

Recuperare electrochimică a cuprului din ape reziduale folosind catod volumic de grafit

ANCA MIHALY COZMUȚA*, LEONARD MIHALY COZMUȚA, CAMELIA VARGA

Universitatea de Nord Baia Mare, Str. Victoriei, Nr. 76, 430122, Baia Mare, Romania

The paper presents a method for copper recovery from diluted acid wastewaters, based on electrolysis using volumic cathode made by graphite particles and powders. The accuracy of the mathematical model developed for calculation of cathodic bed height, in fixed and fluidized regimes, is discussed. Thus, the experimental and calculated values of bed heights are compared and the sources of the errors are established.

Keywords: volumic cathode, mathematical model, cathodic bed height

Metodele chimice clasice de epurare a apelor uzate cu conținut redus de ioni metalici, nu constituie o soluție acceptabilă, pe de o parte datorită randamentelor scăzute de recuperare înregistrate, iar pe de altă parte datorită creșterii dificultăților legate de depozitarea și prelucrarea nămolului metalifer.

Dintre metodele electrochimice folosite pentru tratare [1,2], cele care folosesc electrozi bidimensionali prezintă dezavantajul unei suprafețe specifice reduse. O modalitate de a depăși această limitare este folosirea electrozilor tridimensionali a căror suprafață specifică mare permite randamente ridicate de recuperare chiar și din soluții foarte ridicate [3-5]. Aceștia, sunt formați din particule individuale, electronice conductive, dispuse sub forma unui pat, menținut în stare fixă sau fluidizată, în funcție de viteza de circulație a electrolitului. Structura discontinuă a patului de particule, îi imprimă acestuia o comportare electrochimică mai complexă decât cea corespunzătoare unui electrod plan. În interiorul patului se reflectă distribuții neuniforme ale densității de curent și ale potențialului electric. Transferul sarcinii electrice între bara de curent și patul catodic se face preponderent prin mecanism conductiv [3-8]. Pornind de la o serie de ipoteze simplificatoare:

- patul catodic este considerat o structură conductivă continuă (nu există pierderi de curent și potențial în pat);
- la catod se descarcă numai specia studiată (nu au loc reacții secundare);

- parametrii electrochimici: densitatea curentului de schimb, i , densitatea curentului limită, i_L și coeficientul de transfer de masă K_d , rămân constanți tot timpul electrolizei (sistemul operează permanent la o diferență de potențial corespunzătoare curentului limită);

- concentrația speciei studiate rămâne constantă în tot patul particulat (și pe orizontală și pe verticală) și egală cu concentrația inițială.

S-au propus două relații matematice care permit calculul înălțimii patului catodic, atât în regim de pat fix cât și fluidizat, pentru recuperarea electrochimică a cuprului din ape reziduale [9-11]:

$$h_{t,o}^{fix} = \left[\frac{\varepsilon \chi_p d_p (\eta_{bară} - \eta_{0,99})}{3(1-\varepsilon) K_d z F c} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$h_{t,o}^{fl} = \left[\frac{d_p (\eta_{bară} - \eta_{0,99})}{3(1-\varepsilon) K_d z F c \left(\frac{1}{\chi_p (1-\varepsilon)} + \frac{1}{\chi_l \varepsilon} - \frac{1}{\chi_l \varepsilon + \chi_p (1-\varepsilon)} \right)} \right]^{1/2} \quad (2)$$

semnificația parametrilor fiind prezentată în tabelul 1.

Lucrarea de față încearcă să stabilească gradul de generalitate al modelului matematic propus, prin aplicarea lui la un catod confecționat din particule de grafit din clasa granulometrică -0,6+0,4 cm, respectiv pulbere de grafit din clasa granulometrică -0,125+0,016 cm.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate folosind o celulă de electroliză confecționată din sticlă cu lungimea de 25 cm și diametrul de 6 cm. Anodul a fost confecționat dintr-o bucată de oțel inoxidabil de tip 2MoNiCr175 cu diametrul de 4 cm iar catodul a fost confecționat din particule de grafit (clasa granulometrică -0,6+0,4 cm) și pulberi de grafit (clasa granulometrică -0,125+0,016 cm). Acestea au fost așezate pe o sită amplasată la o distanță de 2 cm de orificiul de intrare al electrolitului, lăsând liberă o regiune de calmare, pentru a evita efectul hidrodinamic de intrare [12-14]. Înainte de utilizare, particulele și pulberile de grafit au fost spălate cu apă distilată și uscate în etuvă la 105°C. Polarizarea patului de particule s-a făcut folosind două tipuri de bare de curent (tabelul 2).

Electrolitul a fost apă reziduală acidă provenită de la o instalație de obținere electrolitică a cuprului. Caracteristicile lui sunt indicate în tabelul 3.

Circulația electrolitului în celula de electroliza, s-a realizat cu ajutorul unei pompe de tip S 16/150, vitezele de circulație fiind alese astfel încât să asigure atât operarea catodului în regim de pat fix cât și de pat fluidizat (tabelul 4).

În cazul clasei granulometrice -0,125 + 0,016 cm au apărut o serie de probleme care au împiedicat realizarea regimului fluidizat. Diametrele foarte mici ale particulelor clasei, asociate cu densitatea redusă a grafitului, a permis antrenarea particulelor de către electrolit, chiar și la viteze mici de circulație ale acestuia. O parte a acestora, ca urmare a coliziunii cu anodul, s-au polarizat anodic și au scăzut eficiența procesului de extracție [11]. O altă parte a fost evacuată cu electrolitul și s-a depus pe conducte sau în pompă, colmatându-le. Evident, pierderile din masa patului de pulbere au crescut odată cu creșterea vitezei de circulație a electrolitului. Folosirea unor agenți de coagulare și sedimentare (acrilamidă, sulfat feros, sulfat de aluminiu) s-a soldat cu scăderea randamentului de extracție [10], datorită scăderii conductanței electrice a catodului, în urma adsorbției lor pe suprafața particulelor constituente.

* email: mamihai@yahoo.com

Tabelul 1
SEMNICIFICAȚIA PARAMETRILOR DIN ECUAȚIILE MATEMATICE
DE CALCUL AL ÎNĂLȚIMII PATULUI CATODIC

Denumire	Simbol	U.M.	Valoarea/Relația de calcul	Sursa bibliografică
1	2	3	4	5
Înălțimea optimă a patului de particule în regim de pat fix, calculată teoretic	$h_{t,o}^{fix}$	Cm	Se calculează cu relația (1)	
Înălțimea optimă a patului de particule în regim de pat fluidizat, calculată teoretic	$h_{t,o}^{fl}$	Cm	Se calculează cu relația (2)	
Porozitatea patului	ε	adim.	$\varepsilon = (\pi d^2 h / 4 - m / \rho_{Cu}) / (\pi d^2 h / 4)$ (3)	[3]
Înălțimea optimă a particulelor patului catodic, determinată experimental	h	cm	Înălțimea corespunzătoare masei optime de particule pentru fiecare clasă granulometrică	[10]
Masa particulelor patului catodic	m	G	Masa optimă a particulelor patului pentru fiecare clasă granulometrică	[10]
Densitatea particulelor patului	ρ_{Cu}	g/cm ³	8,89	
Conductanța electrolitului	χ_l	mΩ/cm	Determinată experimental	[10]
Conductanța particulelor patului	χ_p	mΩ/cm	588	
Diametrul particulelor patului	d_p	cm	Calculat ca media aritmetică a limitelor fiecărei clase granulometrice	
Polarizarea barei de curent	$\eta_{bară}$	mV	Ales pe baza curbelor de polarizare astfel încât să asigure funcționarea sistemului în regim de curent limită, conform ipotezei inițiale	[10]
Suprapotențialul minim realizat în fiecare punct al patului	$\eta_{0,99}$	mV	Condiție ajutătoare în realizarea modelării matematice	[9, 10, 11]
Coeficientul de difuzie al speciei electrochimic active	K_d	cm/s	$K_d = \frac{D_B (1-\varepsilon)^{1/2}}{d_p \varepsilon} Re_p Sc^{1/3}$ (4)	[15]
Coeficient de difuzie moleculară	D_B	cm ² /s	$0,72 \cdot 10^{-5}$	[16]
Criteriul Reynolds exprimat în funcție de diametrul particulelor patului	Re_p	adim.	$Re_p = \frac{d_p v \rho_l}{\eta_l}$ (5)	[17]
Viteza de circulație a electrolitului	v	cm/s	Impusă experimental	Tabelul 4
Densitatea electrolitului	ρ_l	g/cm ³	1	Tabelul 3
Vâscozitatea electrolitului	η_l	g/(cm·s)	10^{-2}	Tabelul 3
Criteriul Schmidt	Sc	adim.	$Sc = \frac{\eta_l}{\rho_l D_B}$ (6)	[17]
Sarcina ionului care se descarcă la catod	z	adim.	2	
Constanta lui Faraday	F	mA·s/mol	$96.500 \cdot 10^3$	
Concentrația Cu ²⁺	c	mol/cm ³	$0,3 \cdot 10^{-5}$	Tabelul 3

Analiza chimică a probelor de apă s-a făcut prin adsorbție atomică, folosind un spectrometru de tip Perkin-Elmer 3300/5100 PC.

Pentru construirea curbelor de polarizare s-a lucrat în condiții potențiostatice, folosind un potențiostat de tip Wenkin model ST 72.

Rezultate și discuții

Pornind de la parametrii indicați în tabelele 5 și 6, s-au calculat, folosind ecuațiile (1) și (2), valorile teoretice ale înălțimii patului catodic pentru cele două clase granulometrice, la diferite viteze de circulație a electrolitului.

A. Clasa granulometrică -0,6+0,4 cm, particule de grafit

a. Structură de pat fix: $v \leq 2$ cm/s

-bară de curent de tip A: $h_{t,o}^{fix} = 3,3$ cm;
-bară de curent de tip B: $h_{t,o}^{fix} = 2,1$ cm;

b. Structură de pat fluidizat:

$v = 2,3$ cm/s

-bară de curent de tip A: $h_{t,o}^{fl} = 3,6$ cm;
-bară de curent de tip B: $h_{t,o}^{fl} = 2,3$ cm;

$v = 2,5$ cm/s

-bară de curent de tip A: $h_{t,o}^{fl} = 3,6$ cm;
-bară de curent de tip B: $h_{t,o}^{fl} = 2,4$ cm;

$v = 2,8$ cm/s

Tabelul 2
CARACTERISTICILE BARELOR DE CURENT

Simbolul barei de curent	Caracteristici
A	Conductor filiform de cupru, izolat până în apropierea zonei de contact cu catodul; S-a amplasat în centrul patului catodic
B	Sită de cupru. A înlocuit sita de plastic folosită în cazul barei A

Tabelul 3
CARACTERISTICILE ELECTROLITULUI

Concentrație, mg/l				Conductanță electrică	Densitatea	pH
[Cu ²⁺]	[Zn ²⁺]	[Pb ²⁺]	H ₂ SO ₄	(mΩ·cm) ⁻¹	g/cm ³	
0,2	0,12	urme	25	0,34·10 ⁻²	1	2

Tabelul 4
VITEZELE DE CIRCULAȚIE A ELECTROLITULUI

Clasa granulometrică	Pat fix		Pat fluidizat					
	v cm/s	h _{exp} cm	v cm/s	h _{exp} cm	v cm/s	h _{exp} cm	v cm/s	h _{exp} cm
-0,6+0,4 cm, m = 12g (0,017 g/cm ³)	2	3,8	2,3	4,1	2,5	4,3	2,8	4,5
-0,125+0,016 cm, m = 8g (0,017 g/cm ³)	0,5	0,62	-	-	-	-	-	-

 viteza optimă de fluidizare

- bară de curent de tip A: $h_{fi} = 3,7$ cm;
- bară de curent de tip B: $h_{to, fi} = 2,4$ cm;

B. Clasa granulometrică -0,125 + 0,016 cm pulbere de grafit

a. Structură de pat fix: $v \leq 0,5$ cm/s

- bară de curent de tip A: $h_{fi} = 0,28$ cm;
- bară de curent de tip B: $h_{to, fi} = 0,26$ cm;

Valorile calculate au fost comparate cu înălțimile optime ale patului catodic stabilite pe cale experimentală (eficiența procesului de electroextracție) [10] (fig. 1 și 2).

Analiza figurilor 1, 2 arată că, înălțimea optimă a patului catodic determinată experimental, este diferită de cea calculată folosind ecuațiile (1) și (2), indiferent de tipul barei de curent folosite și de clasa granulometrică. Printre cauzele generale care ar putea sta la baza diferenței dintre înălțimea experimentală și cea calculată putem menționa:

- folosirea în calcul a aceleor valori ale D_B , atât pentru regim de pat fix cât și fluidizat, deși creșterea vitezei de circulație a electrolitului îi mărește valoarea;

- alături de reacția de descărcare a Cu²⁺, la catod are loc și reacția secundară de descărcare a hidrogenului (rdH), intensificată de aciditatea electrolitului și clasa granulometrică mai fină;

- chiar alcătuit din particule foarte fine, patul catodic nu poate fi asemănat cu o structură continuă, existând pierderi de curent, nu numai în interiorul patului, datorită porozității, ci și între diferite zone ale patului. Curbele de polarizare înregistrate în diferite zone ale patului catodic (fig. 3) dovedesc această ipoteză (fig. 4-9).

În cazul clasei granulometrice mari (-0,6 + 0,4 cm), creșterile densității de curent în patul catodic, i_p , în regim de pat fix, sunt lente și neregulate, în special spre extremele catodului (fig. 4), ceea ce face dificilă observarea atingerii curentului limită de difuzie și alegerea polarizării de lucru. Creșterile neuniforme ale i_p cu polarizarea aplicată, induse de neomogenitatea catodului (porozitate ridicată), se reflectă în viteze neuniforme de descărcare a Cu²⁺.

Polarizarea la care se atinge densitatea curentului limită de difuzie i_L , depinde de diametrul clasei granulometrice: valori ridicate pentru clasa granulometrică -0,6+0,4 cm și valori considerabil mai scăzute pentru clasa granulometrică -0,125 + 0,016 cm.

În cazul grafitului, conductanța electrică mai scăzută comparativ cu a unui metal folosit uzual în confecționarea electrozilor, determină neregularități ale curbelor de polarizare, chiar și pentru clasa granulometrică fină (fig. 5). În schimb, palierele care indică atingerea densității curentului limită de difuzie (i_L) sunt largi și bine puse în evidență.

Un rol important în configurarea curbelor de polarizare îl joacă tipul barei de curent folosită pentru polarizarea patului catodic. În cazul barei de curent de tip A, datele experimentale indică diferențe mari ale i_p între diversele zone ale patului pentru clasa granulometrică -0,6+0,4 cm (fig. 4). Particulele cele mai favorizate din punctul de vedere al transferului de sarcină (respectiv al polarizării), sunt cele amplasate în imediata apropiere a barei de curent (poziția 3 pentru bara de tip A - fig. 4), constatare susținută de valorile cele mai mari ale i_p obținute în această zonă. Valorile mult mai mici ale densității de curent în patul catodic i_p obținute în celelalte regiuni, indică pierderi de curent importante, favorizate de porozitatea mare existentă în patul catodic format din particule cu granulometrie mare. Din punctul de vedere al transferului de sarcină, particulele cele mai defavorizate sunt cele amplasate în partea superioară a patului, în zona de contact cu electrolitul. Aici, pierderile de curent sunt datorate, preponderent, efectului de margine [6], apărut ca urmare a neomogenității accentuate a acestei zone (diferența mare între conductanța electrică a particulelor patului și cea a electrolitului). În această zonă, probabilitatea de existență a particulelor bipolare este mare și randamentele de extracție sunt scăzute. Comparând valorile i_p din figurile 2-7, devine evident că, indiferent de dimensiunea particulelor patului catodic, poziția optimă de alimentare a barei de curent de tip A este poziția 3, iar a barei de curent de tip B poziția 2 (fig. 3).

Scăderea diametrului particulelor patului catodic, concomitentă cu creșterea ariei specifice a claselor granulometrice, apropie structura patului de particule de o structură continuă, cu o conductanță electrică mare și uniform distribuită, ipoteză demonstrată de valorile apropiate ale i_p între diferite zone ale patului (fig. 5, 7). Pierderile de curent induse de porozitatea structurii sunt foarte reduse sau chiar nule. Se ajunge, în cazul clasei granulometrice -0,125 + 0,016 cm pulberi de grafit (fig.

Denumire	Simbol	U.M.	Valoarea/Relația de calcul			
			Pat fix 2 cm/s	Pat fluidizat		
				2,3 cm/s	2,5 cm/s	2,8 cm/s
Porozitatea patului	ε	adim.	0,928	0,934	0,937	0,941
Înălțimea optimă a particulelor patului, determinată experimental	h_{exp}	cm	3,8	4,1	4,3	4,5
Masa particulelor patului	m	g	12	12	12	12
Densitatea particulelor patului	ρ_{Cu}	g/cm ³	2,26	2,26	2,26	2,26
Conductanța electrolitului	χ_l	mΩ/cm	$9,34 \cdot 10^{-2}$	$9,34 \cdot 10^{-2}$	$9,34 \cdot 10^{-2}$	$9,34 \cdot 10^{-2}$
Conductanța particulelor patului	χ_p	mΩ/cm	0,61	0,61	0,61	0,61
Diametrul particulelor patului	d_p	cm	0,5	0,5	0,5	0,5
Polarizarea barei de curent	$\eta_{bară}$	mV	bara A: 1480 bara B: 580	bara A: 1520 bara B: 640	bara A: 1560 bara B: 720	bara A: 1520 bara B: 660
Suprapotențialul minim realizat în fiecare punct al patului	$\eta_{0,99}$	mV	bara A: 1465,2 bara B: 574,2	bara A: 1504,8 bara B: 633,6	bara A: 1544,4 bara B: 712,8	bara A: 1504,8 bara B: 653,4
Coefficientul de difuzie al Cu ²⁺	K_d	cm/s	$46,4 \cdot 10^{-5}$	$47,3 \cdot 10^{-5}$	$48 \cdot 10^{-5}$	$49 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de difuzie moleculară a Cu ²⁺	D_B	cm ² /s	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$0,72 \cdot 10^{-5}$
Criteriul Reynolds exprimat în funcție de diametrul particulelor patului	Re_p	adim.	100	115	125	140
Densitatea electrolitului	ρ_l	g/cm ³	1	1	1	1
Vâscozitatea electrolitului	η_l	g/(cm·s)	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
Criteriul Schmidt	Sc	adim.	1388,9	1388,9	1388,9	1388,9
Sarcina ionului Cu ²⁺	Z	adim.	2	2	2	2
Constanta lui Faraday	F	mA·s/mol	$96.500 \cdot 10^3$	$96.500 \cdot 10^3$	$96.500 \cdot 10^3$	$96.500 \cdot 10^3$
Concentrația Cu ²⁺	C	mol/cm ³	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$

Tabelul 5
PARAMETRII FOLOSİȚI LA
CALCULUL $h_{t_0}^{fix}$ ȘI $h_{t_0}^{fl}$ PENTRU
REGIM DE PAT FIX ȘI PAT
FLUIDIZAT, PARTICULE
DE GRAFIT DIN CLASA
GRANULOMETRICĂ -0,6+ 0,4 cm

Denumire	Simbol	U.M.	Valoarea parametrilor
Porozitatea patului	E	adim.	0,879
Înălțimea optimă a particulelor patului, determinată experimental	h_{exp}	cm	0,62
Masa particulelor patului	M	g	8
Densitatea particulelor patului	ρ_{Cu}	g/cm ³	2,26
Conductanța electrolitului	χ_l	mΩ/cm	$9,34 \cdot 10^{-2}$
Conductanța particulelor patului	χ_p	mΩ/cm	0,61
Diametrul particulelor patului	d_p	Cm	0,0705
Polarizarea barei de curent	$\eta_{bară}$	mV	bara A: 240 bara B: 200
Suprapotențialul minim realizat în fiecare punct al patului	$H_{0,99}$	mV	bara A: 237,6 bara B: 198
Coefficientul de difuzie al Cu ²⁺	K_d	cm/s	$84,6 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de difuzie moleculară a Cu ²⁺	D_B	cm ² /s	$0,72 \cdot 10^{-5}$
Criteriul Reynolds exprimat în funcție de diametrul particulelor patului	Re_p	adim.	3,5
Densitatea electrolitului	ρ_l	g/cm ³	1
Vâscozitatea electrolitului	η_l	g/(cm·s)	10^{-2}
Criteriul Schmidt	Sc	adim.	1388,9
Sarcina ionului Cu ²⁺	Z	adim.	2
Constanta lui Faraday	F	mA·s/mol	$96.500 \cdot 10^3$
Concentrația Cu ²⁺	C	mol/cm ³	$0,3 \cdot 10^{-5}$

Tabelul 6
PARAMETRII FOLOSİȚI LA
CALCULUL $h_{t_0}^{fix}$ PENTRU REGIM
DE PAT FIX ; PULBERE DE GRAFIT
DIN CLASA GRANULOMETRICĂ
-0,125+ 0,016 cm

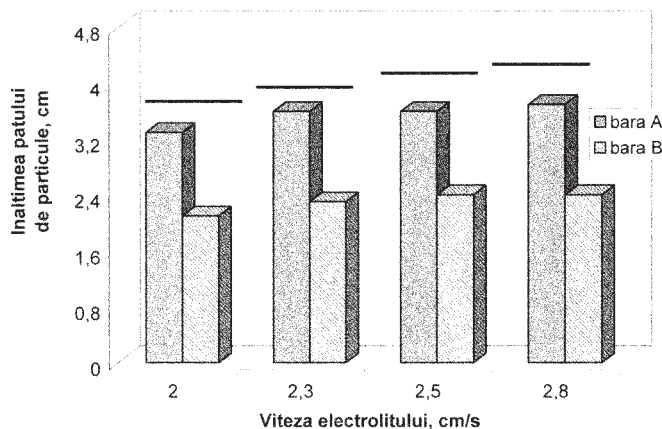
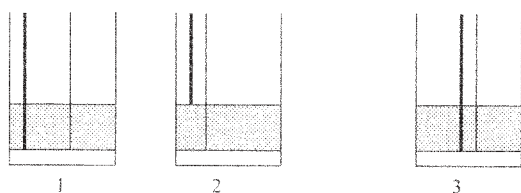


Fig. 1. Comparație între h_{exp} și $h_{t,o}$ (coloanele) pentru diferite tipuri de bară de curent și viteze de circulație a electrolitului; particule de grafit din clasa granulometrică $-0,6 + 0,4$ cm; $m_{particule\ grafit} = 12g$

1. Bară de curent de tip A



2. Bară de curent de tip B

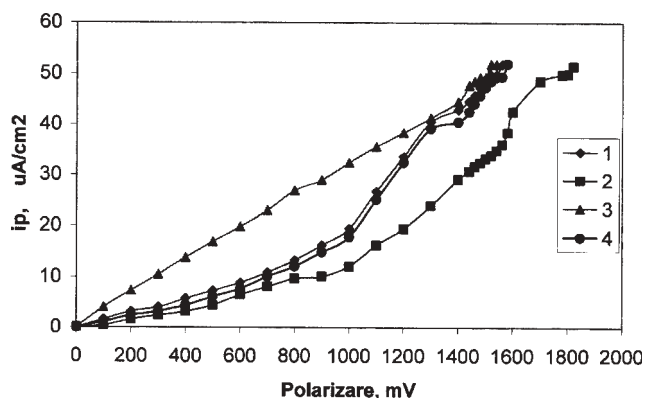
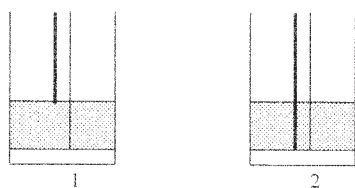


Fig. 4. Variația i_p în diferite zone ale patului catodic în raport cu polarizarea aplicată; particule de grafit din clasa granulometrică $-0,6 + 0,4$ cm; $m_{particule\ grafit} = 12g$; bară de curent de tip A; regim de pat fix

5, 7), la o suprapunere a curbelor de polarizare, ceea ce indică existența unor valori foarte apropiate sau chiar identice ale i_p între diferite zone ale patului.

Îmbunătățirea transferului de sarcină prin folosirea unei bare de curent de tip B, apare evidentă în figurile 6 și 7. Aspectul curbelor de polarizare este relativ linear, chiar și în cazul clasei granulometrice $-0,6 + 0,4$ cm (fig. 6), iar palierul specific atingerii curentului limită de difuzie i_L este bine evidențiat. Asigurarea unei distribuții uniforme a liniilor de curent în tot patul de particule, obținută prin folosirea unei bare de curent de tip B, compensează în

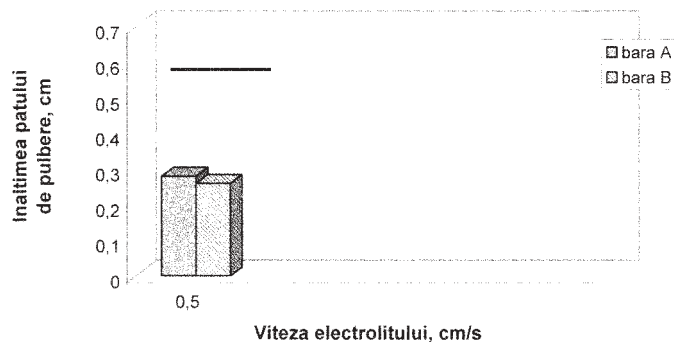


Fig. 2. Comparație între h_{exp} și $h_{t,o}$ (coloanele) pentru diferite tipuri de bară de curent și viteze de circulație a electrolitului; pulbere de grafit din clasa granulometrică $-0,125 + 0,016$ cm

Fig. 3. Reprezentarea schematică a amplasării electrozilor în patul catodic: — conductorul electric care polarizează bara de curent; — electrod de referință

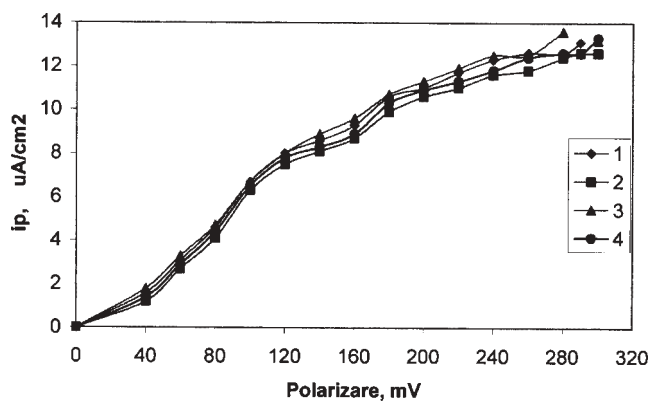


Fig. 5. Variația i_p în diferite zone ale patului catodic în raport cu polarizarea aplicată; pulbere de grafit din clasa granulometrică $-0,125 + 0,016$ cm; $m_{pulbere\ grafit} = 8g$; bară de curent de tip A; regim de pat fix

mare parte pierderile mari de curent care au loc în catodul particulat, chiar și în cazul celui format din particule cu diametrul mare ($-0,6 + 0,4$ cm), când diferențele între valorile i_p înregistrate între diferite zone ale patului sunt mult mai mici (fig. 6) decât în cazul folosirii unei bare de curent de tip A.

Influența operării în regim de pat fluidizat este foarte redusă în cazul catodului format din particule cu dimensiuni mari (fig. 8). În cazul folosirii unei bare de curent de tip A, curbele de polarizare sunt la fel de neregulate ca și în cazul regimului de pat fix, iar

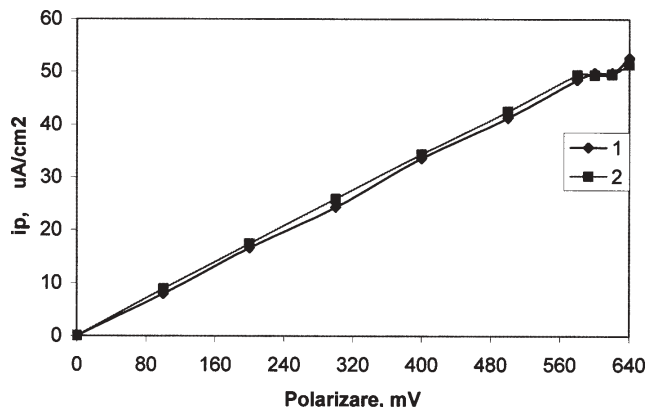


Fig. 6. Variația i_p în diferite zone ale patului catodic în raport cu polarizarea aplicată; particule de grafit din clasa granulometrică $-0,6+0,4$ cm; $m_{\text{particule grafit}} = 12$ g; bară de curent de tip B; regim de pat fix

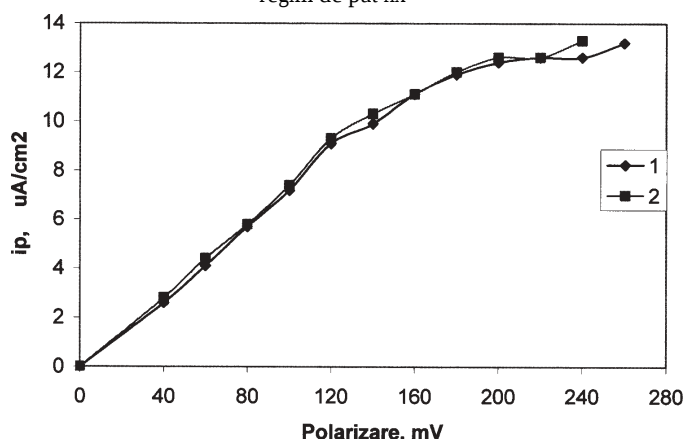


Fig. 7. Variația i_p în diferite zone ale patului catodic în raport cu polarizarea aplicată; pulbere de grafit din clasa granulometrică $-0,125+0,016$ cm; $m_{\text{pulbere grafit}} = 8$ g; bară de curent de tip B; regim de pat fix

creșterile densității de curent i_p sunt reduse. Creșterea coeficientului de transfer de masă K_d odată cu viteza de circulație a electrolitului compensează doar parțial pierderile de curent cauzate de creșterea porozității patului.

Asocierea unui câmp electric omogen, obținut prin folosirea unei bare de curent de tip B, cu creșterea vitezei de transfer de masă și de sarcină, ca urmare a operării în condiții de fluidizare optimă, nu compensează pierderile importante de curent în electrolit, induse de creșterea porozității patului prin fluidizare și diametrul mare al particulelor. În consecință, creșterile densității de curent catodic, i_p , sunt nesemnificative, inferioare chiar înregistrate în cazul folosirii unei bare de curent de tip A (fig. 8, 9). Câmpul electric omogen indus chiar din stadiul de regim de pat fix de către bara de curent de tip B, nu este îmbunătățit prin fluidizare, așa cum se întâmplă în cazul barei de curent de tip A. Principalele avantaje aduse de bara de curent de tip B în cazul granulometriei $-0,6+0,4$ cm, se referă la uniformitatea curbelor de curent (ceea ce induce o viteză uniformă a reacției electrochimice) și o evidențiere mai bună a polarizării la care se atinge curentul limită de difuzie (fig.9).

- folosirea în ecuațiile (1) și (2) a diametrului mediu al particulelor este o altă sursă de eroare; în realitate, nu toate particulele unei clase granulometrice, au diametrul egal cu media aritmetică a limitelor clasei granulometrice; fracțiunea de particule cu diametrul mai apropiat de limita inferioară a mărimii clasei granulometrice, este mult mai aproape de o structură conductivă continuă, în timp ce fracțiunea cu d_p apropiat de limită superioară a mărimii clasei granulometrice este

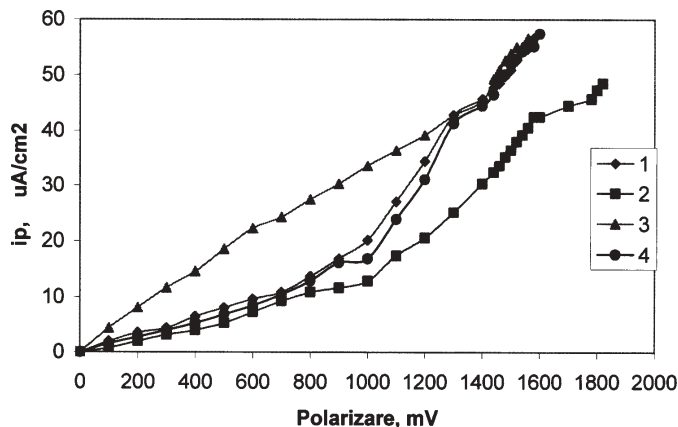


Fig. 8. Variația i_p în diferite zone ale patului catodic în raport cu polarizarea aplicată; particule de grafit din clasa granulometrică $-0,6+0,4$ cm; $m_{\text{particule grafit}} = 12$ g; bară de curent de tip A; regim de fluidizare optimă

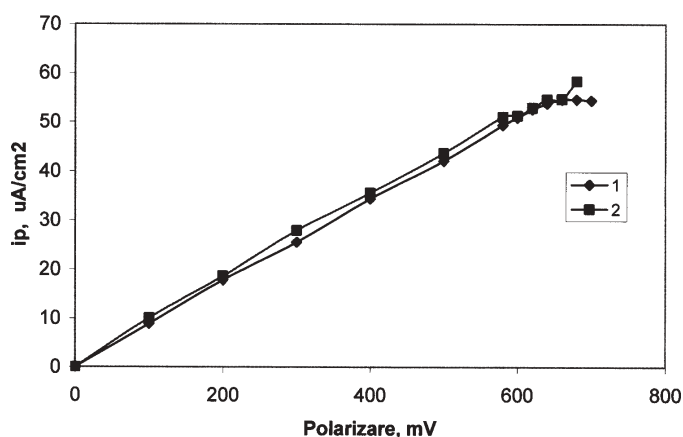


Fig. 9. Variația i_p în diferite zone ale patului catodic în raport cu polarizarea aplicată; particule de grafit din clasa granulometrică $-0,6+0,4$ cm; $m_{\text{particule grafit}} = 12$ g; bară de curent de tip B; regim de fluidizare optimă

mai apropiată de o structură cu conductanță medie sau redusă; comportarea electrochimică pe ansamblu, va fi influențată de fracțiunea cu ponderea cea mai mare;

- odată cu scăderea concentrației Cu^{2+} ca urmare a electrolizei, se modifică o serie de parametri K_d , i_L , i_o , care au fost considerați constanți în elaborarea modelului matematic.

Abaterile între valorile experimentale și cele calculate, cu relația:

$$\Delta h(\%) = \frac{h_{\text{exp.}} - h_{t,0}}{h_{\text{exp.}}} 100 \quad (7)$$

sunt pozitive, indiferent de dimensiunea clasei granulometrice și de viteza de curgere a electrolitului (tabelul 7). În regim de pat fix, abaterile obținute în cazul clasei granulometrice $-0,6+0,4$ cm sunt mai mici decât cele ale clasei granulometrice $-0,125+0,016$ cm. Considerând constanți parametrii ϵ , χ_i , d_p , K_d , z , F , c , din ecuația (2), valoarea $h_{t,0}^{\text{fix}}$ este direct influențată de diferența $\eta_{\text{bară}} - \eta_{0,99}$.

Ipoteza de la care s-a plecat în elaborarea modelului matematic a fost cea de existență în fiecare punct al patului catodic a unei densități de curent $\geq 99\%$ din densitatea curentului limită [9, 11]. În realitate, acest lucru nu este posibil, oricât de fină ar fi granulometria particulelor și omogenitatea câmpului electric. Prezența porozității, pierderile de curent în patul catodic și la marginile lui, nu permit asigurarea în fiecare punct al catodului a unei densități de curent atât de apropiate de curentul limită

Tabelul 7
 INFLUENȚA TIPULUI DE BARĂ DE CURENT (TABELUL 5) ȘI A VITEZEI DE CIRCULAȚIE
 A ELECTROLITULUI ASUPRA ERORII RELATIVE Δh

Clasa granulometrică Cm	Eroarea, Δh , %							
	Pat fix			Pat fluidizat				
	v cm/s	A	B	v = 2,3 cm/s		v = 2,5 cm/s		v = 2,8, cm/s
-0,6+0,4	< 2	+13	+45	A	B	A	B	A
-0,125+0,016	< 0,5	+55	+58	-	-	-	-	-

de difuzie. În cazul granulometriei fine, catodul se apropie de o structură conductivă continuă, porozitatea patului catodic și pierderile de curent sunt reduse, diferența $\eta_{\text{bară}} - \eta_{0,99}$ este mică, iar valoarea $h_{t,0}^{\text{fix}}$ este mică. În cazul granulometriei mari, porozitatea ridicată asociată cu pierderile mari de curent și neomogenitatea distribuției potențialului electric în patul catodic, conduc la o diferență $\eta_{\text{bară}} - \eta_{0,99}$ mai mare, respectiv la o valoare ridicată a $h_{t,0}^{\text{fix}}$.

În cazul clasei granulometrice -0,6+0,4 cm (fig. 1) abaterile obținute pentru cazul folosirii barei de curent de tip A sunt mult mai mici decât cele obținute în cazul folosirii barei de curent de tip B. Folosirea unei bare de curent care imprimă o distribuție uniformă a curentului în patul catodic (B), asigură o eficiență ridicată a transferului de sarcină și implicit o suprafață activă mare a catodului și are ca rezultat reducerea înălțimii patului catodic. În cazul folosirii barei de curent A, viteza redusă de transfer a sarcinii electrice, neuniformitatea distribuției curentului în pat și pierderile de curent, trebuie compensate printr-o suprafață de contact mai mare între particule și specia activă, realizabilă printr-o înălțime mai mare a patului catodic.

Concluzii

Modelul matematic elaborat pentru calculul înălțimii patului catodic poate fi aplicat pentru un catod format din particule și pulberi de grafit, dar trebuie luat în considerare un factor de corecție al valorilor calculate. Ipotezele simplificatoare de la care s-a plecat conduc la erori ridicate (peste 50% în cazul granulometriei fine) ale valorii calculate comparativ cu cea determinată experimental. Coeficientul de corecție trebuie să țină seama de variațiile importante ale unor parametri pe parcursul procesului de electroliză (neuniformitatea polarizării, modificări ale coeficientului de transfer de masă, modificarea porozității, scăderea concentrației speciei electrochimic active etc.).

Bibliografie

1. COMINELLIS, C., CHEN, G., Electrochemistry for the Environment, Eds. ISBN 978-0-387-36922-8, Hardcover, 2006
2. MULABA-BAFUBIANDI, A.F., WAANDERS, F.B., Hyperfine Interactions, **161**, nr. 1, 2005, p. 33
3. SHIRVANIAN, P.A., CALO, J.M., Journal of Applied Electrochemistry, **35**, nr. 1, 2006, p. 101
4. CHANTURIA, V.A., KALMYKOV, V.N. (et al.), Journal of Mining Science, **40**, nr. 6, 2005, p. 619
5. HOR, Y.P., MOHAMED, N., Journal of Applied Electrochemistry, **35**, nr. 6, 2006, p. 609
6. SABACKY, J., EVANS, J.W., J. Electrochem. Soc., **126**, 1979, p. 1176
7. SABACKY, J., EVANS, J.W., Metallurgical Trans., **8B**, 1977, p. 5
8. BEENACKERS, A., VAN SWAAIJ, W.P., WELMERS, A., Electrochim. Acta, **22**, 1977, p. 1277
9. KREYSA G., Electrochim. Acta, **23**, 1978, p. 1351
10. MIHAI, A.M., Recuperarea electrochimică a cuprului din ape de deversare, Teză de doctorat, Universitatea Babeș Bolyai Cluj Napoca, 2000
11. MIHAI, A., MIHALY COZMUȚA, L., TOADER, C., Rev.Chim. (București), **53**, nr. 9, 2002, p.595
12. COEURET, F., PAULIN, M., J. Appl. Electrochem., **18**, 1988, p. 162
13. JINESCU, G., Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983, cap. 12,14
14. HUH, T., EVANS, J.W., J. Electrochem. Sci. Tech., **2**, 1987, p. 308
15. FONTES, E., LAGERGREN, C., SIMONSSON, D., Electrochim. Acta, **18**, 1993, p. 2669
16. ONICIU, L., MUREȘAN, L., Electrochimie aplicată, Presa Universitară Clujeană, Cluj Napoca, 1988.
17. GOODRIDGE, F., WRIGHT, A.R., Porous Flow-Through and Fluidized Bed Electrodes, în A Comprehensive Treatise of Electrochemistry, J. O'M Bockris, B.E. Conway, E. Yeager și R.E. White (eds.), **6**, Plenum Press, New York, 1981, p. 393

Intrat în redacție: 20.12.2006

