sastavni dio svakog elektrokemijskog reaktora. On se koristi samo u slučajevima kada je potrebno spriječiti miješanje produkata reakcija na anodi i katodi. Zavisno na koji se način sprječava miješanje anolita i katolita, separatori se dijele na dijafragme i membrane. ^[3]

2.3.2. Odabir elektrodnog materijala

Elektrokemijske reakcije se razlikuju od kemijskih po tome što se elektrokemijska reakcija odvija na međufazi elektroda/elektrolit dok se kemijske reakcije odvijaju u masi otopine. Stoga će kod elektrokemijskih reakcija materijal koji se koristi za izradu elektroda imati značajnu ulogu u samom procesu.

Idealni materijal za izradu elektroda trebao bi imati sljedeće osobine:

- potpunu stabilnost u otopini elektrolita
- mali prenapon za osnovnu reakciju, a veliki prenapon za sporedne reakcije, što drugim riječima znači dobra katalitička svojstva i dobru selektivnost,
- dug radni vijek,
- dobru električnu vodljivost,
- dobru mehaničku otpornost i mogućnost oblikovanja,
- nisku cijenu, i
- raspoloživost na tržištu.

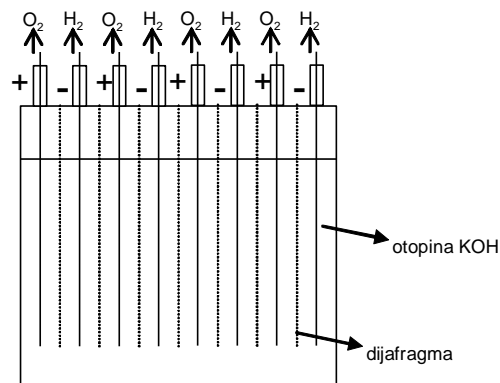
Ovih sedam osobina materijala za izradu elektroda istovremeno predstavljaju kriterije za njegov izbor. Praktično da nema materijala koji posjeduje sve ove osobine. Stoga, da bi se ispunili svi zahtjevi na najbolji način, odabire se kombinacija materijala i to tako što se inertni nosač prevlači aktivnom prevlakom. Kao nosači koriste se materijali otporni na koroziju. Za anode to je najčešće titan, dok se za katode koristi uglavnom čelik.

Za reakcije na anodi, prevlake su obično na bazi oksida. Tako na primjer, smjesa $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ koristi se kao elektrokatalitička prevlaka za izdvajanje klora. Ova prevlaka nanosena na titanski nosač poznata je kao DSA (dimenzijski stabilna anoda). Za reakciju izdvajanja vodika na katodi ispitivan je veliki broj različitih prevlaka među kojima su se kao najbolje pokazale prevlake na bazi smjese Ni-Co-Mo. ^[3]

2.3.3. Vrste elektrokemijskih reaktora

❖ ŠARŽNI REAKTOR

Kao najbolji primjer kod šaržnog reaktora može se navesti baterija. Elektrode, elektrolit i elektroaktivna vrsta nalaze se u reaktoru tijekom reakcije, a do prekida dolazi tijekom ponovnog punjenja reaktora. U većini šaržnih reaktora osim kod proizvodnje aluminija elektrode su u vertikalnom položaju te su napravljene od tankih ploča ili mreže. U reaktoru se najčešće nalazi više elektroda koje su paralelno gusto složene uzduž cijelog reaktora. (slika 2.6.) Prostor među elektrodama je malen da se poveća prostorno vremensko iskorištenje. Mali razmak među elektrodama se postiže umetanjem separatora između elektroda koji sprječava kratki spoj, a ujedno sprječava miješanje plinova koji se razvijaju na elektrodama. Separator ne izolira prostor u potpunosti već omogućava kretanje tekućine oko elektroda. Prednost ovog reaktora je jednostavna izvedba te veliki broj materijala koji se mogu upotrijebiti. Nedostatak mu je malo prostorno vremensko iskorištenje u odnosu na reaktore s poroznim (3D) elektrodama. ^[10]



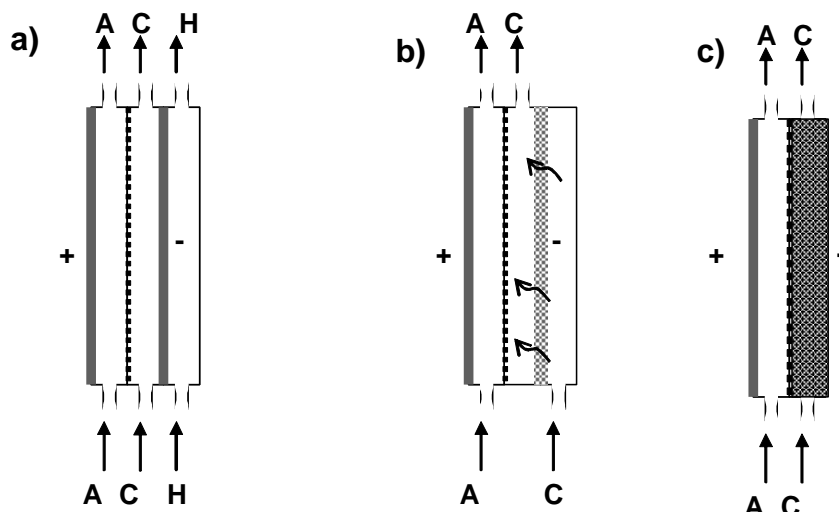
Slika 2.6. Šaržni reaktor za elektrolizu vode

❖ PROTOČNI REAKTOR S PARALELNIM ELEKTRODAMA

Kod ovog reaktora elektrode mogu biti vertikalne ili horizontalne. U ovom tipu reaktora udaljenost anode i katode je nekoliko centimetara. U protočni reaktor s paralelnim elektrodama spada i protočni reaktor tipa filter preše. (slika 2.7.). Ovakvi reaktori imaju u jednoj jedinici povezano i do stotinu ćelija s ciljem postizanja što veće površine. Kod ovih reaktora udaljenost među elektrodama je 0,5-5 cm, a brzine strujanja su velike. Da bi se postigao što turbulentniji tok koriste se promotori turbulencije.

2. OPĆI DIO

Prednosti ovakvih reaktora: jednostavna konstrukcija; spajaju se okviri i elektrode, a njihov broj može varirati; veliki broj elektrodnih materijala i separatora koji se mogu koristiti; jednolika raspodjela potencijala; mogućnost poboljšanja prijenosa mase uz pomoć promotora turbulencije ili mijenjanja brzine protoka; jednostavan "scale up" korištenjem veće površine elektroda (slika 2.7. c)) ili korištenjem većeg broja reaktora unutar jedinice. ^[10]



Slika 2.7. Različite modifikacije reaktora s paralelnim pločama. a) treći dio u reaktoru služi kao izmjenjivač topline b) ugrađena je trodimenzijska elektroda sa strujanjem elektrolita preko elektrode ("flow through" elektroda) c) ugrađena je trodimenzijska elektroda sa strujanjem kroz elektrodu („flow by“ elektroda)

❖ REAKTOR S POROZNIM ELEKTRODAMA (3D ELEKTRODE)

Kod ovih elektroda (slika 2.7. c) u usporedbi s dvodimenzionalnim elektrodama postiže se znatno veća elektroaktivna površina po jedinici volumena (A_s / m^{-1}), veliki koeficijent prijenosa mase ($k_m / m s^{-1}$) i prostorno vremensko iskorištenje ($S_{PV} / g m^3 s^{-1}$).

Prednosti ovog tipa reaktora su:

- Kompaktan reaktor
- Velika konverzija po prolazu
- Mogućnost da se održi normalna brzina proizvodnje i razumne struje kod otopina s niskom koncentracijom elektroaktivne vrste ^[10]

2.3.4. Komercijalni reaktori koji se koriste kod pročišćavanja otpadnih voda

❖ ECO REAKTOR

Elektrokemijski reaktor poznat pod komercijalnim nazivom ECOreaktor, sastoji se od rotirajuće cilindrične katode koja je obavijena anionskom ionskoizmjenjivačkom membranom i koncentrične anode. Elektroliza se vodi u uvjetima za taloženje metala u vidu praha (gustoća struje neznatno veća od granične difuzijske gustoće struje), koji se skuplja izvan elektrokemijskog reaktora. Ako je potrebno, površina katode se struže nožem da bi se olakšalo sakupljanje praha.

Da bi se ioni metala potpuno uklonili iz otopine, potrebno je više ovakvih reaktora vezati u kaskadu. Postrojenja sa ECO reaktorom se najčešće upotrebljavaju za uklanjanje bakrovih iona iz otpadnih voda, ali je moguće ukloniti i ione drugih metala.

❖ CHEMELAC REAKTOR

U reaktoru pod komercijalnim Chemelac reaktor turbulentno kretanje elektrolita osigurava interne čestice (npr. staklene perle), koje se nalaze u elektrolitu. Katode i anode su postavljene naizmjenično na malom međusobnom razmaku, a izrađene su u vidu gaze ili proširene metalne ploče. Elektrolit koji se pročišćava, pumpa se kroz reaktor odozdo prema gore i zahvaljujući tome sloj internih čestica postaje djelomično fluidiziran.

Chemelac reaktor nije pogodan za obradu otopina s jako niskom koncentracijom iona metala (manje od 50 ppm). U njima se zato obično pročišćava voda iz prve kade za ispiranje u liniji za galvanizaciju.

❖ AKZO REAKTOR

Elektrokemijski reaktor s fluidnom katodom istovremeno osigurava veliku površinu elektrode po jedinici zapremine reaktora i turbulentno kretanje elektrolita. Problem kod ovakvih reaktora je što metalne čestice katode imaju težnju aglomeraciji, naročito ukoliko u sloju postoje mirujuće zone. Unutar fluidne katode smješten je veći broj anoda da bi raspodjela potencijala katode bila što manje neravnomjerna. Svaka anoda je smještena unutar cilindrične dijafragme, tako da se anolit i katolit mogu nezavisno kontrolirati, a mogu biti i

2. OPĆI DIO

različitog sastava. Broj anoda ovisi o promjeru reaktora. U reaktoru promjera 0,35 m smješteno je obično 7 anoda.

Reaktori s fluidnom katodom koriste se najčešće za:

- uklanjanje bakra iz otpadnih voda iz postupka kloriranja ugljikovodika; ove vode osim bakra sadrže čvrste čestice i ugljikovodike u kiseloj kloridnoj otopini; koncentracija bakra smanjuje se od 100 ppm na 1 ppm s iskoristivosti struje 70 %,
- izdvajanje žive iz otpadnih voda iz klor-alkalne elektrolize; koncentracija žive smanjuje se od 5 ppm do oko 0,06 ppm,
- izdvajanje bakra i kadmija iz elektrolita za cinčanje; korištenjem kaskade ovakvih reaktora koncentracija bakra može se smanjiti na 0,1 ppm s iskoristivosti struje 40%.

[3]

2.4. ELEKTROKATALIZA I REAKCIJA RAZVIJANJA KISIKA

Kataliza je porast brzine reakcije uzrokovan katalizatorom, tj. specijom koja se ne troši u ukupnoj reakciji. Svrha je katalizatora omogućavanje reakcijskog puta s niskom energijom aktivacije za pretvorbu reaktanata u produkte. U elektrokatalizi katalizator je najčešće sama elektroda, a povećanje brzine očituje se: (a) povećanjem gustoće struje pri nepromjenjivom potencijalu ili (b) padom prenapona za vrijeme elektrolize pri nepromjenjivoj gustoći struje.

Elektrokemijske reakcije se s obzirom na prirodu samog elektrokemijskog procesa mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine:

- a) reakcije s jednostavnim prijenosom elektrona i
- b) elektrokatalitičke reakcije.

U reakcijama jednostavnog prijenosa elektrona elektroda sudjeluje samo kao prijenosnik elektrona (davalac ili primalac) bez nekih drugih specifičnih reakcija. Te se reakcije odvijaju u vanjskom Helmholtzovom sloju bez čvrćih veza između elektrode i elektroaktivnih vrsta.

U elektrokatalitičkim reakcijama brzina je proporcionalna gustoći struje izmjene, a veličina struje izmjene eksponencijalno ovisi o apsolutnoj vrijednosti reverzibilnog

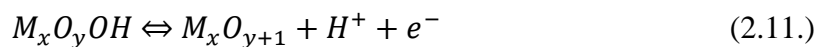
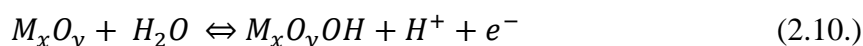
2. OPĆI DIO

potencijala ϕ i prenapona η . Prenapon se može povećavati u pozitivnom ili negativnom smjeru od reverzibilnog potencijala do granice koju priroda elektrolita dopušta. Teško je teorijski predvidjeti koji će elektrodni materijal biti učinkovitiji za određenu vrstu elektrokemijske reakcije. Stoga se oni eksperimentalno ispituju, a najčešće se to izvodi snimanjem karakteristika struja-potencijal i njihovom analizom.

Cilj elektrokatalize je dizajnirati elektrodnu površinu radi dobivanja visoke gustoće struje (tj. velike brzine reakcije) blizu ravnotežnog potencijala odnosno na niskom prenaponu.

[12]

Jedna od reakcija kod koje se posebna pažnja posvećuje odabiru elektrodnog materijala je reakcija razvijanja kisika. Elektrokemijske reakcije kisika pokazuju daleko veće prenapone nego katodno razvijanje vodika ili anodna oksidacija vodika, čak i uz najbolje katalizatore (Ag, Pt, RuO₂, Co₃O₄) 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 H₂O₂. Prema opće prihvaćenom modelu, anodno razvijanje kisika katalizirano je elektrokemijskom oksidacijom više valentnih metalnih atoma na površini oksidom prekrivene elektrode u smjeru područja s jače oksidiranim metalnim oksidom. U navedenoj reakciji dolazi do oslobađanja molekula kisika prema Krasilch'shikovom mehanizmu:



Anodna reakcija razvijanja kisika je nepovoljna s energetskeg stajališta jer zahtjeva veliku potrošnju energije zbog visokog potencijala razlaganje vode i visokog prenapona razvijanja. Uz to uslijed formiranja mjehurića kisika smanjuje se provodnost elektrolita što dovodi do porasta napona u procesu. Veći napon ćelije znači i veću potrošnju energije što sam proces čini energetski nepovoljnim. [13]

2.5. PRIJENOS MASE U ELEKTROKEMIJSKOM PROTOČNOM REAKTORU

Doprema reaktanata i odvođenje produkata s elektrodne površine nužno je za kontinuiranu elektrokemijsku reakciju. Općenito, prijenos mase može se odvijati preko tri mehanizma:

1) DIFUZIJA

Difuzija je gibanje specija zbog postojanja koncentracijskog gradijenta. Stoga je difuzija fizikalni proces koji uzrokuje prijenos specija iz koncentrirane otopine u razrjeđenju, sve dok se koncentracije ne izjednače. Difuzija je neminovno integralni dio elektrodne reakcije. Prijenos elektrona na površini elektrode dovodi do, na primjer, pretvorbe O u R i stoga, kada se reakcija odvija znatnom brzinom, koncentracija O na površini bit će manja nego u masi otopine. Obratno, koncentracija R na površini bit će veća nego u masi otopine.

2) KONVEKCIJA

Konvekcija je gibanje specija uzrokovano vanjskim mehaničkim silama. Do konvekcije može doći zbog slučajnih vibracija ili uvođenja plina u elektrolitnu otopinu. Takvi oblici konvekcije međutim nisu reproducibilni niti se mogu opisati jednadžbama (što je osnovni dio kvantitativnog opisa svake elektrodne reakcije). Stoga se konvekcija najčešće postiže protokom otopine, konstantne brzine, pored elektrodne površine ili rotiranjem elektrode u elektrolitu. Elektrokemičar mora također biti svjestan prirodne konvekcije u nemiješanoj otopini, kada kemijska promjena na elektrodnoj površini uzrokuje vrlo malu promjenu gustoće (i/ili temperature) sloja uz elektrodu, što nadalje uzrokuje kretanje tekućine u reaktoru.

3) MIGRACIJA

Migracija je gibanje nabijenih specija uzrokovano gradijentom potencijala, tj. električnim poljem. U svim elektrokemijskim ćelijama (reaktorima), struja teče između dvije elektrode zbog narinutog napona i stvaranja električnog polja. Zato će migracija također biti integralni dio promatranog sustava u elektrokemijskim ćelijama te ujedno i mehanizma kojim se održava ravnoteža naboja u elektrolitu. S druge strane, do migracije dolazi zbog isključivo elektrostatskih sila i zato nije važna za prijenos svih specija u sustavu. Štoviše, uobičajeno je dodati inertni elektrolit u otopinu elektroaktivnih specija i to koncentraciji

2. OPĆI DIO

koja je veća u odnosu na koncentraciju elektroaktivnih specija.

Jedna od funkcija inertnog elektrolita je i smanjivanje udjela migracije u prijenosu elektroaktivnih specija. Reaktant i/ili produkt elektrodne reakcije mogu biti nabijene specije, ali ako su okruženi viškom iona osnovnog elektrolita odabranog tako da ne dođe do elektronskog prijelaza unutar područja potencijala gdje se odvija polarizacija elektrode. U navedenom slučaju će upravo ioni inertnog odnosno osnovnog elektrolita sudjelovati u prijenosu struje migracijom.

Za razliku od industrijskih reaktora, koji se koriste velikim rasponom različitih načina prijenosa mase u nemiješanim elektrolitima; uvođenjem plina, vibrirajućim elektrodama i pumpanjem elektrolita, ponekad doprinosom migracije. Cilj industrijskog reaktora je samo postizanje zadovoljavajuće brzine prijenosa mase uz minimalni trošak, dok se laboratorijski eksperimenti najčešće provode samo u uvjetima u kojima se prijenos mase može opisati rješivim matematičkim jednadžbama. Kod proučavanja prijenosa mase u laboratorijskim uvjetima postoje dva načina izvedbe eksperimenta.

1. Eksperimenti se mogu provoditi u nemiješanim otopinama koji sadrže velik višak osnovnog elektrolita. Po mogućnosti, elektrokemijska ćelija je termostatirana. Difuzija je osnovni oblik prijenosa mase, a nakon otprilike desetak sekundi uz difuziju se javlja i prirodna konvekcija.
2. Eksperimenti se mogu provoditi s jasno definiranim režimom konvekcije. Rotirajuća disk elektroda upotrebljavat će se kao glavni primjer takvih sustava. Difuzija će se i dalje odvijati u sloju uz elektrodu, ali će se migracija izbjeći dodavanjem osnovnog elektrolita. ^[12]

Kao što je gore opisano da se prijenos tvari u elektrokemijskom reaktoru odvija različitim mehanizmima (difuzija, migracija, konvekcija) što se može opisati jednadžbom za fluksom tvari:

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,mig} + J_{i,kon} \quad (2.13.)$$

Prijenos mase u elektrokemijskom reaktoru može se opisati i korelacijskom jednadžbom :

$$Sh = a Re^b * Sc^{1/3} \quad (2.14.)$$

2. OPĆI DIO

gdje su a i b konstante, Sherwood (Sh), Reynolds (Re) i Schmidt (Sc) bezdimenzijske veličine definirane kao:

$$Sh = \frac{km*L}{D} \quad (2.15.)$$

$$Re = \frac{\rho*v*L}{\mu} \quad (2.16.)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho*D} \quad (2.17.)$$

gdje je k_m koeficijent prijenosa mase ($m\ s^{-1}$), L linearna dimenzija reaktora (m), ρ gustoća elektrolita ($kg\ m^{-3}$), μ viskozitet ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$), D difuzijski koeficijent ($m^2\ s^{-1}$), v brzina elektrolita ($m\ s^{-1}$).^[14]

2.6. ANALIZA BILANCE NAPONA – POTROŠNJA ENERGIJE

S obzirom da je specifični utrošak električne energije direktno proporcionalan naponu na reaktoru, potrebno je elektrolizu voditi u takvim uvjetima u kojima će napon na reaktoru biti što manji. Ravnotežni napon u elektrokemijskom reaktoru dobije se iz razlike ravnotežnih potencijala katode ($E_{r,k}$) i anode ($E_{r,a}$), a povezan je sa slobodnom energijom prema relaciji:

$$\Delta G = -nFE_r = -nF(E_{r,k} - E_{r,a}) \quad (2.18.)$$

Kod spontanijih reakcija (baterija, gorivni članak, korozija) ΔG je negativan pa je razlika potencijala pozitivna, dok je kod ostalih elektrokemijskih tehnologija (elektroliza) ΔG pozitivan pa je razlika potencijala negativna.

Dakle, termodinamika nam ukazuje da li je reakcija spontana te je moguće iskoristiti u članku kao izvor energije ili nije spontana pa treba članak priključiti na vanjski izvor energije da bi se reakcija odvijala. Međutim, termodinamika nam ne govori o brzini reakcije odnosno o strujama koje prolaze kroz strujni krug. Brzina kemijske pretvorbe će ovisiti o kinetici elektrodnih reakcija. Neke reakcije su izrazito brze što znači da se odvijaju u blizini

2. OPĆI DIO

ravnotežnog potencijala. Nasuprot tome, neke reakcije su izrazito spore što znači da je potreban određeni prenapon ($\eta = E_i - E_r$) da bi se dobila željena gustoća struje.

Prenapon se može javiti zbog prijenosa mase (difuzijski prenapon) ili prijelaza elektrona (aktivacijski prenapon) na međufazi metal/otopina. U mnogim procesima difuzijski prenapon je mali, a značajan je aktivacijski prenapon:

$$\eta = \frac{2,3 RT}{\alpha n F} (\log I - \log I_0) \quad (2.19.)$$

Glavni faktor o kojem će ovisiti prenapon je I_0 (struja izmijene) koja je ovisna o elektrolitu, pH, temperaturi, a posebno o elektrodnom materijalu. Odabirom odgovarajućeg elektrodnog materijala prenapon na elektrodi se može znatno smanjiti.

$$IR = \frac{j l}{\kappa} \quad (2.20.)$$

Kod procesa elektrolize stvarni napon bit će jednak razlici ravnotežnih potencijala koja je uvećana za iznos prenapona i padova napona uslijed omskog otpora u reaktoru. Omski otpor u sustavu javlja se kroz elektrolit, separator, na kontaktima za dovod struje, kroz vodič i zbog otpora kroz elektrodni materijal. Zbog prenapona i omskog otpora u sustavu kod elektrolize napon koji treba narinuti je veći od ravnotežne razlike potencijala i uložena snaga je također veća u odnosu na snagu koju bi trebalo uložiti kod reverzibilnih uvjeta.

Bilanca napona kroz reaktor za elektrolizu može se napisati kao:

$$|E_{er}| = |(E_{r,k} - E_{er,a})| + \eta_a + |\eta_k| + IR_{analit} + IR_{katolit} + IR_{membrana} + IR_{elektrode} \quad (2.21.)$$

Situacija u praksi je kompleksnija nego što je prikazano u bilanci napona. Tako prilikom elektrokemijske reakcije može doći do razvijanja plina što će predstavljati dodatan pad napona u sustavu. Na elektrodi se može istaložiti slabo vodljivi film (polimer ili oksid) ili se separator može onečistiti (organski film ili hidroksid) što također dovodi do pada napona u sustavu. Svaki član iz jednadžbe za bilancu napona može biti prostorno i vremenski ovisan. Stoga je mjereni napon u elektrolizeru prostorno uprosječen i vremenski ovisan. ^[10]

2.7. METODE ISPITIVANJA I KARAKTERIZACIJE

2.7.1. Ultraljubičasta – vidljiva spektroskopija (UV-VIS)

Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija (UV-VIS) se najviše koristi za detektiranje konjugiranih sustava koji imaju snažne apsorpcije, a važni su prijelazi koji uključuju p orbitale i njihove nepopunjene parove ($n =$ nevezujuće). UV-VIS spektroskopija istražuje elektronske prijelaze u molekuli koji ovise o vrsti veze. Molekula mora imati naizmjenični niz dvostrukih i jednostrukih veza, nazvanih istegnuti sustav, jer molekulske orbitale predstavljaju naizmjenične dvostruke i jednostruke veze. Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija (UV = 200-400 nm, VIS = 400-800 nm, slika 2.8.) odgovara pobuđivanju elektrona između energijskih nivoa koji odgovaraju molekulskim orbitalama sustava. ^[15] Isto tako ova metoda se često koristi za analizu kompleksnih spojeva.

UV/VIS je slična tehnika ispitivanja i karakterizacije spojeva kao i infracrvena spektroskopija (IR), ali za razliku od IR ona kao izvor zračenja koristi UV/VIS. UV/VIS svjetlost ima dovoljnu energiju da pobudi elektrone u popunjenim višim elektronskim nivoima. Kada cijeli niz valnih duljina prođe kroz uzorak, dobiva se apsorpcijski spektar. Svaka karakteristična apsorpcija odgovara određenom elektronskom prijelazu. ^[16]

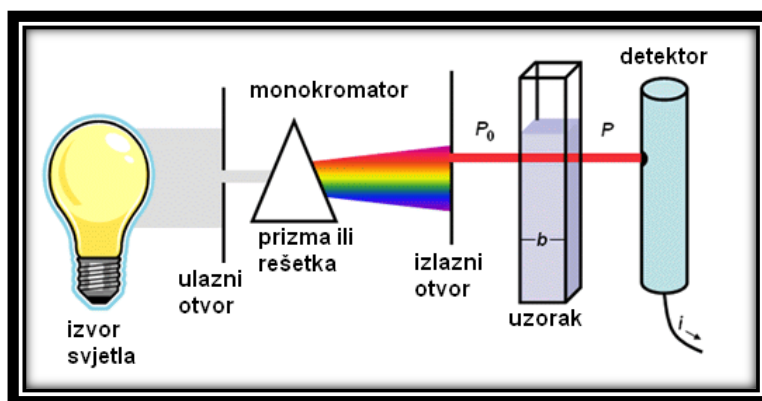


Slika 2.8. Vidljivi dio spektra u odnosu na infracrveno i ultraljubičasto zračenje ^[15]

2. OPĆI DIO

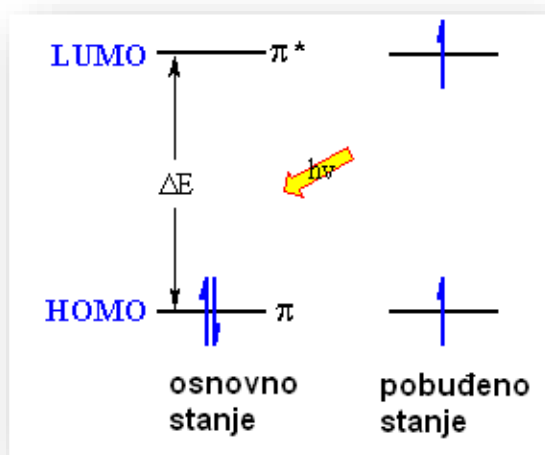
Različite molekule apsorbiraju zračenje različitih valnih duljina. Apsorpcijski spektar pokazuje broj apsorpcijskih vrpca odgovornih za strukturne skupine u molekuli. Jedinica u molekuli koja je odgovorna za apsorpciju zove se kromofor i to je najčešće C=C i C=O skupina.

Analiza spektra elektromagnetskog zračenja provodi se spektrofotometrom koji se sastoji od izvora zračenja, monokromatora i detektora (slika 2.9.). UV/Vis spektar nastaje bilježenjem ovisnosti intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao o valnoj duljini.



Slika 2.9. Shematski prikaz spektrofotometra ^[15]

Elektronska energija molekule mijenja se zbog apsorbirane energije u UV području, a rezultat su prijelazi elektrona, tj. pobuđivanje elektrona iz veznih u protuvezne orbitale (slika 2.10.).



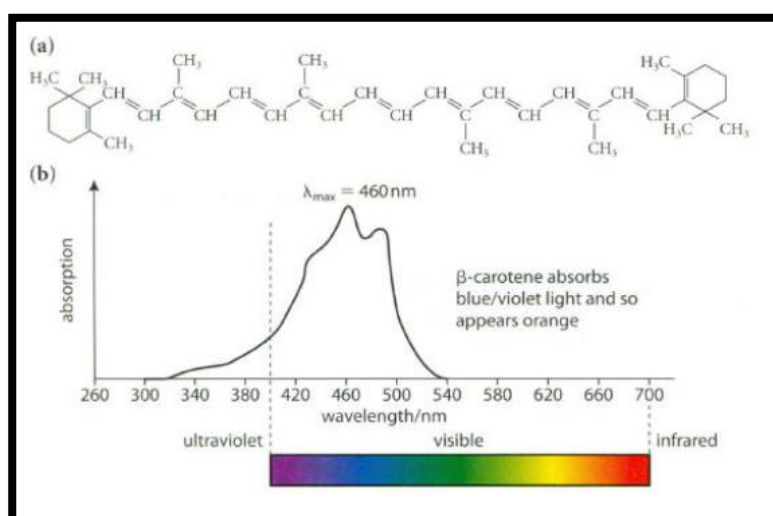
Slika 2.10. Pobuđivanje elektrona iz veznih u protuvezne orbitale ^[15]

2. OPĆI DIO

Apsorpcija elektromagnetskog (EM) zračenja pobuđuje elektron u LUMO i stvara pobuđeno stanje. UV-VIS apsorpcija pojavljuje se kao rezultat pobuđivanja elektrona u orbitalu više energije. Apsorbirana energija ovisi o razlici energija između osnovnog i pobuđenog stanja. Što je razlika u energiji manja, to je valna duljina apsorpcije veća.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\nu c \quad (2.22.)$$

ΔE predstavlja razliku energija između popunjene orbitale (osnovno stanje) i prazne orbitale (pobuđeno stanje), ν – frekvencija, λ – valna duljina, ν – valni broj. [15]



Slika 2.11. a) struktura β -karotena b) UV-VIS spektar β -karotena^[16]

2.7.2. Ciklička voltametrija

Voltametrija obuhvaća skupinu elektroanalitičkih metoda kod kojih se podaci o sustavu dobivaju iz mjerenja jakosti struje u ovisnosti o narinutom potencijalu pri uvjetima koji izazivaju polarizaciju neke indikatorske ili radne elektrode.

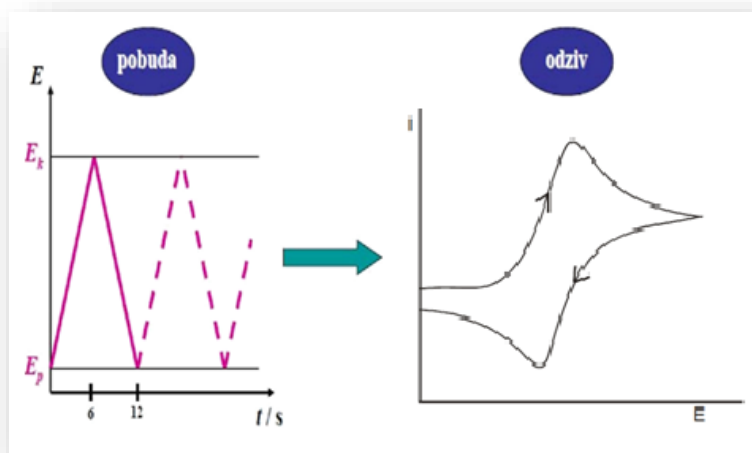
Voltametrija se razvila iz polarografije, kod koje se kao radna elektroda koristi kapajuća živina elektroda. Voltametrija se koristi za proučavanja procesa oksidacije i redukcije u različitim sredstvima, proučavaju se adsorpcijski procesi na površinama i mehanizmi prijenosa elektrona na površinama elektroda. Jedno vrijeme voltametrija je bila potisnuta zbog spektrometrijskih metoda, ali razvojem operacijskih pojačala sve veća uporaba za određivanje analita u farmaciji ili kao detektor kod kromatografskih metoda. Elektroda se u voltametriji polarizira kod promjenjivog potencijala koji se naziva pobudnim, te se prati strujni odziv na kojem se temelji ova metoda.

Voltametrija s linearnom promjenom je najstarija i najjednostavnija voltametrijska metoda kod koje se potencijal radne elektrode povećava ili smanjuje brzinom približno od 2 – 100 mV/s. Polarizacija se može provoditi u mirujućoj otopini ili uz hidrodinamičke uvijete gdje spadaju polarografija (voltametrija s kapajućom živinom elektrodom) i rotirajuća disk elektroda.

Voltametrijski sustav čini članak koji se sastoji od tri elektrode uronjene u otopinu analita u koju je dodani osnovni elektrolit. Jedna od triju elektroda je radna elektroda čiji se potencijal održava na određenoj poznatoj vrijednosti ili se potencijal mijenja linearno s vremenom. Radna elektroda je mala čime se pojačava njezina sklonost polarizaciji. Referentna elektroda tijekom mjerenja ima stalan potencijal. Treća elektroda je protuelektroda koja je često svitak platinske žice, platinski lim ili posuda sa živom i koja omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu do radne elektrode. ^[17]

2. OPĆI DIO

Ciklička voltametrija je metoda kod koje se potencijal izmjenjuje od početne do konačne vrijednosti i natrag (slika 2.12.). Dobiveni odziv se naziva ciklički voltamogram.



Slika 2.12. Prikaz signala pobude i signala odziva u cikličkoj voltametriji

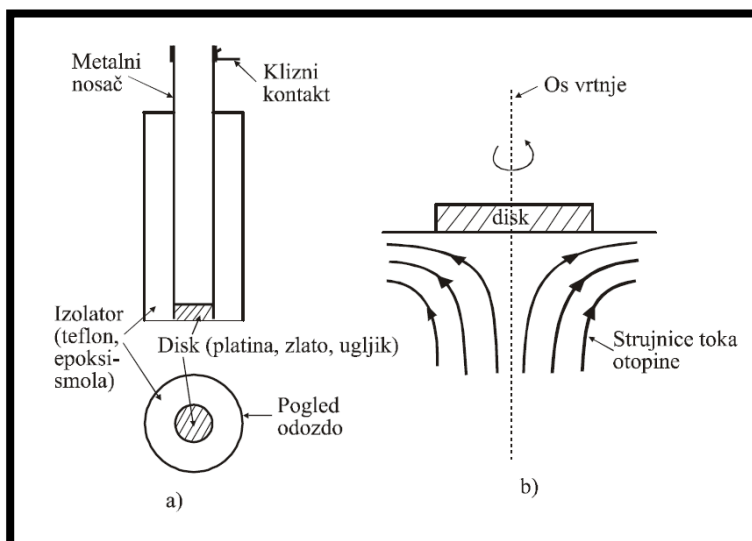
Na elektrodi se odvijaju različiti procesi koji se mogu razvrstati u tri skupine prema brzini prijenosa naboja:

- ❖ Reverzibilan proces – prijenos naboja je brži od difuzije, na površini elektrode se uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačinom, a struja ovisi o dopremi reaktanata do površine elektrode
- ❖ Ireverzibilan proces – prijenos naboja je sporiji od procesa difuzije pa struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku
- ❖ Kvazireverzibilan proces – kod malih brzina promjene potencijala proces se ponaša reverzibilno, a porastom brzine pokazuje odstupanje od reverzibilnog ponašanja

2.7.3. Rotirajuća disk elektroda

Rotirajuća disk elektroda (RDE) predstavlja jednu od vrlo popularnih metoda za laboratorijska istraživanja zbog dobro definirane i opisane hidrodinamike sustava. Za razliku od industrijskih reaktora kojima je cilj postizanje zadovoljavajuće brzine prijenosa tvari, laboratorijski eksperimenti se najčešće provode samo u uvjetima u kojima se prijenos tvari može opisati rješivim matematičkim jednadžbama.

Takav sustav je i rotirajuća disk elektroda s jasno definiranim režimom konvekcije. Rotirajuća disk elektroda (slika 2.13.) sastoji se od metalnog diska koji je izoliran inertnom epoksi smolom ili teflonom. Nosač diska povezan je preko fleksibilnog prijenosnika na elektromotor kojim se okreće rotirajuća disk elektroda. Električni kontakt ostvaruje se pomoću kliznog kontakta na gornjem kraju nosača diska.^[18]



Slika 2.13. Shema rotirajuće disk-elektrode s kliznim električnim kontaktom (a) i prikaz strujnica otopine uz rotirajući disk (b).^[19]

Prijenos tvari na rotirajuću disk elektrodu odvija se konvekcijom i difuzijom. Uz samu površinu elektrode nalazi se tanki mirujući sloj elektrolita (Nernstov difuzijski sloj) kroz koji se prijenos tvari odvija difuzijom dok se izvan tog mirujućeg sloja prijenos tvari odvija konvekcijom uzrokovanom rotiranjem elektrode.^[18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE I APARATURA

Kemikalije koje su korištene u eksperimentalnom dijelu rada prikazane su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis kemikalija i proizvođača

KEMIKALIJE	PROIZVOĐAČ
bakar(II)-sulfat pentahidrat, CuSO₄*5H₂O	Lach-Ner, Češka
natrijev hidroksid, NaOH	Kemika, Hrvatska
sumporna kiselina, H₂SO₄	Kemika, Hrvatska
natrijev-hidrogen fosfat, Na₂HPO₄	Merck Group, Njemačka
kalijev-dihidrogen fosfat, KH₂PO₄	Kemika, Hrvatska
natrijev klorid, NaCl	Kemika, Hrvatska
1,10-fenantrolinij-klorid- monohidrat, C₁₂H₉ClN₂*H₂O	Kemika, Hrvatska

Osnovni dijelovi aparature za elektrokemijsku redukciju bakra:

- A) Elektrokemijski protočni reaktor
- B) Ispravljač
- C) Ampermetar
- D) Voltmetar
- E) Pumpa
- F) Elektrode

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1.1. Elektrokemijski protočni reaktor

Korišteni reaktor (slika 3.1.) ima oblik kvadra čije su stranice napravljene od pleksiglasa. Na kraćim stranicama okvira nalazi se kružni otvor iz kojega izlaze cijevi za dovod odnosno odvod otopine. Korištene elektrode stavljaju se na otvor reaktora na način da su preklopljene pločama pleksiglasa i zategnute vijcima. Da bi se spriječilo istjecanje elektrolita između elektroda i pleksiglasa smještena su gumena brtvila i sloj parafilma.



Slika 3.1. Prikaz elektrokemijskog reaktora

3.1.2. Pumpa

Kako bi se osigurale različite brzine strujanja elektrolita zaslužna je pumpa s podesivom brzinom protoka elektrolita, model Cole Parmer Masterflex 77200-62 (slika 3.2.)



Slika 3.2. Pumpa s podesivom brzinom protoka

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1.3. Modelna otopina

Otopina koja je korištena kao modelna otopina otpadne vode je otopina bakar(II) sulfata u 0,5 mol dm⁻³ sulfatne kiseline.

CuSO₄ (5 g) se otopi u 0,5 dm⁻³ otopine 0,5 mol dm⁻³ sulfatne kiseline. Molna koncentracija CuSO₄ iznosi 0,04 mol dm⁻³. (slika 3.3.)



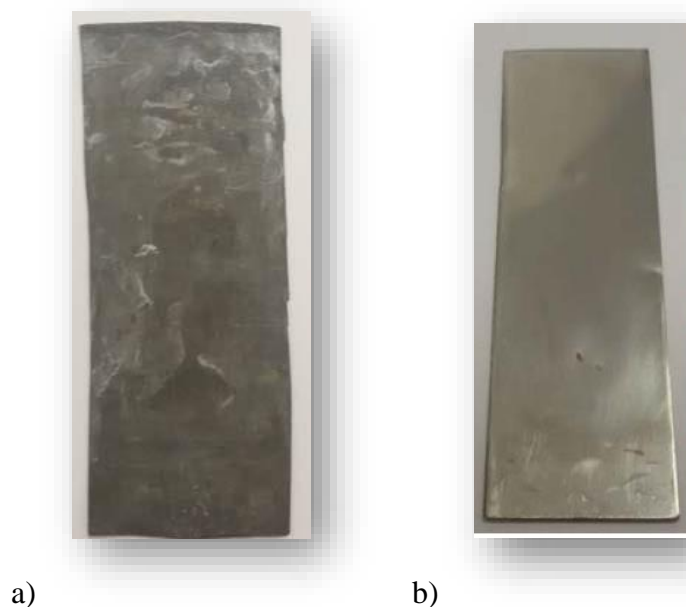
Slika 3.3. Modelna otopina bakar(II) sulfata

3.2. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA BAKRA

Nakon sastavljanja elektrokemijskog reaktora i elektroda, krajevi cijevi za dovod i odvod otopine uranjaju se zajedno u posudu u kojoj se nalazi 200 ml modelne otopine. Tako sastavljeni reaktor spaja se na pumpu s podesivom brzinom protoka elektrolita (slika 3.2.). Elektrode se spajaju na ispravljač koji je služio kao izvor istosmjernog napona, a u strujnom krugu su se nalazili voltmetar i ampermetar pa je na navedeni način sastavljen strujni krug. Ampermetar je služio za mjerenje struje, a voltmetar za održavanje stalnog napona pri kojem je proveden eksperiment.

Elektrode koje su korištene u ovom radu su olovna i čelična elektroda i prikazane su na slici 3.4.

3. EKSPERIMENTALNI DIO



Slika 3.4. Prikaz a) olovne i b) čelične elektrode

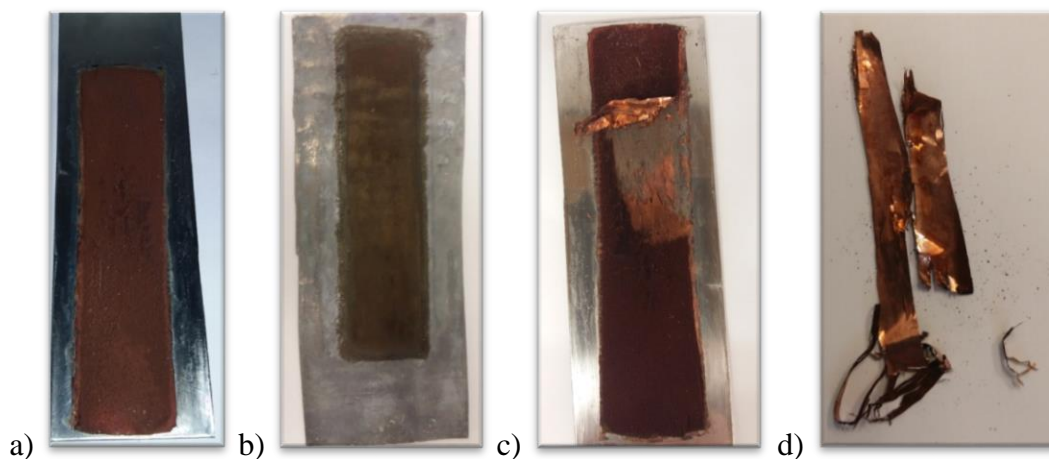
Mjerenja su provedena pri konstantnom naponu koji je iznosio 2,5 V, te pri različitim brzinama strujanja elektrolita prikazanih u tablici 3.2. Vrijeme mjerenja iznosilo je 2 sata, prilikom čega se održavao napon konstantnim, svakih 10 minuta očitavala se i zapisivala struja, te svakih 20 minuta skupljala frakcija od 1 ml modelne otopine, koje su naknadno podvrgnute metodi ispitivanja UV/VIS spektrometrijom.

Tablica 3.2. Prikaz brzina strujanja elektrolita

OZNAKA BRZINE PUMPE	$v / ml s^{-1}$
2	3,89
3	6,13
4	8,07
5	10,46
6	13,06
7	15,80

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Na kraju mjerenja reaktor se isprazni, elektrode se odvoje, te reaktor dobro ispere vodovodnom i destiliranom vodom. Elektrode se isperu destiliranom vodom. Izgled čelične elektrode nakon redukcije bakra, te olovne elektrode nakon polarizacije kod pozitivnih potencijala, oksidacije prikazano je na slici 3.5. Čelična elektroda stavlja se u vakuum sušionik kako bi se uklonili mogući zaostaci vode. Nakon sušenja bakar dobiven na elektrodi skida se špatulom i važe (slika 3.5. c) i d)). Elektroda se potom polira, ispire u destiliranoj vodi i odmašćuje alkoholom.



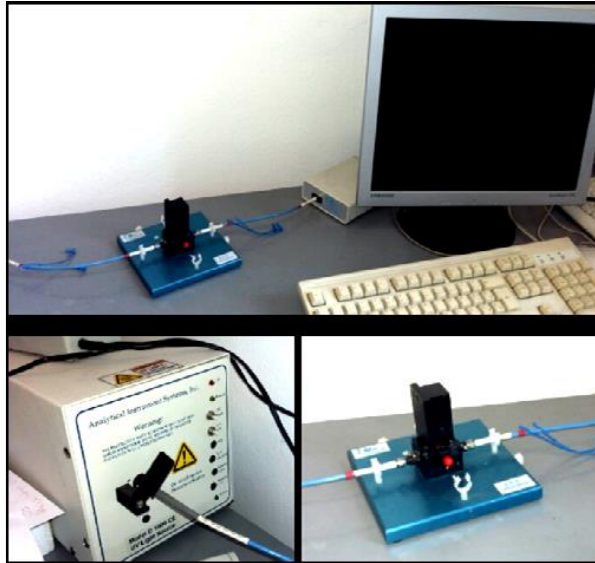
Slika 3.5. Prikaz a) čelične elektrode nakon redukcije i b) olovne elektrode nakon polarizacije c) elektroda s koje je djelomično uklonjen bakar, d) izgled reduciranog bakra koji je odvojen od površine elektrode

3.3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKRA UV/VIS SPEKTROMETRIJOM

Apsorbancija je mjerena na uređaju Ocean Optics 200 s izvorom zračenja Model D1000 CEAnalytical Instrument Systems Inc (slika 3.6.)

Pomoću UV/VIS spektrofotometrije određene su koncentracije skupljanih frakcija tokom redukcije bakra iz modelne otopine bakar (II)-sulfata (slika 3.7.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO



Slika 3.6. UV/VIS spektrofotometar

Kako bi se odredile nepoznate koncentracije bakra u skupljenim uzorcima (prikupljenih svakih 20 min tokom mjerenja), potrebno je prvo izraditi baždarnu krivulju iz otopine točno poznate koncentracije bakra.

Korištenjem baždarne krivulje određene su koncentracije bakrovih iona u otopini za različita vremena elektrolize.



Slika 3.7. Priprema uzoraka za određivanje nepoznate koncentracije bakra metodom UV/VIS spektrometrije

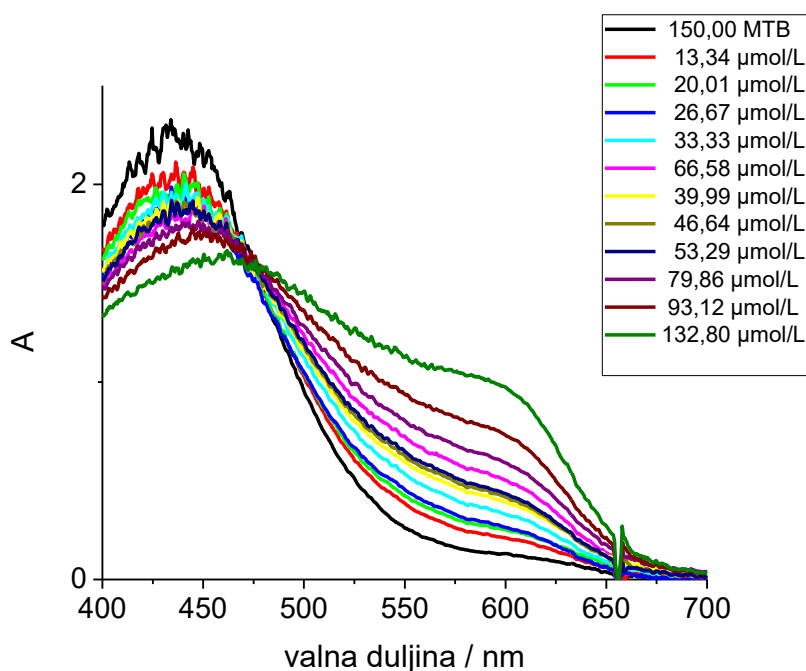
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.3.1. Baždarna krivulja otopine bakar(II) sulfata

Baždarna krivulja se dobiva na način da se prvo pripremi „otopina MTB“. Otopina MTB priprema se tako da se 1,10- fenantrolinij-klorid-monohidrat, $C_{12}H_9ClN_2 \cdot H_2O$ otopi u puferu Na_2HPO_4/KH_2PO_4 . Pufer je dobiven otapanjem Na_2HPO_4 i KH_2PO_4 u omjeru 1:9. Tako dobivena otopina MTB ima koncentraciju $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

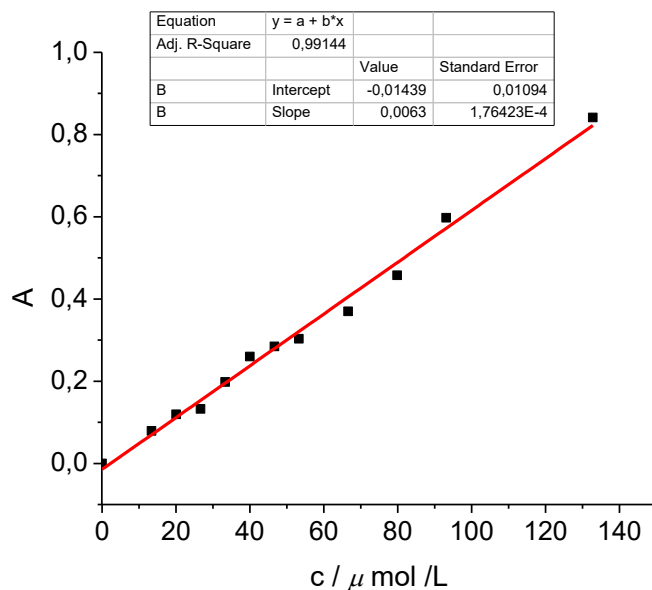
Otopini poznate koncentracije bakar(II)-sulfata dodaje se 1 mol dm^{-3} otopina NaOH u omjeru $CuSO_4:NaOH=2:1$. pH otopine poznate koncentracije mora biti oko 5,40, odnosno blago kiseo. Taj pH je potreban kako bi otopina MTB tvorila kompleks s ionima bakra.

Otopina MTB dodaje se otopini poznate koncentracije bakra iz razloga što hidratizirani ioni bakra daju jako slab odziv na UV/VIS spektrofotometru, a otopina MTB-a tvoreći kompleks s ionima bakra povećava intenzitet odziva i mijenja se područje valnih duljina kod kojih dolazi do apsorbcije. Baždarna krivulja je dobivena na način da je očitana apsorbcija kod 600,14 nm.



Slika 3.8. Apsorpcijski spektar za otopinu bakar(II)-sulfata+MTB pri raznim koncentracijama

3. EKSPERIMENTALNI DIO



Slika 3.9. Baždarni dijagram za otopinu bakar(II)-sulfata+MTB

3.4. ISPITIVANJE SVOJSTAVA ELEKTRODE METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE

Pomoću potenciostata i odgovarajućeg programa za cikličku voltametriju provodi se ispitivanje svojstava različitih elektroda u modelnoj otopini CuSO_4 (slika 3.10.a).

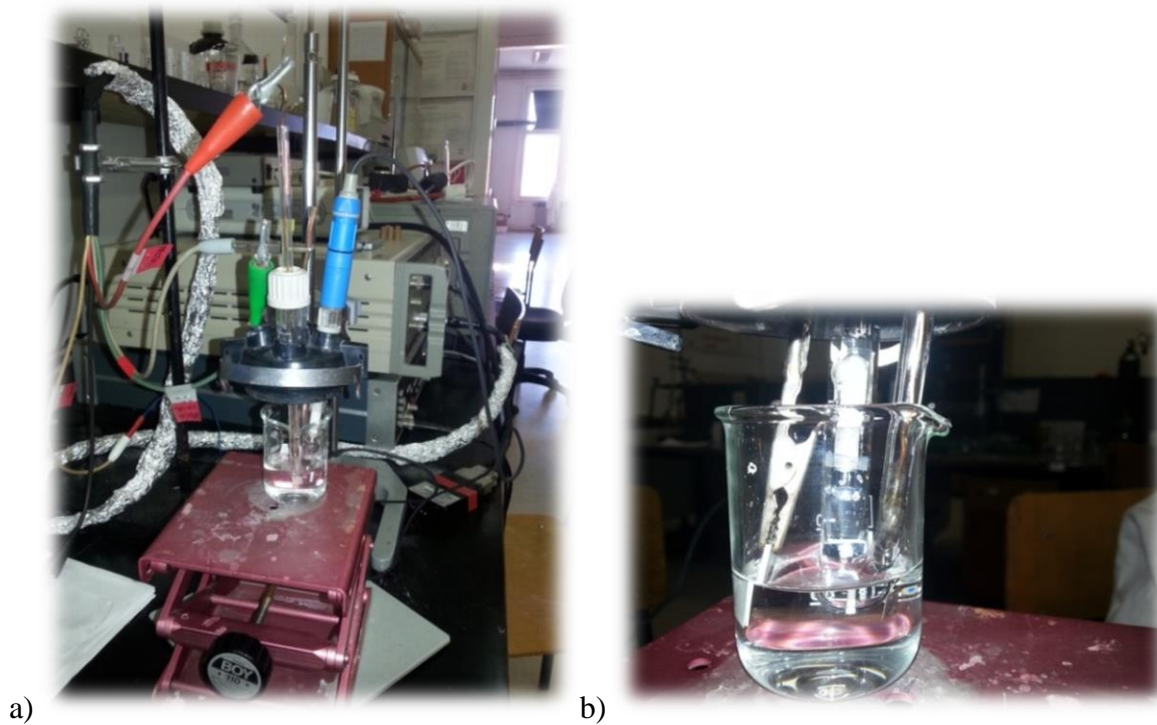
Osnovni dijelovi aparature su:

- potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija

Ciklička voltametrija se provodila pod uvjetima:

- početni potencijal: 0 V
- konačni potencijal: 2,2 V i -0,5 V
- brzina promjene potencijala: $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

3. EKSPERIMENTALNI DIO



Slika 3.10. Prikaz a) aparature za cikličku voltametriju i b) troelektrodnog sustava – radne, referentne i protuelektrode

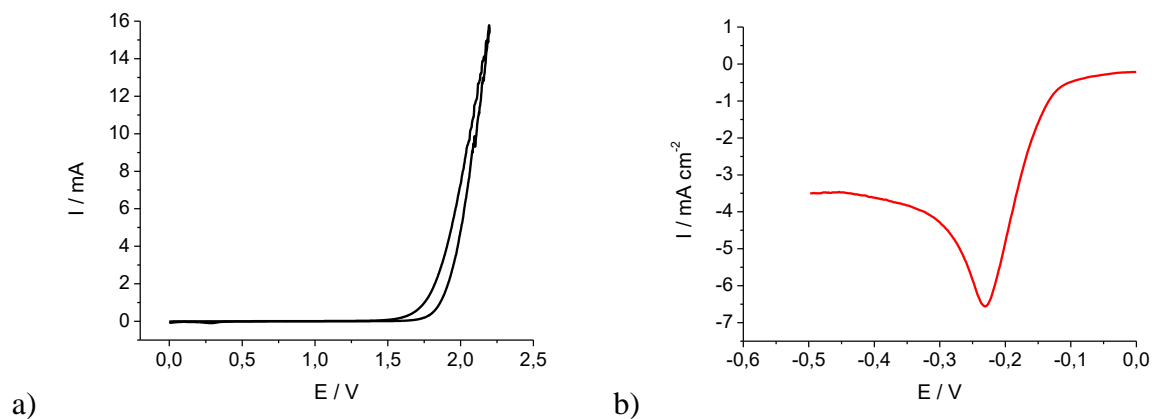
Sva mjerenja su provedena u troelektroдном sustavu (slika 3.10.b)) koji se sastojao od:

- ❖ protuelektroda:
 - Pt-lim površine, $A= 1 \text{ cm}^2$
- ❖ referentna elektroda:
 - zasićena kalomel elektroda (ZKE)
- ❖ radne elektrode:
 - čelična elektroda, $A= 1 \text{ cm}^2$
 - platina, $A= 0,07 \text{ cm}^2$
 - olovna elektroda, $A= 1 \text{ cm}^2$

4. REZULTATI

4.1. ISPITIVANJE SVOJSTAVA ELEKTRODA CIKLIČKOM VOLTAMETRIJOM

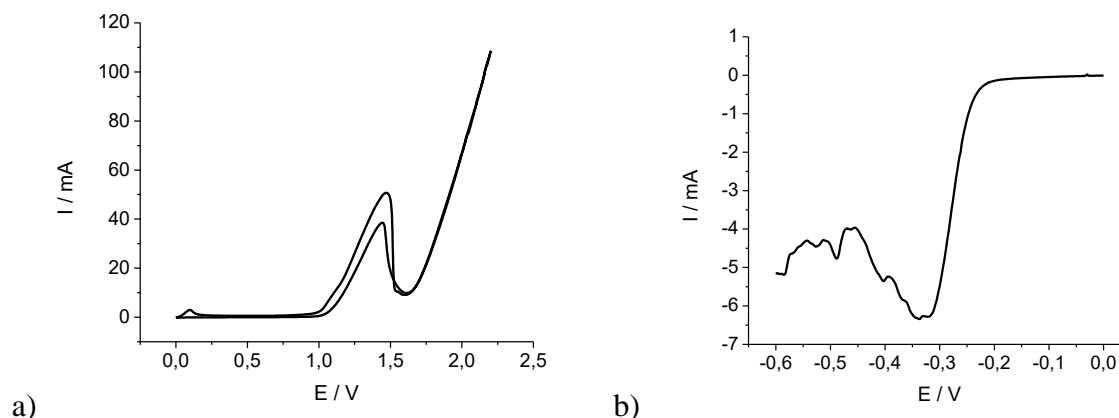
4.1.1. Platina



Slika 4.1. Ciklički voltamogrami za Pt-elektrodu zabilježeni u modelnoj otopini CuSO_4

Ispitivanje Pt-elektrode metodom cikličke voltametrije provedeno je u području potencijala od 0 V do 2,2 V, uz promjenu brzine potencijala od 20 mV/s (slika 4.1.a)). Tijekom anodne polarizacije dolazi do porasta struje iznad potencijala 1,70 V uslijed reakcije razvijanja kisika. Tijekom katodne polarizacije elektrode metodom cikličke voltametrije u granicama potencijala od 0 V do -0,5 V (slika 4.1.b)) dolazi do redukcije iona bakra, te se strujni maksimum formira kod potencijala od -0,25 V.

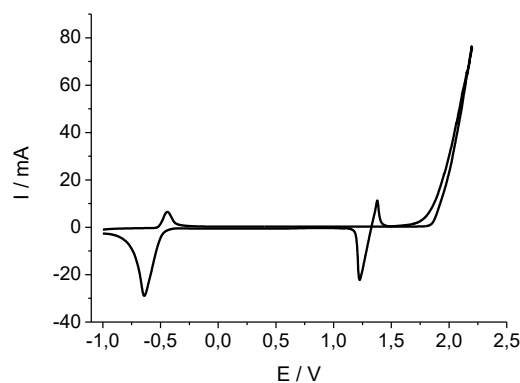
4.1.2. Čelik



Slika 4.2. Prikaz a) cikličkog voltamograma i b) linearnog voltamograma za čeličnu elektrodu zabilježen u modelnoj otopini CuSO_4

Ispitivanje elektrode metodom cikličke voltametrije provedeno je u području potencijala od 0 V do 2,2 V, uz brzinu promjene potencijala od 20 mV/s (slika 4.2.a). Tijekom anodne polarizacije dolazi do porasta struje iznad 1,6 V uslijed reakcije razvijanja kisika. Kod potencijala od 1,4 V formiran je strujni vrh koji odgovara transpasivnom otapanju čelika. Tijekom katodne polarizacije elektrode metodom linearne voltametrije u području potencijala od 0 V do -0,6 V (slika 4.2.b) dolazi do redukcije iona bakra. Proces redukcije započinje kod potencijala negativnijih od -0,2 V, te dolazi do formiranja strujnog vrha kod potencijala -0,35 V.

4.1.3. Olovo

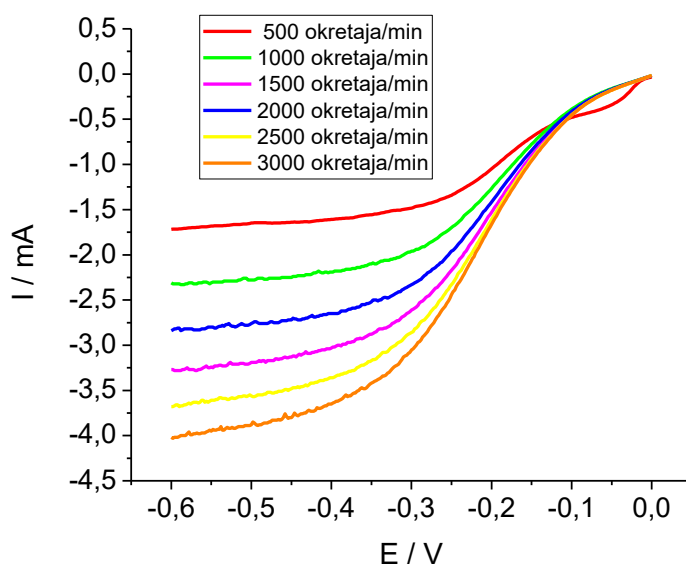


Slika 4.3. Ciklički voltamogram zabilježen za olovnu elektrodu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

4. REZULTATI

Ispitivanje olovne elektrode metodom cikličke voltametrije provedeno je u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini H_2SO_4 (slika 4.3.). Iz cikličkog voltamograma vidljivo je da se porast struje u polaznom dijelu događa kod potencijala iznad $1,5 \text{ V}$ što odgovara redukciji Pb^{2+} u Pb^{4+} , odnosno PbSO_4 u PbO_2 . U povratnom dijelu cikličkog voltamograma strujni vrh vidljiv je kod potencijala od $1,2 \text{ V}$ što odgovara prijelazu PbO_2 u PbSO_4 . Anodni strujni vrh kod $-0,5 \text{ V}$ i katodni strujni vrh kod $0,65 \text{ V}$ odgovaraju oksidaciji Pb u Pb^{2+} , te redukciji Pb^{2+} u Pb .

4.2. ISPITIVANJE SVOJSTAVA PLATINSKE ELEKTRODE METODOM ROTIRAJUĆE DISK ELEKTRODE

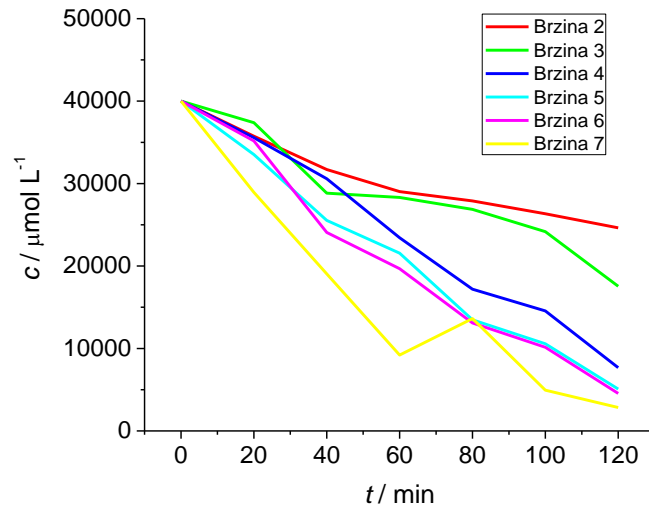


Slika 4.4. Grafički prikaz linearne voltametrije pri raznim brzinama rotacije za platinsku elektrodu u modelnoj otopini CuSO_4

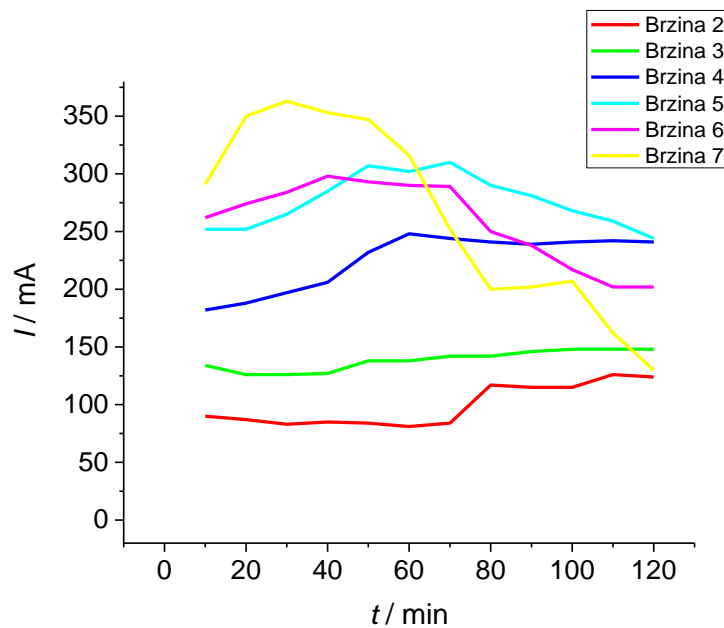
Ispitivanje Pt-elektrode u modelnoj otopini CuSO_4 metodom rotirajuće disk elektrode provedeno je pri različitim brzinama rotacije elektrode u granicama potencijala od 0 V do $-0,6 \text{ V}$, uz promjenu brzine potencijala od 20 mV/s (slika 4.4.). Tijekom katodne polarizacije rotirajuće elektrode dolazi do porasta struje kod $-0,1 \text{ V}$, te se u rasponu od $-0,3 \text{ V}$ do $-0,6 \text{ V}$ uspostavlja konstantna vrijednost struje ovisno o pojedinoj brzini rotacije elektrode.

4.3. ELEKTROLIZA OTOPINE BAKAR(II) SULFATA

4.3.1. Promjena koncentracije bakrovih iona u vremenu

Slika 4.5. Grafički prikaz promjena koncentracija Cu^{2+} iona u vremenu pri naponu od 2,5 V

4.3.2. Promjena struje u vremenu



Slika 4.6. Grafički prikaz promjena struje u vremenu pri naponu od 2,5 V

4.3.3. Određivanje koeficijenta prijenosa mase

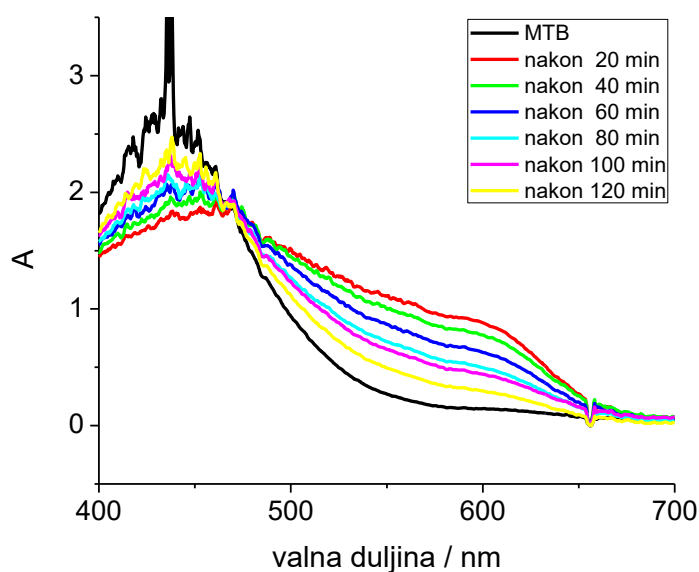
Koeficijent prijenosa mase računat je prema jednadžbi:

$$\ln [c(t)] = \ln [c(0)] - \frac{km \cdot A}{V} * t \quad (4.1.)$$

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).

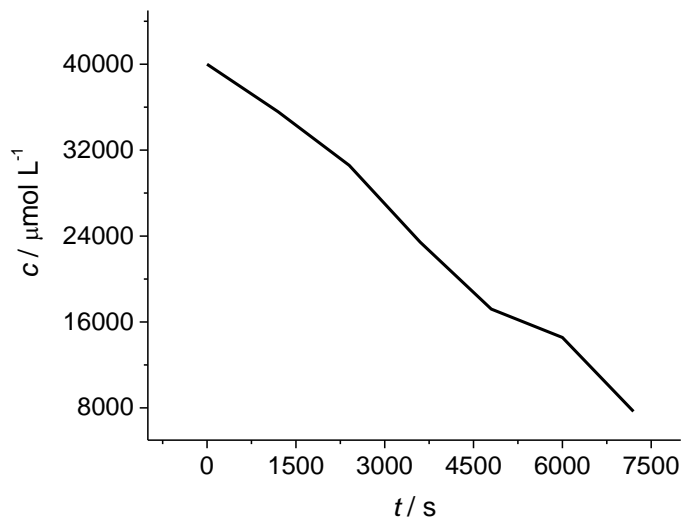
Iz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini (slika 4.7.) odredi se koncentracija Cu^{2+} iona prikupljenih u različitom vremenu trajanja elektrolize, te nacрта ovisnost koncentracije o vremenu elektrolize za svaku pojedinu brzinu protoka. (slika 4.8.)

Nacрта se graf $\ln(c/c_0)$ vs. t , te se iz nagiba pravca $\frac{km \cdot A}{V}$ dobije vrijednost koeficijenta prijenosa mase za svaku pojedinu brzinu pumpe (slika 4.9.).

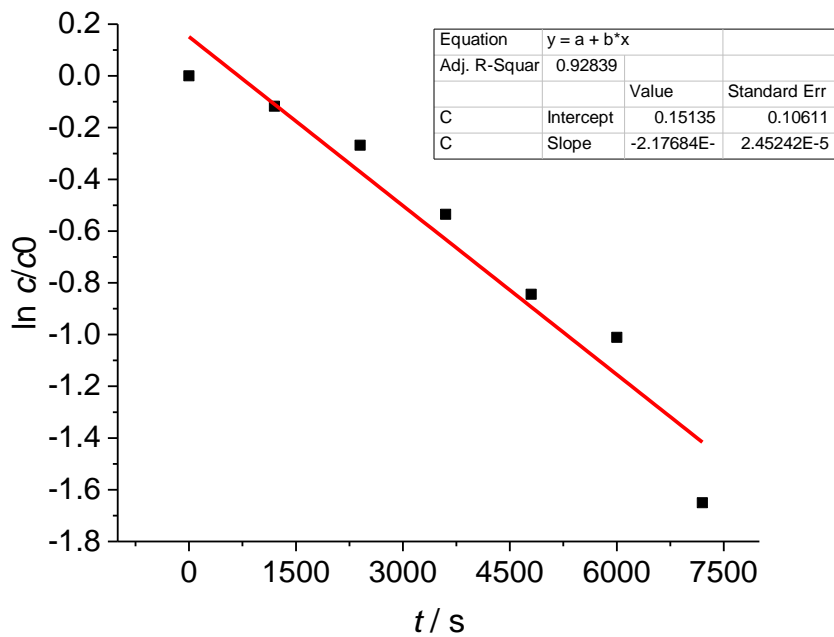


Slika 4.7. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini pri naponu od 2,5 V i brzini protoka 4

4. REZULTATI



Slika 4.8. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije dobivenog bakra o vremenu pri naponu od 2,5 V i brzini pumpe 4.



Slika 4.9. Grafički prikaz logaritma koncentracije dobivenog bakra u vremenu pri naponu od 2,5 V i brzini pumpe 4. Na slici je prikazan nagib i odsječak na y-osi.

4. REZULTATI

Tablica 4.1. Vrijednosti koeficijenta prijenosa mase pri naponu od 2,5 V

OZNAKA	$k_m * 10^3 / \text{cm s}^{-1}$
BRZINE PUMPE	
2	0,458
3	0,713
4	1,528
5	1,908
6	2,008
7	2,466

4.3.4. Određivanje bezdimenzijskih veličina i korelacijske jednadžbe

Bezdimenzijske veličine računane su prema jednadžbama 2.11., 2.12. i 2.13. Sc značajka ista je za sve vrijednosti napona i brzine protoka te iznosi 1539,7.

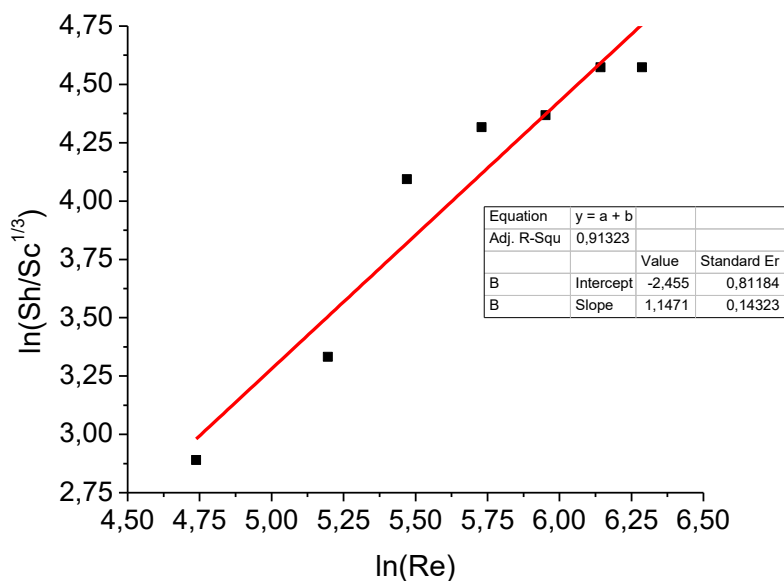
Tablica 4.2. Bezdimenzijske veličine pri naponu od 2,5 V uz $Sc=1539,7$

OZNAKA BRZINE PUMPE	Sh	Re	ln(Re)	Sh/ $Sc^{1/3}$	ln(Sh/ $Sc^{1/3}$)
2	207,657	114,238	4,738	17,9833	2,889
3	323,445	180,484	5,196	28,010	3,332
4	692,516	237,603	5,471	59,972	4,094
5	864,988	307,971	5,730	74,909	4,316
6	910,315	384,522	5,952	78,834	4,367
7	1117,899	465,490	6,143	96,811	4,573

4. REZULTATI

Iz dobivenih vrijednosti nacрта se graf $\ln(Sh/Sc^{1/3})$ vs. $\ln(Re)$ te se iz nagiba pravca linearnom regresijom dobiju konstante a i b (slika 4.10.). Iz jednadžbe 2.11. i dobivenih konstanti a i b može se napisati korelacijska jednadžba pri naponu od 2,5 V:

$$Sh=0,0859Re^{1,147} * Sc^{1/3} \quad (4.2.)$$



Slika 4.10. Grafički prikaz ovisnosti dobivenih bezdimenzijskih veličina pri naponu od 2,5 V

4.3.5. Potrošnja energije za vrijeme elektrolize

Integriranjem krivulje na grafu 4.6. dobije se vrijednost $I*t$ (Ah) koja pomnožena naponom daje utrošak energije, W / Wh .

$$W = I * t * U \quad (4.3.)$$

Dijeljenjem s masom dobivenog bakra dobije se utrošak energije po kilogramu dobivenog bakra ($Wh kg^{-1}$), dok se dijeljenjem s volumenom elektrolita dobije utrošak energije po volumenu elektrolita ($Wh l^{-1}$).

4. REZULTATI

Tablica 4.3. Potrošnja energije pri naponu od 2,5 V

OZNAKA BRZINE	W / Wh	W / Wh kg ⁻¹	W / Wh L ⁻¹
PUMPE			
2	0,452	4804,964	2,258
3	0,634	3919,082	3,171
4	1,037	2865,447	5,187
5	1,278	3006,863	6,390
6	1,195	2596,920	5,973
7	1,234	3809,799	6,172

4.3.6. Djelotvornost uklanjanja bakra

Postotak uklonjenog bakra tj. djelotvornost procesa računata je prema jednadžbi :

$$\eta / \% = \frac{y_0 - y_1}{y_0} \quad (4.4.)$$

Gdje su y_0 početna masena koncentracija ($mg\ ml^{-1}$) te y_1 koncentracija na kraju procesa ($mg\ ml^{-1}$). Dobivene vrijednosti iskazane su u tablici 4.4.

Tablica 4.4. Djelotvornost procesa pri naponu od 2,5 V

OZNAKA BRZINE	$\eta / \%$
PUMPE	
2	38,42
3	56,15
4	80,81
5	87,29
6	88,62
7	92,92

5. RASPRAVA

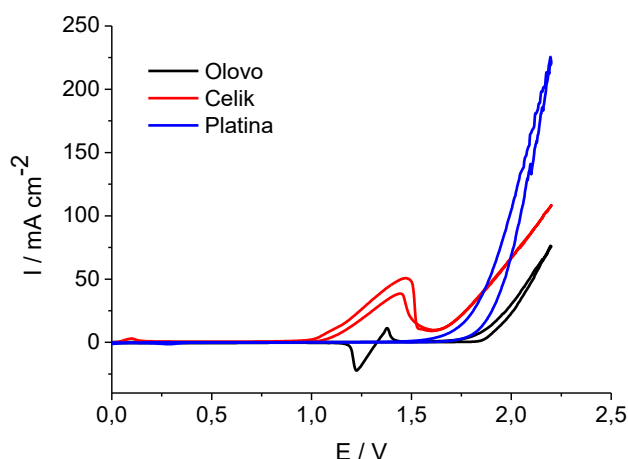
5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je izvedba protočnog elektrokemijskog reaktora za uklanjanje iona bakra iz otpadnih voda. U praksi se vode s velikim količinama iona bakra u otpadnim vodama generiraju u procesima rafinacije bakra te u procesu galvanizacije. U navedenim procesima koriste se kisele otopine tako da otpadna voda ima sniženu pH vrijednost.^[20] Elektrokemijska metoda je brz i jednostavan način uklanjanja iona bakra prilikom kojeg u jednom koraku dolazi do pročišćavanja vode te do regeneracije bakra. Klasične metode koje se koriste kod uklanjanja bakra poput taloženja iona, dijalize, reverzne osmoze ili adsorpcije zahtijevaju korištenje skupih kemikalija, uređaja te generiranje mulja koji se mora uskladištiti.^[14]

Osim što je bilo neophodno odrediti karakteristike procesa kao što su stupanj uklanjanja bakra i potrošnja energije jedan od ciljeva rada bio je odrediti i korelacijsku jednadžbu za reaktor koji je korišten u ovom radu.

Prije same izvedbe reaktora ispitani su materijali koji su korišteni u izradi elektroda. Osim što je bilo neophodno odabrati elektrodu za redukciju bakra bilo je potrebno izabrati elektrodu za reakciju oksidacije kisika. Na slici 5.1. prikazani su ciklički voltamogrami elektroda od različitih materijala koje su polarizirane u područje potencijala gdje dolazi do reakcije razvijanja kisika (jednadžbe 2.10., 2.11. i 2.12.).

Reakcija razvijanja kisika praćena je na elektrodnim materijalima od platine, čelika i olova (slika 4.1.a), slika 4.2.a), slika 4.3. i slika 5.1.).



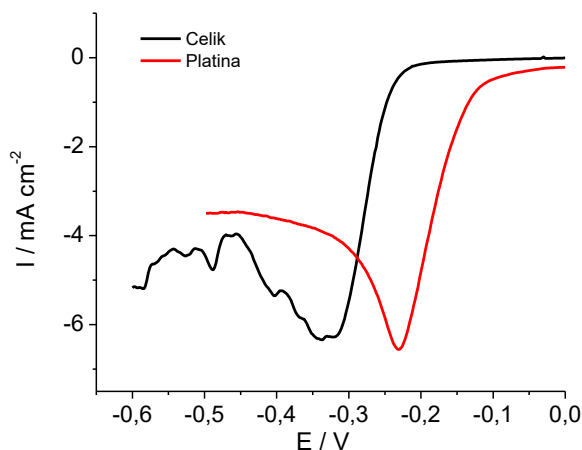
Slika 5.1. Usporedba cikličkih voltamograma dobivenih tijekom polarizacije elektroda od raznih materijala u modelnoj otopini CuSO_4

5. RASPRAVA

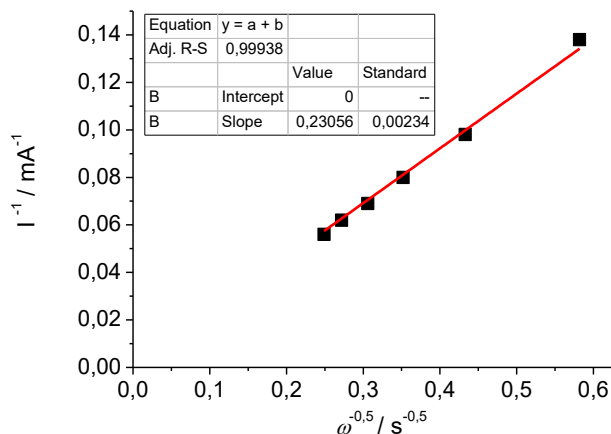
Promotri li se čelična elektroda vidljivo je da do porasta struje dolazi iznad 1,6 V što možemo pripisati reakciji razvijanja kisika. No međutim, kod čelične elektrode dolazi i do porasta struje kod 1,4 V što odgovara transpasivnom otapanju čelika. U slučaju olovne elektrode dobivena su dva strujna vrha koji se odnose na oksidaciju olova. Prvi strujni vrh kod potencijala iznad 1,5 V koji se nalazi u polaznom dijelu cikličkog voltamograma i on odgovara redukciji olovo(II) u olovo(IV), odnosno PbSO_4 u PbO_2 . U povratnom dijelu cikličkog voltamograma, drugi strujni vrh vidljiv je kod potencijala od 1,2 V te on odgovara prijelazu PbO_2 u PbSO_4 . Promatrano zajednički kod čelične i olovne elektrode nagib pri porastu struje s potencijalom je sličan što znači da imaju podjednako katalitičko djelovanje. Kod platinske elektrode do porasta struje dolazi iznad 1,70 V.

Iz navedenih rezultata proizlazi da je platina najpovoljnija podloga za reakciju razvijanja kisika, a zatim slijede čelik i olovo. S obzirom na visoku cijenu platina nije izabrana za izradu katode, a s obzirom da kod čelika dolazi do transpasivnog otapanja uslijed čega može doći do zagađenja elektrolita kao anoda je odabrano olovo.

Na slici 4.1.b), slici 4.2.b) i slici 5.2. prikazane su linearne polarizacije za elektrodu od čelika i platine koje su polarizirane u područje potencijala gdje dolazi do reakcije redukcije bakra što se može opisati jednadžbom 2.8. Sa slike se uočava da do porasta struje na Pt-elektrodi dolazi kod -0,15 V dok na čeliku dolazi kod nešto negativnijih potencijala, -0,25 V. Iz toga proizlazi da se redukcija bakra na Pt-elektrodi odvija uz nešto niže prenapone. Međutim s obzirom da je čelik lakše dostupan i jeftiniji materijal, on je izabran za izradu katode. Kod potencijala -0,23 V, odnosno -0,33 V dolazi do formiranja strujnog vrha što je posljedica smanjenja koncentracije iona bakra uz površinu elektrode.



Slika 5.2. Usporedba linearnih voltamograma dobivenih tijekom polarizacije platinske čelične elektrode zabilježenih u modelnoj otopini CuSO_4



Slika 5.3. Koutecky – Levichev prikaz za razne brzine rotacije platinske elektrode u modelnoj otopini CuSO_4

Proces redukcije bakra je također ispitana uz pomoć rotirajuće disk elektrode u modelnoj otopini CuSO_4 s ciljem da se utvrdi da li je proces u potpunosti kontroliran difuzijom ili prijelaz elektrona također utječe na ukupnu brzinu reakcije (slika 4.4.). Sa slike 4.4. se uočava da struja počinje rasti kod potencijala negativnijih od $-0,1$ V što je posljedica odvijanja reakcije redukcije bakra. Kako raste prenapon, odnosno razlika radnog i ravnotežnog potencijala, tako raste i struja. Kod potencijala $-0,45$ V se uspostavlja konstantna vrijednost što znači da je postignuta granična vrijednost struje. Granična vrijednost struje ovisi o brzini rotacije elektrode i raste porastom brzine rotacije. Naime, uslijed porasta brzine rotacije smanjuje se debljina hidrodinamičkog graničnog sloja i difuzijskog sloja pa stoga vrijednosti

5. RASPRAVA

struja rastu. Uobičajen način da se utvrdi da li je proces pod čistom difuzijskom kontrolom je upotreba Koutecky-Levichevog prikaza (slika 5.3.) u kojem je data ovisnost I^{-1} prema $\omega^{-0.5}$ za neki odabrani potencijal koji se nalazi u području graničnih struja. ^[19] Iz Koutecky-Levichevog prikaza za platinsku elektrodu pri raznim brzinama rotacije elektrode i napona od -0,6 V dobivena je linearna ovisnost. Vidljivo je da nagib pravca jednak nuli te da pravac provučen kroz točke na prikazu prolazi kroz ishodište. Tako dobiveni rezultat ukazuje da se proces odvija pod difuzijskom kontrolom.

Odabir elektrodnog materijala koji je korišten u izradi elektrokemijskog reaktora ovisi o provedenim ispitivanjima koja su pokazala da je za redukciju bakra najbolje koristiti platinsku elektrodu, a zatim čeličnu i olovnu. S financijskog aspekta plemeniti metali imaju visoku cijenu, te se oni zbog toga izbjegavaju u izradi elektroda. Stoga je za redukciju bakra iz modelne otopine kao katoda upotrijebljena čelična elektroda. Kao anoda izabrana je olovna elektroda, koja u kiseljoj sredini prilikom polarizacije stvara sloj olovo(IV) oksida koji katalizira reakciju razvijanja kisika.^[3]

Odabirom elektrodnog materijala, olova kao anode i čelika kao katode sastavljen je elektrokemijski reaktor kao što je prikazano na slici 3.1. Proces elektrolize proveden je pri vrijednosti napona od 2,5 V i različitim brzinama protoka elektrolita (tablica 3.2.). Ispitivanjem modelne otopine u troelektrodnom sustavu pokazano je da na čeliku dolazi do porasta struje redukcije bakra kod potencijala negativnijih od -0,2 V i porasta struje tokom oksidacije kisika kod potencijala od 1,6 V. Sukladno tome napon koji se mora narinuti u dvoelektrodnom sustavu mora biti veći od 1,8 V da bi se reakcija mogla odvijati prihvatljivom brzinom. Dodatan pad napona u reaktoru moguć je zbog udaljenosti među elektrodama, koja je iznosila oko 3 cm. 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. Kako je minimalan napon da bi se reakcija odvijala bio 1.8 V za provedbu procesa bilo je potrebno narinuti veći napon, te zbog toga je izabran napon od 2,5 V.

Promjenom struje u vremenu tijekom elektrolize (slika 4.6.) vidljivo je da pri manjim brzinama protoka elektrolita (brzina 2 i brzina 3) struje se u vremenu drastično ne mijenjaju. No kod većih brzina protoka elektrolita (brzina 4, brzina 5 i brzina 6) struje prvo rastu, potom se formira strujni vrh, nakon kojeg struje počinju padati s vremenom trajanja elektrolize. Kod brzine 7 u početku imamo porast struje s vremenom elektrolize prilikom čega se formira

5. RASPRAVA

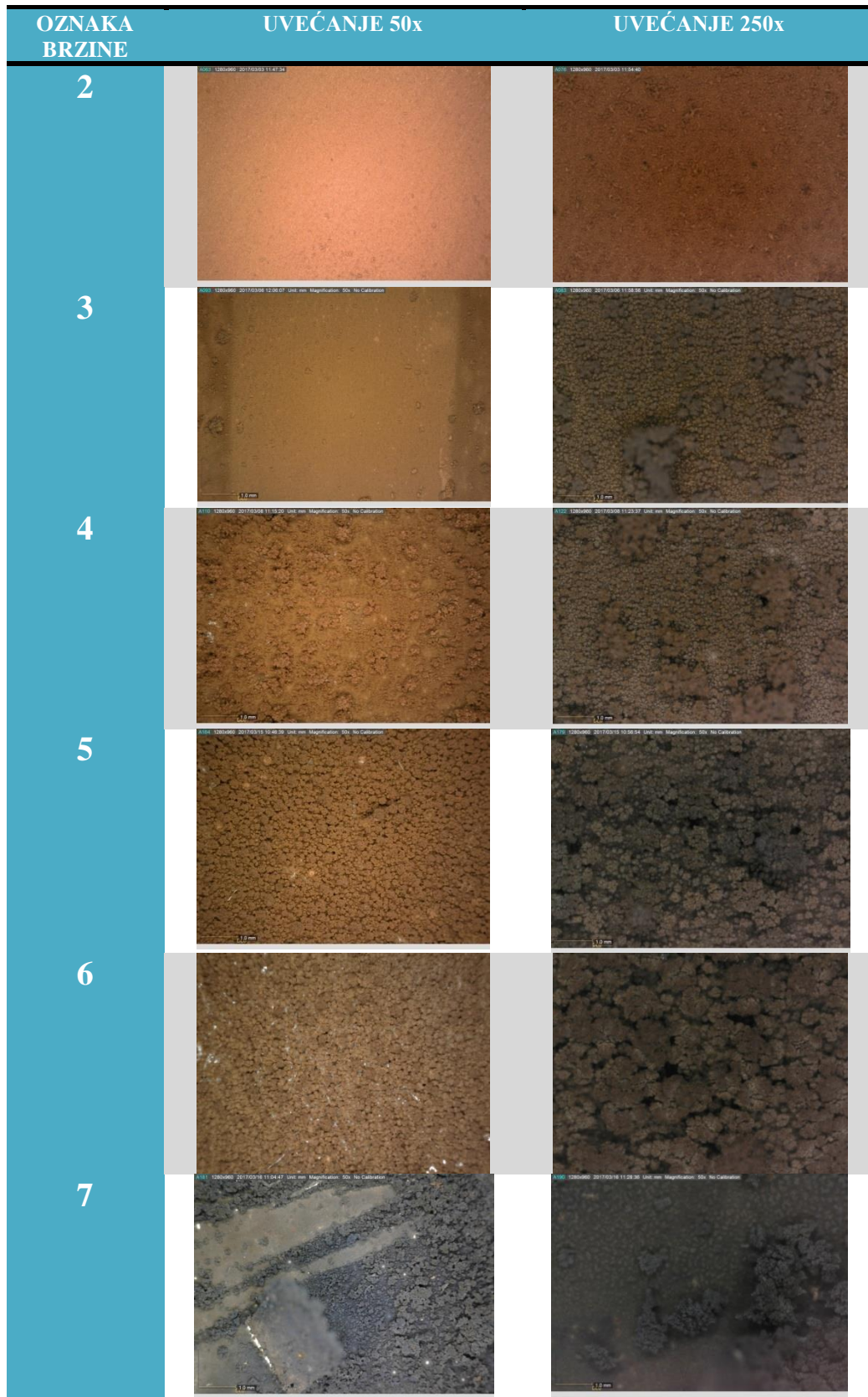
strujni vrh, te nakon formiranja strujnog vrha struja drastično opada. Oko osamdesete minute vidljivo je i to da se struja narednih 20 minuta ne mijenja, a potom vrijednost struje ponovno pada s vremenom elektrolize. Razlog tome je i taj što se pri brzini protoka 7 u šezdesetoj minuti dio reduciranog bakra odvojio s katode i završio ponovno u otopini. Sukladno gore opisanome, povećanjem protoka struja također raste. Do porasta struje može doći zbog porasta stvarne površine prilikom redukcije bakra. Prikaz površine bakra zabilježen optičkim mikroskopom za slučajeve kad je bakar taložen kod raznih brzina protoka prikazana je na slici 5.4.

Praćenjem promjene koncentracije bakrovih iona u vremenu (slika 4.5.) vidljivo je da za vrijeme trajanja elektrolize koncentracija bakrenih iona s vremenom opada. Pomoću jednadžbe 4.1. moguće je odrediti koeficijent prijenosa mase koji predstavlja odnos između difuzijskog koeficijenta i debljine difuzijskog graničnog sloja. Promjena hidrodinamičkih uvjeta iskazana je Re -značajkom. Promjenom Re -značajke, odnosno promjenom brzine strujanja, mijenja se i debljina difuzijskog graničnog sloja. Vrijednosti koje su dobivene za koeficijent prijenosa mase kreću se od $0,458 \times 10^{-3}$ do $2,466 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Dobivene vrijednosti ukazuju da pri većim protocima, koeficijent prijenosa mase raste, a debljina difuzijskog graničnog sloja se smanjuje. Osim koeficijentom prijenosa mase, prijenos mase u reaktoru okarakteriziran je i bezdimenzijskim veličinama koje su računane prema jednadžbama 2.15., 2.16. i 2.17., a izražene su u tablici 4.2.

Procjenu vrijednosti struje u reaktoru u ovisnosti o hidrodinamičkim uvjetima moguće je napraviti pomoću korelacijske jednadžbe (jednadžba 4.2.) U radu je također prikazana i potrošnja energije (jednadžba 4.3.) za vrijeme trajanja elektrolize koja je definirana razlikom ravnotežnih potencijala, prenaponima na elektrodi, otporom elektrolita i gustoćama struje kod kojih se odvija proces. Ukupna potrošnja energije, kao i potrošnja energije po masi izreduciranog bakra i volumenu korištene otopine pri naponu od 2,5 V prikazana je u tablici 4.3. Kako raste brzina protoka elektrolita, tako raste i ukupna potrošnja energije, jer se kod većih protoka troši i više struje. Potrošnja energije izražena po masi izlučenog bakra, pri naponu od 2,5 V, smanjuje se s porastom brzine protoka od 4804,964 Wh/kg do 2596,920 Wh/kg, dok se potrošnja energije izražena po volumenu korištene otopine raste s porastom brzine protoka od 2,258 Wh/L do 6,172 Wh/L.

Kako je u provedenom procesu bitno bilo ukloniti bakrove ione iz modelne otopine, izračunat je i postotak uklanjanja bakra koji je prikazan u tablici 4.4. i iz kojeg je vidljivo da djelotvornost uklanjanja bakra pri naponu od 2,5 V raste kako raste brzina protoka i to u vrijednostima od 38,42 % do 92,92 %.

5. RASPRAVA



Slika 5.4. Prikaz površine bakra zabilježen optičkim mikroskopom za slučajeve kad je bakar taložen uz različite brzine protoka pri naponu od 2,5 V

6. ZAKLJUČAK

6. ZAKLJUČAK

- U radu je korišten protočni elektrokemijski reaktor pomoću kojeg je iz modelne otopine bakar(II)-sulfata elektrokemijskim putem uklonjen bakar
- Prije sastavljanja reaktora ispitan je niz materijala pogodnih za izradu elektroda u modelnoj otopini metodom cikličke voltametrije i rotirajuće disk elektrode
- Ispitivanja su pokazala da najmanje prenapone za depoziciju bakra i razvijanje kisika ima: platina, ali zbog ekonomskih razloga kao anodni materijal odabrano je olovo, a kao katodni materijal čelik. Kod njih su zabilježene nešto veće vrijednosti prenapona.
- Elektroliza je uspješno provedena pri konstantnom naponu od 2,5 V i pri sedam različitih brzina protoka elektrolita
- Dobiveni postotak uklonjenih bakrenih iona iz modelne otopine kretao se u rasponu od 38,42 % do 92,92 % i ovisio je o brzini protoka. Djelotvornost uklanjanja bakra pri naponu od 2,5 V raste kako raste brzina protoka.
- Specifična potrošnja energije izražena po volumenu tretirane otopine raste s porastom brzine protoka i to u rasponu od 2,3 W h L⁻¹ do 6,5 W h L⁻¹ dok specifična potrošnja energije izražena po masi uklonjenog bakra pada s porastom brzine protoka i to u rasponu od 4804,96 W h kg⁻¹ do 2596,92 W h kg⁻¹.
- Određen je koeficijent prijenosa mase za sedam brzina protoka, a vrijednosti su se kretale u rasponu od 0,458*10⁻³ cm s⁻¹ do 2,466*10⁻³ cm s⁻¹. Porastom brzine protoka raste i koeficijent prijenosa mase
- Izračunate su bezdimenzijske značajke pomoću kojih je određena korelacijske jednadžba: $Sh = aRe^bSc^{1/3}$

7. POPIS SIMBOLA

7. POPIS SIMBOLA

A – apsorbancija; površina [m^2]
 a – specifična površina [m]
 b – prijeđeni put zrake [cm]
 c – koncentracija [mg ml^{-1}]
 D – difuzijski koeficijent [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
 E – potencijal [V]
 F – Faradayeva konstanta [96485 C mol^{-1}]
 I – jakost struje [mA]
 J – fluks tvari [$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
 j – gustoća struje [A m^{-2}]
 j_L – granična gustoća struje [A m^{-2}]
 km – 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 [$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]; otpor [Ω]
 S_e – energetska djelotvornost [%]
 S_i – strujna efikasnost [%]
 T – temperatura [K]
 t – vrijeme [s]
 U – napon [V]
 u – pokretljivost [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
 v – brzina protoka elektrolita [m s^{-1}]
 V – volumen [L]
 W – potrošnja energije [W h]
 z – broj izmijenjenih elektrona
 μ – viskoznost [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
 μ_0 – kemijski potencijal [J]
 γ – konstanta proporcionalnosti
 γ_0 – početna masena koncentracija [mg ml^{-1}]

7. POPIS SIMBOLA

γ_l – 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

8. LITERATURA

- [15] T. Gazivoda Kraljević, Određivanje struktura organskih spojeva, nastavni tekst, FKIT, Zagreb, str. 1-16
- [16] Cu_Chapter 09 – Ultraviolet and Visible Spectroscopy, Topic A8 from the IB HL Chemistry Curriculum
- [17] D. Ašperger, Instrumentalna analitička kemija, predavanje 12, FKIT, 2015.
- [18] H. Otmačić Ćurković, Rotirajuća disk elektroda, vježbe iz elektrokemije, FKIT, Zagreb, 2015.
- [19] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010. str. 444.
- [20] 6th European Summer School on Electrochemical Engineering, Lectures & Book of Abstracts, Zadar, 2012.

9. ŽIVOTOPIS

