

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

TEZĂ DE DOCTORAT

*STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND APLICAREA UNOR
METODE ELECTROCHIMICE ÎN PROTECȚIA MEDIULUI*

*STUDIES AND RESEARCHES CONCERNING THE
APPLICATION FOR SOME ELECTROCHEMICAL METHODS
FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION*

Rezumat

Conducător Științific:

Prof. dr. ing. IONEL CONSTANTINESCU

Doctorand:

Asist. ing. SIMONA CĂPRĂRESCU

CUPRINS

| | Pag. |
|---|------|
| <u>A.</u> | |
| <u>SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI</u> | 1 |
| <u>B.</u> | |
| <u>DOCUMENTARE</u> | 2 |
| 1. | 2 |
| 1.1. | 2 |
| 2. | 9 |
| 2.1. | 9 |
| 2.2. | 9 |
| 2.3. | 10 |
| 2.4. | 12 |
| 2.4.1. | 12 |
| 2.4.2. | 12 |
| 2.4.3. | 13 |
| 2.4.4. | 13 |
| 2.4.5. | 13 |
| 2.5. | 13 |
| 2.6. | 17 |
| 2.6.1 | 17 |
| 2.6.2. | 17 |
| 2.6.3. | 21 |
| 2.6.4. | 23 |
| 2.6.5. | 26 |
| 2.6.5.1. | 26 |
| 2.6.6. | 36 |
| 2.6.6.1 | 36 |
| 2.6.6.2. | 41 |
| 2.6.7. | 44 |
| 2.6.7.1. | 44 |
| 2.6.7.2. | 45 |
| 2.6.7.3. | 49 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| C. | <u>CERCETĂRI EXPERIMENTALE</u> | 52 |
| 3. | METODE ELECTROCHIMICE SI MATERIALE..... | 53 |
| 3.1. | Electrozi și celule utilizate..... | 53 |
| 3.1.1. | Electrozi de lucru..... | 53 |
| 3.1.2. | Membrane schimbătoare de ioni | 53 |
| 3.1.3. | Celule electrochimice..... | 55 |
| 3.2. | Soluțiile de electrolit..... | 57 |
| 3.3. | Aparatura utilizată și tehnicile experimentale..... | 57 |
| 3.3.1. | Aparatura utilizată..... | 57 |
| 3.3.2. | Tehnici experimentale..... | 58 |
| 4. | STUDIUL ÎNDEPĂRTĂRII IONILOR DE CUPRU DIN APELE REZIDUALE PRIN ELECTRODIALIZĂ CU MEMBRANE SCHIMBATOARE DE IONI..... | 59 |
| 4.1. | Caracterizarea celulei de electrodializă în regim potențiostatic, fără recircularea electrolitului..... | 59 |
| 4.1.1. | Influența tensiunii aplicate asupra soluțiilor de electrolit..... | 59 |
| 4.1.2. | Influența asupra conductivității soluțiilor de electrolit..... | 61 |
| 4.1.3. | Influența asupra pH-ului soluțiilor de electrolit..... | 64 |
| 4.1.4. | Influența asupra concentrației de ioni de cupru a soluției de electrolit..... | 67 |
| 4.1.5. | Electrodepunerea cuprului pe electrod..... | 69 |
| 4.1.6. | Capacitatea de reținere ionică a membranelor schimbătoare de ioni..... | 74 |
| 4.2. | Caracterizarea celulei de electrodializă în regim potențiostatic, cu recircularea electrolitului | 77 |
| 4.2.1. | Influența tensiunii aplicate asupra soluțiilor de electrolit..... | 78 |
| 4.2.2. | Influența asupra conductivității soluțiilor de electrolit..... | 81 |
| 4.2.3. | Influența asupra pH-ului soluțiilor de electrolit..... | 86 |
| 4.2.4. | Influența asupra concentrației de ioni de cupru a soluției de electrolit..... | 89 |
| 4.2.5. | Electrodepunerea cuprului pe electrod..... | 93 |
| 4.2.6. | Capacitatea de reținere ionică a membranelor schimbătoare de ioni..... | 97 |
| 5 | STUDIUL ÎNDEPĂRTĂRII IONILOR DE CUPRU DIN APE REZIDUALE UTILIZÂND O CELULĂ DE ELECTRODIALIZĂ CU 5 COMPARTIMENTE | 99 |
| 5.1. | Influența tensiunii aplicate asupra soluțiilor de electrolit..... | 101 |
| 5.2. | Influența asupra conductivității soluțiilor de electrolit..... | 102 |
| 5.3. | Influența asupra pH-ului soluțiilor de electrolit..... | 103 |
| 5.4. | Influența asupra concentrației de ioni de cupru a soluției de electrolit..... | 103 |
| 5.5. | Electrodepunerea cuprului pe electrod..... | 104 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 6. | CARACTERIZAREA MEMBRANELOR SCHIMBĂTOARE DE IONI UTILIZAND DIFERITE TEHNICI EXPERIMENTALE..... | 106 |
| 6.1. | Caracterizarea soluțiilor de electrolit și a membranelor schimbătoare de ioni prin spectroscopia FT-IR | 106 |
| 6.1.1. | Spectroscopia FT-IR pentru soluțiile de electrolit..... | 106 |
| 6.1.2. | Spectroscopia FT-IR pentru membranele schimbătoare de ioni analizate în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului, în cadrul celulei de electrodializă cu 3 compartimente..... | 112 |
| 6.1.3. | Spectroscopia FT-IR pentru membranele schimbătoare de ioni analizate în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului, în cadrul celulei de electrodializă cu 3 compartimente..... | 124 |
| 6.1.4. | Spectroscopia FT-IR pentru membranele schimbătoare de ioni analizate în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului, în cadrul celulei de electrodializă cu 5 compartimente..... | 129 |
| 6.2. | Determinarea conductivității ionice a membranelor schimbătoare de ioni prin spectroscopia de impedanță electrochimică..... | 132 |
| 6.2.1. | Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru membranele schimbătoare de ioni utilizate în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului | 139 |
| 6.2.2. | Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru membranele schimbătoare de ioni utilizate în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului | 142 |
| 7. | MODELARE MATEMATICA PENTRU CELULA DE ELECTRODIALIZĂ CU TREI COMPARTIMENTE ȘI CU MEMBRANE SCHIMBĂTOARE DE IONI..... | 149 |
| D. | CONCLUZII GENERALE | 161 |
| | Bibliografie..... | 164 |
| | Lucrări publicate și participări la conferințe naționale și internaționale..... | 176 |

A. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI

Teza de doctorat are ca *scop principal* studiul aplicării unor metode electrochimice în protecția mediului. Ca poluant am ales cuprul din apele reziduale provenite de la secțiile de depuneri galvanice, iar ca procedeu electroodializă utilizând membrane schimbătoare de ioni.

Electrodializa se utilizează astăzi din ce în ce mai mult la prelucrarea efluenților ce conțin poluanți deosebit de toxici, dar în concentrații mici și unde metodele obișnuite, cum ar fi osmoza, osmoza inversă sunt inaccesibile din punct de vedere economic.

Obiectivele care stau la baza tezei sunt:

- ✓ Obținerea unei celule de electroodializă pentru îndepărtarea ionilor de cupru din apele reziduale și caracterizarea acestei celule în regim potențiostatic, cu și fără recircularea electrolitului (*capitolul 3 și capitolul 4*)
- ✓ Pentru a evidenția eficiența procesului de îndepărtare, la sistemul electrochimic propus s-au mai adăgat încă două compartimente, obținându-se astfel o celulă de electroodializă cu 5 compartimente. S-a studiat influența tensiunii de lucru aplicate celulei de electroodializă asupra soluțiilor de electrolit, conductivitatea soluțiilor, pH-ul soluțiilor, concentrația soluțiilor, fluxul masic în regim potențiostatic, cu recircularea electrolitului (*capitolul 5*)
- ✓ Caracterizarea membranelor schimbătoare de ioni folosite în cadrul celulei de electroodializă cu trei compartimente utilizând diferite tehnici experimentale (spectroscopia FT-IR, spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS)) (*capitolul 6*)
- ✓ Realizarea unui model matematic pentru verificarea datelor experimentale obținute cu ajutorul celulei de electroodializă cu trei compartimente și cu membrane schimbătoare de ioni. Performanțele celulei de electroodializă depind atât de condițiile de operare cât și de structura celulei. Modelul propus oferă date privind procentul de separare (S) pentru valori diferite ale concentrațiilor soluțiilor și tensiunii de lucru aplicate celulei de electroodializă (*capitolul 7*).

Aceste aspecte contribuie la îndepărtarea metalelor grele din ape reziduale care constituie un domeniu preferat de aplicare al electroodializei aducând astfel elemente originale.

În cele ce urmează sunt prezentate cele mai semnificative rezultate din cadrul tezei. Pentru simplificare au fost păstrate notațiile și referințele din volumul complet al tezei de doctorat.

3. METODE ELECTROCHIMICE ȘI MATERIALE

3.1. Electrozi și celule utilizate

3.1.1. Electrozi de lucru

Electrozii utilizați în cadrul sistemului electrochimic propus au fost din plumb de puritate 99,9%, datorită faptului că sunt ușor de manevrat în interiorul sistemului; plumbul este inert chimic și electrochimic și permite descărcarea O_2 care poate mai departe oxida aditivi organici adăugați ca agenți de lucru.

S-au utilizat doi electrozi din plumb, aria efectivă de lucru a fost pentru fiecare de 28,26 cm^2 . Grosimea fiecărui electrod de plumb a fost de 1 mm.

3.1.2. Membrane schimbătoare de ioni

Membranele schimbătoare de ioni utilizate au fost cele de tipul Purolite A400, Purolite A500 (membrane schimbătoare de anioni), Purolite PPC100 și Purolite C104 (membrane schimbătoare de cationi) (acestea au fost realizate în cadrul Institutului INCDCP-ICECHIM)..

Rolul acestor membrane schimbătoare de ioni în electrodiализă este acela că pot separa ionii din soluție permițând difuzia lor prin membrană și împiedicând pe cea a moleculelor; membranele cationice permit numai difuzarea cationilor, iar cele anionice numai difuzarea anionilor.

3.1.3. Celule electrochimice

Am utilizat o celulă de electrodiализă cu trei compartimente de construcție proprie și cu membrane schimbătoare de ioni. În cadrul celulei de electrodiализă membrana schimbătoare de anioni a fost amplasată după electrodul de plumb de la anod, iar membrana schimbătoare de cationi a fost amplasată după electrodul de plumb de la catod (fig. 3.2).

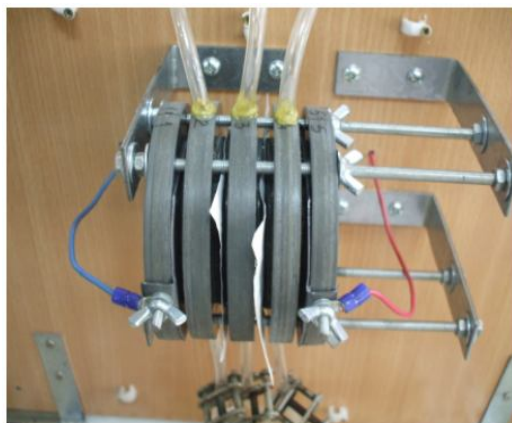


Fig. 3.2. Instalația de electrodiализă cu membranele schimbătoare de anioni și cationi

Celula de electroodializă cu 3 compartimente a fost confecționată din poliamidă 6 armată cu fibră de sticlă.

Soluția de depoluat este introdusă în interiorul unității de electroodializă. Sub influența gradientului de potențial existent în fiecare celulă, cationii din soluție migrează către catod și anionii către anod.

La asamblarea celulei de electroodializă distanța dintre anodul și catodul de plumb a fost de 50 mm. Aria efectivă de lucru a membranelor a fost fiecare de $28,26 \text{ cm}^2$.

Ca rezultat al procesului de transport, cationic și anionic, efluentul din cele trei compartimente serie alternante se diluează în poluanți în compartimentul central și se îmbogățește/concentrează în poluanți în compartimentul imediat următor. Soluția diluată converge în final spre o conductă colectoare a efluentului purificat, putând fi recirculată în procesul tehnologic sau deversată în conformitate cu specificațiile și standardele de mediu, în timp ce efluentul concentrat va conține o cantitate de poluanți suficient de mare pentru a permite o operație corespunzătoare de reintroducere/reciclare în circuitul tehnologic. În mod similar se procedează și cu producția de reacție de la electrod.

3.2. Soluțiile de electrolit

Pentru prepararea soluțiilor de electrolit folosite în cadrul celulei de electroodializă s-au utilizat sulfat de cupru hidratat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), acid sulfuric concentrat (Merck) și apă distilată. S-au preparat soluții de diferite concentrații (1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm, 8000 ppm ioni de cupru), la temperatura camerei (25°C). Raportul molar între $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și H_2SO_4 a fost de 1:1.

3.3. Aparatura utilizată și tehnicile experimentale

3.3.1. Aparatura utilizată

În cadrul tezei s-au utilizat pentru obținerea datelor experimentale următoarele aparate:

- sursa de curent de tipul LAB/EC 3020, 0 - 30 V DC, 0 - 20 A;
- conductometrul de tip WA-100 ATC (Voltcraft, Germania);
- pH-metru de tip HI 8915 (HANNA Instruments, Germania);
- pompa peristaltică ISMATEC MS-CA4/620, cu 4 canale.

3.3.2. Tehnici experimentale

Determinările de spectroscopie FT-IR au fost efectuate cu ajutorul unui spectrofotometru FT-IR, Tensor 37 interfațat cu un calculator Intel Pentium 4,2 GHz.

Determinările de spectroscopie de impedanță au fost efectuate cu ajutorul unui potențiostat Voltalab 40 prevăzut cu modul de impedanță inclus și interfațat cu un calculator Intel Pentium 4,2 GHz.

4. STUDIUL ÎNDEPĂRTĂRII IONILOR DE CUPRU DIN APELE REZIDUALE PRIN ELECTRODIALIZĂ CU MEMBRANE SCHIMBĂTOARE DE IONI

În cadrul acestui capitol sunt prezentați principalii parametri care au fost urmăriți: tensiunea de lucru, conductivitatea soluțiilor, pH-ul soluțiilor, concentrația soluțiilor, fluxul masic, utilizând celula de electroodializă cu trei compartimente. De asemenea s-a determinat capacitatea de reținere ionică a membranelor schimbătoare de ioni. Celula de electroodializă descrisă în subcapitolul 3.1.3 a funcționat în regim potențiostatic, fără și cu recircularea electrolitului.

4.1. Caracterizarea celulei de electroodializă în regim potențiostatic, fără recircularea electrolitului

În cadrul acestor experimente s-au utilizat soluții de electrolit de diferite concentrații (1000 ppm - 8000 ppm ioni de cupru), tensiuni de lucru aplicate celulei de electroodializă cu trei compartimente cu valori de 3,5 V, 5 V, 7,5 V și 9 V, membrane schimbătoare de ioni de tipul Purolite C104, Purolite PPC100, Purolite A400 și Purolite A500. Timpul de lucru pentru fiecare experiment a fost de 3 ore. În cadrul celulei de electroodializă membranele au fost aranjate alternativ și pentru fiecare experiment acestea au fost grupate astfel: membrana de tipul Purolite C104 cu membrana de tipul Purolite A400 și respectiv membrana de tipul Purolite PPC100 cu membrana de tipul Purolite A500. Volumul de soluție utilizat pentru fiecare compartiment a fost de 48,04 ml.

În cele ce urmează sunt prezentate cele mai bune rezultate obținute la concentrațiile de 1000 ppm și 8000 ppm.

4.1.1. Influența tensiunii aplicate asupra soluțiilor de electrolit

Variația curentului în timp la diferite tensiuni aplicate celulei de electroodializă, a fost înregistrată la anumite intervale de timp pentru concentrațiile soluțiilor de 1000 ppm și 8000 ppm.

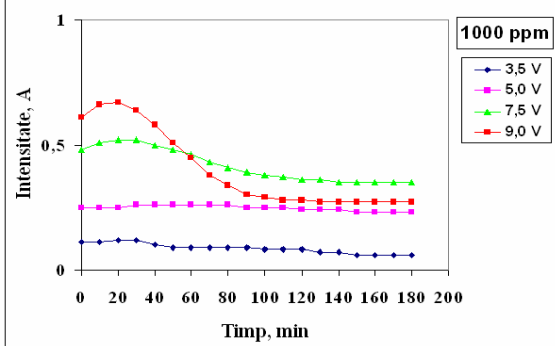


Fig. 4.1 Curbe de polarizare potențiostatică pentru membranele de tipul Purolite C104, Purolite A400 la concentrația de 1000 ppm

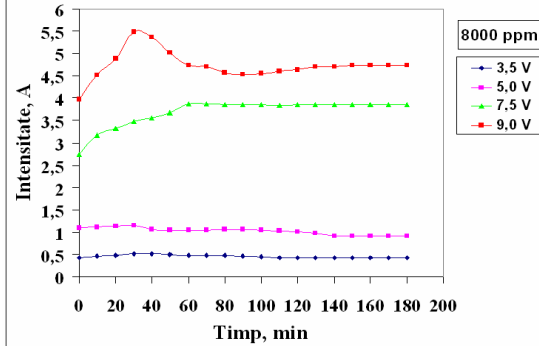


Fig. 4.4 Curbe de polarizare potențiostatică pentru membranele de tipul Purolite C104, Purolite A400 la concentrația de 8000 ppm

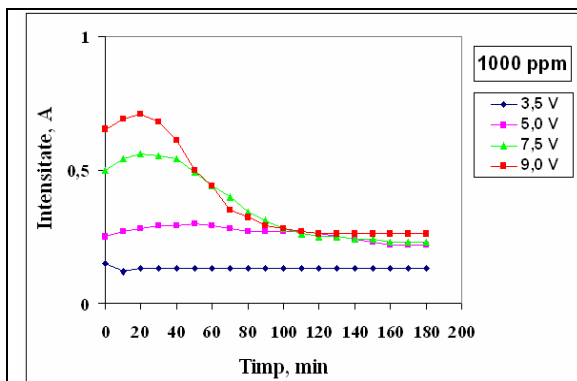


Fig. 4.5. Curbe de polarizare potențiosstatică pentru membranele de tipul Purolite PPC100, Purolite A500 la concentrația de 1000 ppm

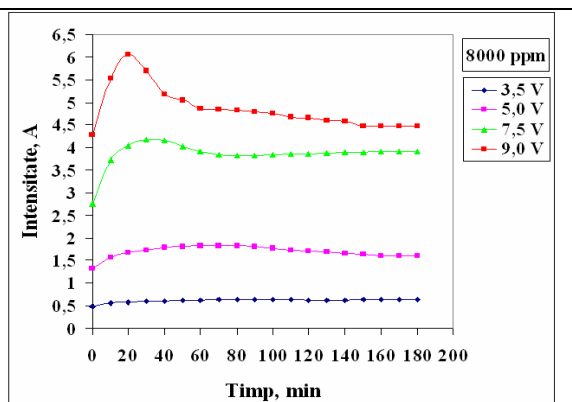


Fig. 4.8. Curbe de polarizare potențiosstatică pentru membranele de tipul Purolite PPC100, Purolite A500 la concentrația de 8000 ppm

Din figurile 4.1 – 4.8 s-a observat faptul că intensitatea crește în timp o dată cu creșterea concentrației soluției deoarece rezistența instalației de electroodializă descrește datorită transferului de ioni. Curbele de polarizare potențiosstatică prezintă o valoare maximă în intervalul de timp 20 – 40 minute atunci când rezistența celulei a fost minimă și apoi descrește cu creșterea timpului rămânând constantă după 120 de minute. Intensitatea crește cu creșterea concentrației, fapt ce poate fi explicat prin faptul că valoarea conductivității ionice a soluțiilor crește cu creșterea concentrațiilor. Creșterea intensității cu creșterea tensiunii aplicate se datorează comportării ohmice a soluțiilor pentru valori ridicate ale tensiunii aplicate, o valoare ridicată a intensității obținându-se la tensiunea aplicată de 9 V.

4.1.2. Influența asupra conductivității soluțiilor de electrolit

În tabelele 4.1 – 4.8 sunt prezentate valorile conductivității soluțiilor de electrolit măsurate la temperatura camerei (25 °C) la sfârșitul experimentului. S-au luat probe atât din soluțiile inițiale cât și din soluțiile obținute în cele 3 compartimente, după 3 ore de experiment.

Tab. 4.1 Valorile conductivității soluțiilor la diferite valori ale tensiunii de lucru aplicate, concentrația soluției 1000 ppm, la temperatura camerei, pentru Purolite C104 și Purolite A400

| Timp, h | Probă | Conductivitatea, mS | | | |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 3,5 V | 5,0 V | 7,5 V | 9,0 V |
| 0 | soluția inițială | 17 | 17 | 17 | 17 |
| 3 | soluția din spațiul anodic | 23 | 32 | 37 | 41 |
| | soluția din spațiul central | 17 | 19 | 21 | 23 |
| | soluția din spațiul catodic | 14 | 10 | 7 | 2 |

Tab. 4.4. Valorile conductivității soluțiilor la diferite valori ale tensiunii de lucru aplicate, concentrația soluției 8000 ppm, la temperatura camerei, pentru Purolite C104 și Purolite A400

| Timp, h | Probă | Conductivitatea, mS | | | |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 3,5 V | 5,0 V | 7,5 V | 9,0 V |
| 0 | soluția inițială | 105 | 105 | 105 | 105 |
| 3 | soluția din spațiul anodic | 141 | 168 | 221 | 360 |
| | soluția din spațiul central | 122 | 130 | 165 | 260 |
| | soluția din spațiul catodic | 120 | 95 | 68 | 50 |

Tab. 4.5. Valorile conductivității soluțiilor la diferite valori ale tensiunii de lucru aplicate, concentrația soluției 1000 ppm, la temperatura camerei, pentru Purolite PPC100 și Purolite A500

| Timp, h | Probă | Conductivitatea, mS | | | |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 3,5 V | 5,0 V | 7,5 V | 9,0 V |
| 0 | soluția inițială | 18 | 18 | 18 | 18 |
| 3 | soluția din spațiul anodic | 27 | 36 | 41 | 49 |
| | soluția din spațiul central | 18 | 18 | 18 | 18 |
| | soluția din spațiul catodic | 13 | 7 | 3 | 1 |

Tab. 4.8. Valorile conductivității soluțiilor la diferite valori ale tensiunii de lucru aplicate, concentrația soluției 8000 ppm, la temperatura camerei, pentru Purolite PPC100 și Purolite A500

| Timp, h | Probă | Conductivitatea, mS | | | |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 3,5 V | 5,0 V | 7,5 V | 9,0 V |
| 0 | soluția inițială | 165 | 165 | 165 | 165 |
| 3 | soluția din spațiul anodic | 200 | 305 | 430 | 570 |
| | soluția din spațiul central | 160 | 161 | 162 | 165 |
| | soluția din spațiul catodic | 145 | 72 | 100 | 145 |

Din datele prezentate în tabelele 4.1 – 4.8 s-a observat faptul că valorile conductivității pentru diferite soluții cresc în compartimentul anodic datorită descărcării oxigenului, fapt ce conduce la acidifierea soluției. Descreșterea conductivității, aparent anormal, în compartimentul catodic este o consecință directă a reacției de electrodepunere a cuprului pe catod, scăderea concentrației acestora contribuind la scăderea valorii conductivității respective. Acest aspect este confirmat de nivelul de cupru metalic depus pe catod care poate fi observat la sfârșitul fiecărui experiment când celula este dezamblată.

4.1.3. Influența asupra pH-ului soluțiilor de electrolit

În figurile 4.9 – 4.16 sunt prezentate valorile pH-ului, măsurate la temperatura camerei (25 °C), pentru diferite concentrații ale soluțiilor și diferite tipuri de membrane.

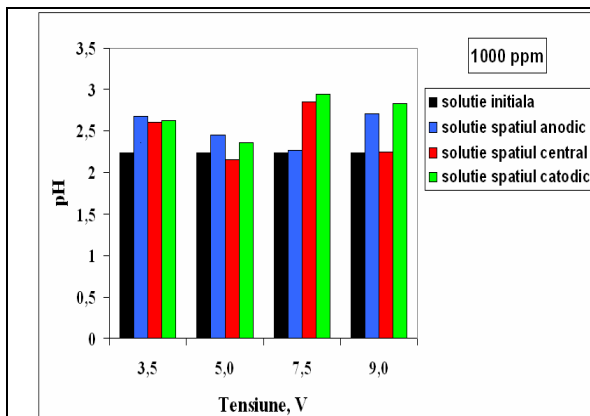


Fig. 4.9. Variația pH-ului în funcție de tensiunea de lucru pentru Purolite C104, Purolite A400 la concentrația de 1000 ppm

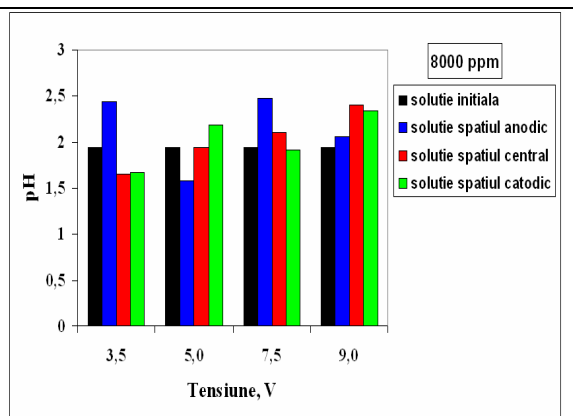


Fig. 4.12. Variația pH-ului în funcție de tensiunea de lucru pentru Purolite C104, Purolite A400 la concentrația de 8000 ppm

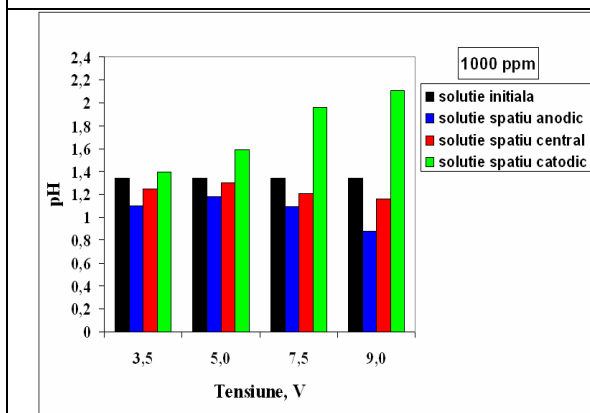


Fig. 4.13. Variația pH-ului în funcție de tensiunea de lucru pentru Purolite PPC100, Purolite A500 la concentrația de 1000 ppm

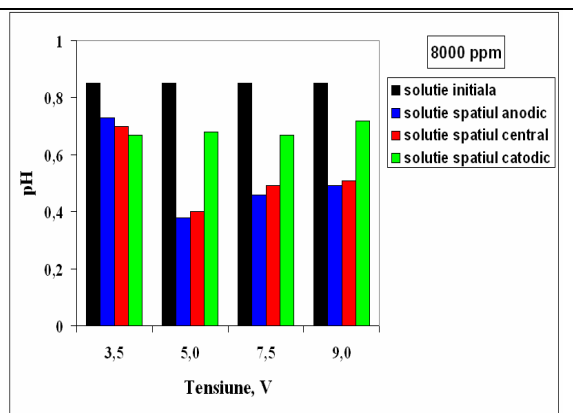


Fig. 4.16. Variația pH-ului în funcție de tensiunea de lucru pentru Purolite PPC100, Purolite A500 la concentrația de 8000 ppm

Din figurile 4.9 – 4.16 s-a observat faptul că, valorile pH-ului se află în domeniul acid datorită faptului că soluțiile care provin din apele reziduale de spălare de la depunerile galvanice conțin acid sulfuric. Valorile pH-ului descresc în compartimentul anodic datorită formării H^+ ca rezultat a descărcării oxigenului. Creșterea valorilor pH-ului în compartimentul catodic poate fi explicat printr-o descărcare parțială a ionilor de cupru de protonii induși printr-un potențial depășit cauzată de creșterea tensiunii aplicate. La valoarea de 8000 ppm ale soluțiilor de electrolit și la valoarea de 9 V ale tensiunii de lucru aplicate, pentru toate valorile debitelor, valoarea pH-ului crește, posibil datorită rezistenței celulei de electrodiализă.

4.1.4. Influența asupra concentrației de ioni de cupru a soluției de electrolit

Pentru determinarea concentrației ionilor de cupru, după 3 ore de experiment, s-au prelevat probe din soluțiile finale obținute în fiecare compartiment al celulei de electroodializă utilizând soluții de concentrații diferite. Concentrația ionilor de cupru a fost obținută prin titrarea soluțiilor și exprimată în g/l.

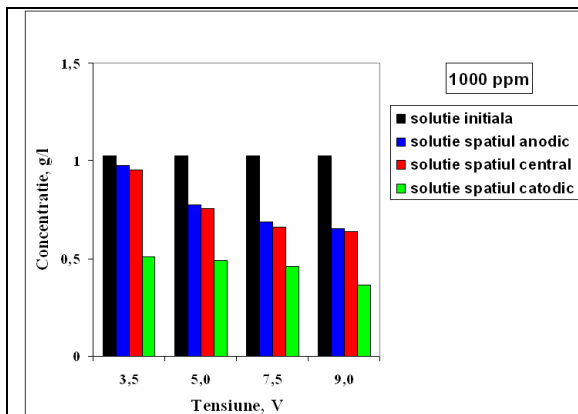


Fig. 4.17. Variația concentrației ionilor de cupru în funcție de tensiunea de lucru aplicată pentru Purolite C104, Purolite A400, la concentrația de 1000 ppm

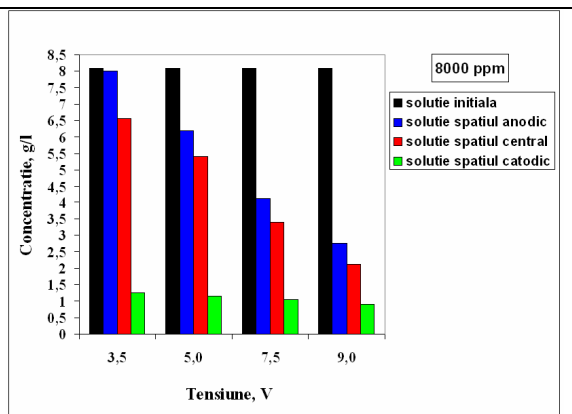


Fig. 4.20. Variația concentrației ionilor de cupru în funcție de tensiunea de lucru aplicată pentru Purolite C104, Purolite A400, la concentrația de 8000 ppm

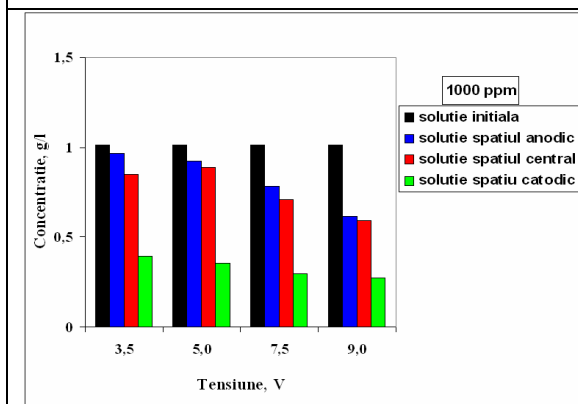


Fig.4.21. Variația concentrației ionilor de cupru în funcție de tensiunea de lucru aplicată pentru Purolite PPC100, Purolite A500, la concentrația de 1000 ppm

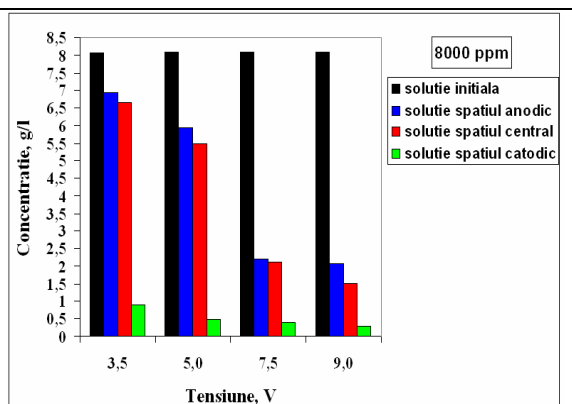


Fig.4.24. Variația concentrației ionilor cupru în funcție de tensiunea de lucru aplicată pentru Purolite PPC100, Purolite A500, la concentrația de 8000 ppm

Din figurile 4.17 – 4.24 s-a observat faptul că valorile concentrațiilor ionilor de cupru scad cu creșterea tensiunii aplicate celulei de electroodializă. Scăderea concentrației în compartimentul catodic se datorează reacției de electrodepunere a cuprului pe electrodul de plumb de la catod. Concentrația ionilor de cupru a scăzut în compartimentul central deoarece în acest compartiment se obțin soluțiile purificate. În compartimentul anodic valorile concentrațiilor soluțiilor sunt apropiate de concentrațiile inițiale deoarece în acest compartiment se obține soluția concentrată.

4.1.5. Electrodepunerea cuprului pe electrod

În tabelele 4.9 – 4.16 sunt evidențiate valorile calculate ale fluxului masic pentru toate tipurile de membrane schimbătoare de ioni utilizate în cadrul celulei de electroodializă, la diferite concentrații ale soluțiilor de electrolit exprimate în g/l, respectiv la diferite valori ale tensiunii de lucru, după 3 ore de experiment.

Tab. 4.9. Cantitatea de cupru depusă pe electrod exprimată sub formă de flux masic pentru Purolite C104, Purolite A400, la diferite valori ale tensiunii de lucru și concentrația inițială a soluției de 1000 ppm

| $C_o,$ g/l | $C_f,$ g/l | $\Delta C,$ g/l | $\Delta V,$ l | $\Delta m,$ g | $J_{masic},$ g/m ² ·h | Tensiune, V |
|---------------|---------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------|
| 1 | 0,51 | 0,49 | 0,048 | 0,0234 | 24,87 | 3,5 |
| | 0,49 | 0,51 | | 0,0245 | 26,01 | 5,0 |
| | 0,46 | 0,54 | | 0,0260 | 27,64 | 7,5 |
| | 0,36 | 0,64 | | 0,0305 | 32,37 | 9,0 |

Tab. 4.12. Cantitatea de cupru depusă pe electrod exprimată sub formă de flux masic pentru Purolite C104, Purolite A400, la diferite valori ale tensiunii de lucru și concentrația inițială a soluției de 8000 ppm

| $C_o,$ g/l | $C_f,$ g/l | $\Delta C,$ g/l | $\Delta V,$ l | $\Delta m,$ g | $J_{masic},$ g/m ² ·h | Tensiune, V |
|---------------|---------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------|
| 8 | 1,27 | 6,73 | 0,048 | 0,3230 | 342,91 | 3,5 |
| | 1,16 | 6,84 | | 0,3282 | 348,45 | 5,0 |
| | 1,04 | 6,96 | | 0,3341 | 354,65 | 7,5 |
| | 0,91 | 7,09 | | 0,3402 | 361,17 | 9,0 |

Tab. 4.13. Cantitatea de cupru depusă pe electrod exprimată sub formă de flux masic pentru Purolite PPC100, Purolite A500, la diferite valori ale tensiunii de lucru și concentrația inițială a soluției de 1000 ppm

| $C_o,$ g/l | $C_f,$ g/l | $\Delta C,$ g/l | $\Delta V,$ l | $\Delta m,$ g | $J_{masic},$ g/m ² ·h | Tensiune, V |
|---------------|---------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------|
| 1 | 0,39 | 0,61 | 0,048 | 0,0291 | 30,90 | 3,5 |
| | 0,35 | 0,64 | | 0,0310 | 32,86 | 5,0 |
| | 0,30 | 0,70 | | 0,0337 | 35,79 | 7,5 |
| | 0,28 | 0,72 | | 0,0348 | 36,93 | 9,0 |

Tab. 4.16. Cantitatea de cupru depusă pe electrod exprimată sub formă de flux masic pentru Purolite PPC100, Purolite A500, la diferite valori ale tensiunii de lucru și concentrația inițială a soluției de 8000 ppm

| $C_o,$ g/l | $C_f,$ g/l | $\Delta C,$ g/l | $\Delta V,$ l | $\Delta m,$ g | $J_{masic},$ g/m ² ·h | Tensiune, V |
|---------------|---------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------|
| 8 | 0,90 | 7,10 | 0,048 | 0,3410 | 361,99 | 3,5 |
| | 0,49 | 7,51 | | 0,3605 | 382,70 | 5,0 |
| | 0,40 | 7,60 | | 0,3648 | 387,26 | 7,5 |
| | 0,30 | 7,70 | | 0,3694 | 392,15 | 9,0 |

Rezultatele experimentale indică faptul că în cazul utilizării Purolite PPC100 și Purolite A500 s-au obținut cele mai bune rezultate pentru îndepărtarea ionilor de cupru comparativ cu Purolite C104 și Purolite A400 pentru toate valorile tensiunii de lucru aplicate celulei de electrodieliză, ca și pentru valorile concentrațiilor soluțiilor utilizate. Acest lucru indică faptul că Purolite PPC100 prezintă o capacitate de reținere a cuprului mai mare decât Purolite C104, datorită prezenței grupărilor funcționale sulfonice, grupări capabile să asigure un exces de protoni în comparație cu membrana schimbătoare de cationi de tipul Purolite C104 caracterizată prin prezența grupărilor funcționale carboxil.

Capacitatea scăzută a schimbătorilor anionici pentru anionii sulfat a membranelor Purolite A400 comparativ cu Purolite A500 se datorează diferenței de structură poroasă între Purolite A400 și Purolite A500.

4.1.6. Capacitatea de reținere ionică a membranelor schimbătoare de ioni

Pentru determinarea capacității de reținere ionică s-au utilizat eșantioane de membrane care nu au fost folosite în cadrul celulei de electrodieliză (concentrația zero), dar și membrane folosite în cadrul celulei de electrodieliză la diferite concentrații ale soluțiilor (1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm, 8000 ppm) (Tab. 4.17 – 4.20). Eșantioanele au fost cele utilizate la tensiunea de lucru de 9 V datorită faptului că la această valoare a tensiunii s-au obținut cele mai bune rezultate.

Tab. 4.17. Capacitatea de reținere ionică pentru membrana de tip Purolite A400

| Concentrația, ppm | V1, ml | V2, ml | $m_s,$ g | CRI, mechiv/g |
|----------------------|-----------|-----------|-------------|------------------|
| 0 | 3,79 | 3,85 | 0,0052 | 1,15 |
| 1000 | 3,63 | | 0,0112 | 1,96 |
| 2000 | 3,48 | | 0,0222 | 1,67 |
| 4000 | 3,59 | | 0,0162 | 1,60 |
| 8000 | 3,68 | | 0,0137 | 1,24 |

Tab. 4.18. Capacitatea de reținere ionică pentru membrana de tip Purolite A500

| Concentrația, ppm | V1, ml | V2, ml | m_s, g | CRI, mechiv/g |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 0 | 3,69 | 3,85 | 0,0156 | 1,03 |
| 1000 | 3,56 | | 0,0281 | 1,03 |
| 2000 | 3,48 | | 0,0302 | 1,23 |
| 4000 | 3,42 | | 0,0288 | 1,49 |
| 8000 | 3,62 | | 0,0142 | 1,62 |

Tab. 4.19. Capacitatea de reținere ionică pentru membrana de tip Purolite C104

| Concentrația, ppm | V1, ml | V2, ml | m_s, g | CRI, mechiv/g |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 0 | 1,86 | 2,38 | 0,0147 | 3,54 |
| 1000 | 2,14 | | 0,0254 | 0,94 |
| 2000 | 2,19 | | 0,0154 | 1,23 |
| 4000 | 2,02 | | 0,0177 | 2,03 |
| 8000 | 2,02 | | 0,0142 | 2,54 |

Tab. 4.20. Capacitatea de reținere ionică pentru membrana de tip Purolite PPC100

| Concentrația, ppm | V1, ml | V2, ml | m_s, g | CRI, mechiv/g |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 0 | 2,28 | 2,38 | 0,0106 | 0,94 |
| 1000 | 2,2 | | 0,0175 | 1,03 |
| 2000 | 2,13 | | 0,0132 | 1,89 |
| 4000 | 2,06 | | 0,0145 | 2,21 |
| 8000 | 2,15 | | 0,0088 | 2,61 |

Din tabelele 4.17 – 4.20 s-a observat faptul că valorile privind capacitatea de reținere ionică pentru membrana schimbătoare de anioni de tipul Purolite A400 scad cu creșterea concentrației soluției, în timp ce pentru membrana de tip Purolite A500 valorile capacității de reținere ionică cresc cu creșterea concentrației soluției, datorită diferenței de structură poroasă între Purolite A400 și Purolite A500.

Membrana schimbătoare de cationi de tip Purolite PPC100 prezintă o capacitate de reținere ionică mai mare decât membrana de tip Purolite C104, ceea ce confirmă faptul că nivelul ionilor de cupru care au penetrat membrana și care s-au depus pe catodul de plumb sub formă de cupru metalic a fost mai mare.

4.2. Caracterizarea celulei de electrodializă în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului

În cadrul acestui subcapitol s-a utilizat pentru obținerea datelor experimentale instalația compusă din: celula de electrodializă cu trei compartimente, pompa peristaltică pentru recircularea soluțiilor și sursa de curent.

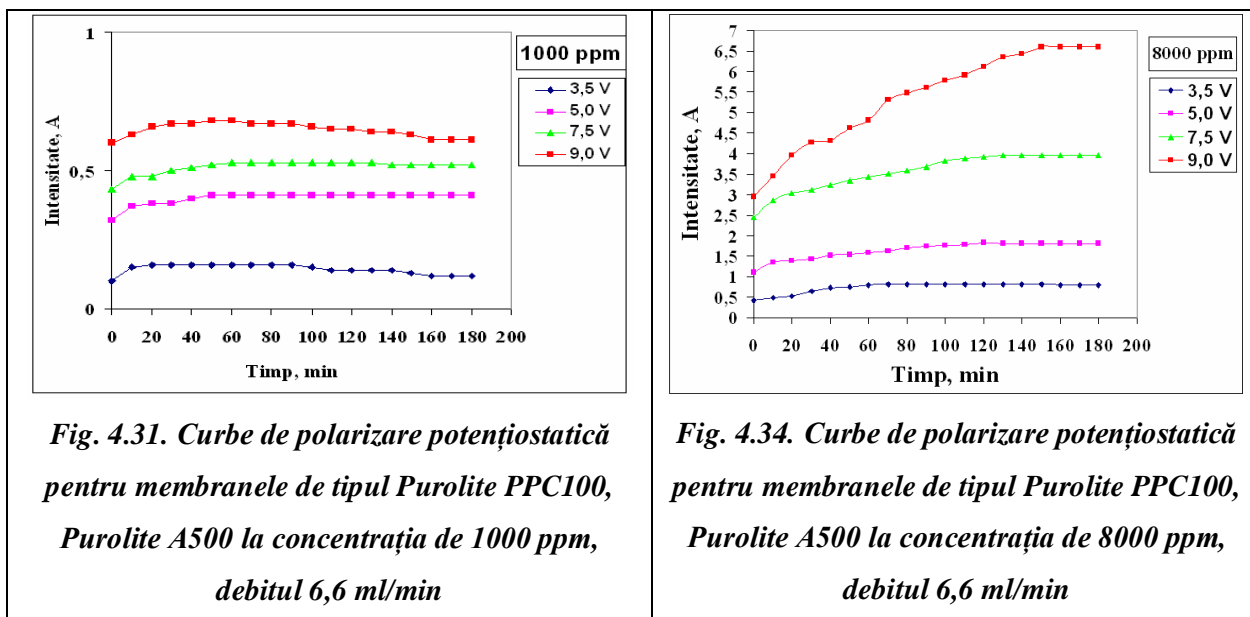
Volumul fiecărui compartiment a fost de 48,04 ml, iar volumul total de soluție utilizat pentru recircularea electrolitului a fost de 150 ml, deoarece am ținut cont de pierderile de soluție din tuburile de alimentare. Debitul de curgere a soluțiilor fiind de 6,6 ml/min; 4,2 ml/min și respectiv 1,5 ml/min, timp de 3 ore (tensiunea aplicată constantă la anod/catod stabilită la valori de 3,5 V, 5 V, 7,5 V și 9 V). Concentrațiile soluțiilor utilizate au fost 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm și 8000 ppm ioni de cupru.

Membranele schimbătoare de ioni utilizate în cadrul celulei de electrodializă au fost cele de tipul Purolite PPC100 și respectiv Purolite A400.

În cele ce urmează sunt prezentate cele mai bune rezultate obținute la concentrațiile de 1000 ppm și 8000 ppm ioni de cupru, debitul 6,6 ml/min.

4.2.1. Influența tensiunii aplicate asupra soluțiilor de electrolit

Variația curentului în timp la diferite tensiuni aplicate celulei de electrodializă, a fost înregistrată la anumite intervale de timp pentru concentrațiile de 1000 ppm și 8000 ppm.



Din figurile 4.31 și 4.34 s-a observat faptul că intensitatea crește în timp o dată cu creșterea concentrației soluției deoarece rezistența instalației de electrodializă descrește datorită transferului de ioni. În cazul aplicării unei tensiuni mai mari celulei de electrodializă se observă faptul că, curbele de polarizare potențiosstatică prezintă o valoare maximă atunci când rezistența celulei a fost minimă și apoi descrește cu creșterea timpului rămânând constantă după 120 de minute. Acest lucru

se poate datora conductivității globale care crește la început datorită adăugării conductivității individuale a speciilor ionice. Intensitatea crește cu creșterea concentrației, fapt ce poate fi explicat prin faptul că valoarea conductivității ionice a soluțiilor crește cu creșterea concentrațiilor.

4.2.2. Influența asupra conductivității soluțiilor de electrolit

În tabelele 4.17 și 4.20 sunt prezentate valorile conductivității soluțiilor de electrolit măsurate la temperatura camerei (25 °C) la sfârșitul experimentului.

Tab. 4.17. Valorile conductivității soluțiilor la diferite valori ale tensiunii de lucru aplicate, concentrația soluției 1000 ppm, la temperatura camerei, pentru Purolite PPC100 și Purolite A500, debit 6,6 ml/min

| Timp, h | Probă | Conductivitatea, mS | | | |
|------------|-----------------------------|---------------------|-------|-------|-------|
| | | 3,5 V | 5,0 V | 7,5 V | 9,0 V |
| 0 | soluția inițială | 27 | 27 | 27 | 27 |
| 3 | soluția din spațiul anodic | 30 | 35 | 36 | 38 |
| | soluția din spațiul central | 26 | 27 | 27 | 26 |
| | soluția din spațiul catodic | 25 | 23 | 20 | 18 |

Tab. 4.20. Valorile conductivității soluțiilor la diferite valori ale tensiunii de lucru aplicate, concentrația soluției 8000 ppm, la temperatura camerei, pentru Purolite PPC100 și Purolite A500, debit 6,6 ml/min

| Timp, h | Probă | Conductivitatea, mS | | | |
|------------|-----------------------------|---------------------|-------|-------|-------|
| | | 3,5 V | 5,0 V | 7,5 V | 9,0 V |
| 0 | soluția inițială | 105 | 105 | 105 | 105 |
| 3 | soluția din spațiul anodic | 136 | 145 | 156 | 160 |
| | soluția din spațiul central | 100 | 98 | 95 | 90 |
| | soluția din spațiul catodic | 90 | 85 | 75 | 70 |

Din tabelele 4.17 și 4.20 s-a observat faptul că valorile conductivității pentru diferite soluții cresc în compartimentul anodic datorită faptului că, prin descărcarea oxigenului, protonii rămași în exces vor crește concentrațiile globale ale protonilor crescând valorile conductivității în acest compartiment. Scăderea conductivității, aparent anormală, în compartimentul catodic este o consecință directă a reacției de electrodepunere a cuprului pe catod. Acest lucru este confirmat de nivelul de cupru metalic depus pe catod care poate fi observat la sfârșitul fiecărui experiment când celula este dezasamblată.

Atunci când se lucrează cu recircularea electrolitului valorile conductivităților în compartimentul catodic sunt mai mari cu aproximativ 5 % în comparație cu cele obținute în regim potențiostatic fără recircularea electrolitului datorită faptului că schimbul ionic este mai rapid.

4.2.3. Influența asupra pH-ului soluțiilor de electrolit

În figurile 4.43 și 4.46 sunt prezentate valorile pH-ului, măsurate la temperatura camerei (25 °C), pentru diferite concentrații ale soluțiilor.

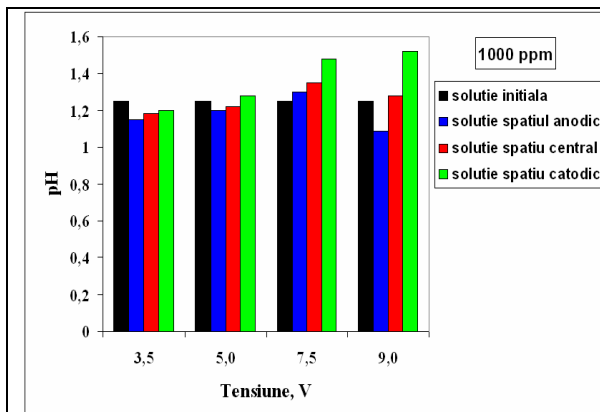


Fig. 4.43. Variația pH-ului în funcție de tensiunea de lucru pentru Purolite PPC100, Purolite A500 la concentrația de 1000 ppm, debitul 6,6 ml/min

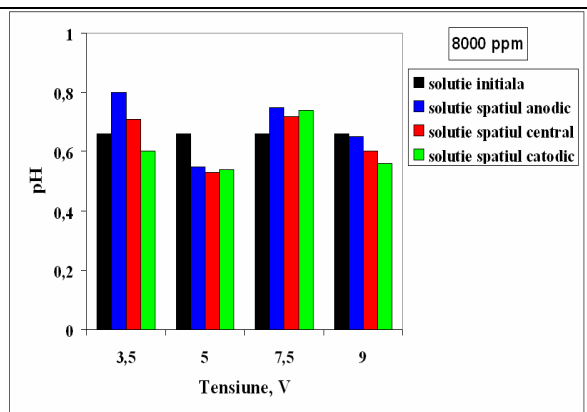


Fig. 4.46. Variația pH-ului în funcție de tensiunea de lucru pentru Purolite PPC100, Purolite A500 la concentrația de 8000 ppm, debitul 6,6 ml/min

Din figurile 4.43 și 4.46 s-a observat faptul că valorile pH-ului se află în domeniul acid datorită faptului că soluțiile care provin din apele reziduale de spălare de la depunerile galvanice conțin acid sulfuric.

4.2.4. Influența asupra concentrației de ioni de cupru a soluției de electrolit

În figurile 4.55 și 4.58 sunt prezentate valorile concentrațiilor soluțiilor în funcție de tensiunea de lucru aplicată celulei de electrodiализă, la diferite valori ale debitului, după 3 ore de experiment.

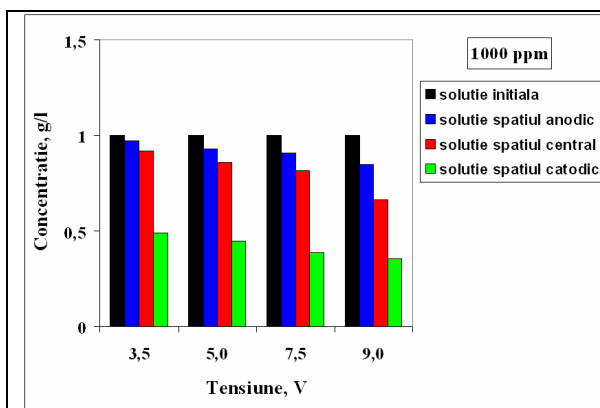


Fig. 4.55. Variația concentrației ionilor de cupru în funcție de tensiunea de lucru aplicată pentru Purolite PPC100, Purolite A500, la concentrația de 1000 ppm, debitul 6,6 ml/min

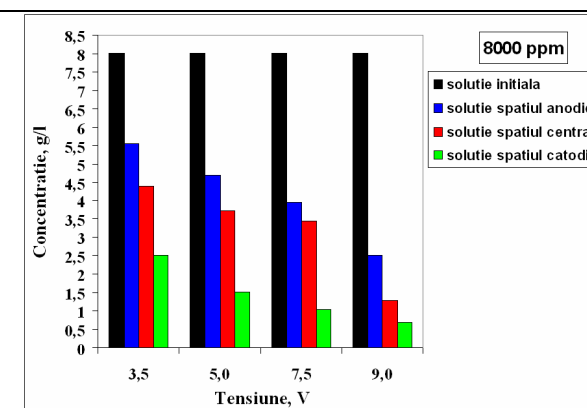


Fig. 4.58. Variația concentrației ionilor de cupru în funcție de tensiunea de lucru aplicată pentru Purolite PPC100, Purolite A500, la concentrația de 8000 ppm, debitul 6,6 ml/min

Din figurile 4.55 și 4.58 s-a observat faptul că valorile concentrației ionilor de cupru scad cu creșterea tensiunii aplicate celulei de electroodializă. Scăderea concentrației în compartimentul catodic se datorează reacției de electrodepunere a cuprului pe electrodul de plumb de la catod. Concentrația ionilor de cupru a scăzut în compartimentul central deoarece în acest compartiment se obțin soluțiile purificate. În compartimentul anodic valorile concentrațiilor soluțiilor sunt apropiate de concentrațiile inițiale deoarece în acest compartiment se obține soluția concentrată. În cazul utilizării unor debite mari, în compartimentul central se obțin soluții mai diluate comparativ cu utilizarea unor debite mai mici, datorită transferului de ioni care este mai rapid la debite mari.

4.2.5. Electrodepunerea cuprului pe electrod

În tabelele 4.29 – 4.32 sunt evidențiate valorile calculate ale fluxului masic pentru membranele schimbătoare de ioni de tipul Purolite PPC100 și respectiv Purolite A500, utilizate în cadrul celulei de electroodializă, la concentrațiile de 1000 ppm și 8000 ppm exprimate în g/l.

Tab. 4.29. Cantitatea de cupru depusă pe electrod exprimată sub formă de flux masic pentru Purolite PPC100, Purolite A500, la diferite valori ale tensiunii de lucru și concentrația inițială a soluției de 1000 ppm, debit 6,6 ml/min

| $C_o,$ g/l | $C_f,$ g/l | $\Delta C,$ g/l | $\Delta V,$ l | $\Delta m,$ g | $J_{masic},$ g/m ² ·h | Tensiune, V |
|---------------|---------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------|
| 1 | 0,49 | 0,51 | 0,15 | 0,0766 | 81,27 | 3,5 |
| | 0,44 | 0,56 | | 0,0833 | 88,41 | 5,0 |
| | 0,39 | 0,61 | | 0,0919 | 97,58 | 7,5 |
| | 0,36 | 0,64 | | 0,0967 | 102,68 | 9,0 |

Tab. 4.32. Cantitatea de cupru depusă pe electrod exprimată sub formă de flux masic pentru Purolite PPC100, Purolite A500, la diferite valori ale tensiunii de lucru și concentrația inițială a soluției de 8000 ppm, debit 6,6 ml/min

| $C_o,$ g/l | $C_f,$ g/l | $\Delta C,$ g/l | $\Delta V,$ l | $\Delta m,$ g | $J_{masic},$ g/m ² ·h | Tensiune, V |
|---------------|---------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------|
| 8 | 2,50 | 5,50 | 0,15 | 0,82464 | 875,41 | 3,5 |
| | 1,53 | 6,47 | | 0,97056 | 1030,32 | 5,0 |
| | 1,04 | 6,96 | | 1,04448 | 1108,79 | 7,5 |
| | 0,69 | 7,31 | | 1,0968 | 1164,33 | 9,0 |

Din tabelele 4.29 și 4.32 s-a observat faptul că valorile privind cantitatea de cupru depusă pe electrod exprimată sub formă de flux masic, cresc atât cu creșterea concentrației soluției cât și cu

creșterea tensiunii aplicate celulei de electrodializă datorită reacției de electrodepunere a cuprului pe catod. De asemenea s-a observat faptul că fluxul masic scade cu scăderea debitului. Acest lucru se poate datora transferului de sarcină care este mai mic cu aproximativ 15 % la debite de lucru mici (1,5 ml/min). Capacitate de reținere a cuprului ridicată în cazul utilizării membranelor de tipul Purolite PPC100 se datorează faptului că, grupările funcționale sulfonice sunt capabile să asigure un exces de protoni și respectiv datorită prezenței grupărilor cuaternare de amoniu în cazul membranei de tip Purolite A500 care prezintă o structură poroasă. Această capacitate de reținere a cuprului ridicată în cazul utilizării Purolite PPC100 se produce pentru toate valorile concentrațiilor soluțiilor, cât și pentru toate valorile tensiunii de lucru aplicate celulei de electrodializă.

4.2.6. Capacitatea de reținere ionică pentru membranele schimbătoare de ioni

În cadrul acestui subcapitol s-a determinat capacitatea de reținere ionică pentru membranele schimbătoare de cationi de tipul Purolite PPC100 și respectiv membranele schimbătoare de anioni de tipul Purolite A500.

Pentru determinarea capacității de reținere ionică s-au utilizat eșantioane de membrane care nu au fost folosite în cadrul celulei de electrodializă (concentrația zero), dar și membrane folosite în cadrul celulei de electrodializă la tensiunea de lucru de 9 V, debit 6,6 ml/min.

Tab. 4.41. Capacitatea de reținere ionică pentru membrana de tip Purolite A500

| Concentrația, ppm | V1, ml | V2, ml | m_s, g | CRI, mechiv/g |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 0 | 3,69 | 3,85 | 0,0156 | 1,03 |
| 1000 | 3,61 | | 0,0281 | 0,85 |
| 2000 | 3,42 | | 0,0302 | 1,42 |
| 4000 | 3,39 | | 0,0302 | 1,52 |
| 8000 | 3,42 | | 0,0152 | 2,83 |

Tab. 4.42. Capacitatea de reținere ionică pentru membrana de tip Purolite PPC100

| Concentrația, ppm | V1, ml | V2, ml | m_s, g | CRI, mechiv/g |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 0 | 2,28 | 2,38 | 0,0106 | 0,94 |
| 1000 | 2,32 | | 0,0174 | 0,34 |
| 2000 | 2,3 | | 0,0227 | 0,35 |
| 4000 | 2,28 | | 0,0176 | 0,57 |
| 8000 | 2,27 | | 0,0176 | 0,62 |

Din tabelele 4.41 și 4.42 se observă faptul că valorile obținute pentru capacitatea de reținere ionică cresc cu creșterea concentrației soluției. Pentru membrana schimbătoare de anioni s-au obținut valori mai mari în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului, cu aproximativ 3 % la concentrații mai mari de 2000 ppm, în comparație cu cele obținute în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului, datorită descărcării oxigenului, unde protonii generați în urma electrodiálizei sunt transportați prin membrană mai rapid.

În ceea ce privește membrana schimbătoare de cationi s-au obținut valori mai mici în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului cu aproximativ 25 % în comparație cu cele obținute în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului datorită transferului de cationi prin membrană, care a fost mai lent, lucru care a fost confirmat și de nivelul de cupru depus pe catodul de plumb.

5. STUDIUL ÎNDEPĂRTĂRII IONILOR DE CUPRU DIN APE REZIDUALE UTILIZÂND O CELULĂ DE ELECTRODIALIZĂ CU 5 COMPARTIMENTE

În cadrul acestui capitol s-a evidențiat eficiența celulei de electrodiáliză descrisă în capitolul 3. Pentru a observa dacă celula de electrodiáliză poate fi operată în serii de baterii de electrodiáliză am mai adăugat la sistemul propus încă două compartimente. Astfel am obținut o celulă de electrodiáliză cu 5 compartimente.

În cadrul acestei celule s-au utilizat pentru fiecare experiment 4 membrane schimbătoare de ioni (2 membrane de tip Purolite A500 și 2 membrane de tip Purolite PPC100), așezate alternativ.

La asamblarea celulei de electrodiáliză distanța dintre anodul și catodul de plumb a fost de 82 mm. Aria efectivă de lucru a membranelor a fost fiecare de 28,26 cm².

Condițiile de lucru au fost: tensiunea de lucru aplicată celulei de electrodiáliză 7,5 V, concentrațiile soluțiilor de electrolit au fost cuprinse în intervalul 1000 – 8000 ppm, regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului, debit 6,6 ml/min, timp de lucru 3 ore. Volumul de soluție utilizat pentru fiecare compartiment a fost de 48,04 ml.

5.1. Influența tensiunii aplicate asupra soluțiilor de electrolit

Variația curentului în timp, pentru diferite valori ale tensiunii de lucru aplicate celulei de electrodiáliză, a fost înregistrată la anumite intervale de timp pentru fiecare concentrație de soluție de electrolit (fig. 5.4).

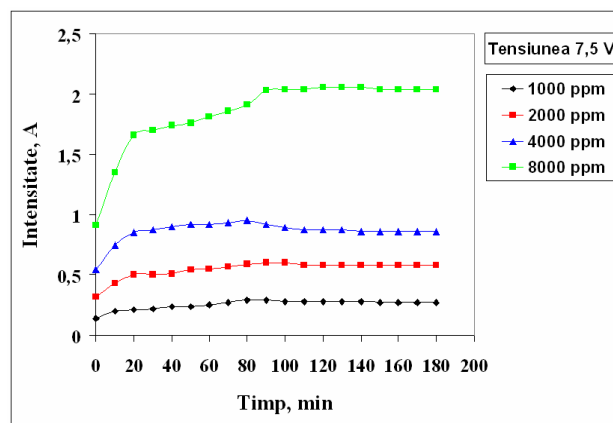


Fig. 5.4. Curbe de polarizare potențiostatică pentru Purolite C104, Purolite A400 la tensiunea de lucru de 7,5 V, debitul 6,6 ml/min

Din figura 5.4 s-a observat faptul că intensitatea crește în timp o dată cu creșterea concentrației soluției deoarece rezistența instalației de electroodializă descrește datorită transferului de ioni. Intensitatea are o variație aproape liniară la valori mici ale concentrației soluției și doar la valoarea de 8000 ppm curba prezintă o valoare maximă atunci când rezistența celulei a fost minimă, rămânând constantă după 120 de minute. Intensitatea crește cu creșterea concentrației, fapt ce poate fi explicat prin faptul că valoarea conductivității ionice a soluțiilor crește cu creșterea concentrațiilor.

5.2. Influența asupra conductivității soluțiilor de electrolit

În tabelul 5.1 sunt prezentate valorile conductivității soluțiilor de electrolit măsurate la temperatura camerei (25 °C) la sfârșitul experimentului. S-au luat probe atât din soluțiile inițiale cât și din soluțiile obținute în cele 5 compartimente, după 3 ore de experiment.

Tab. 5.1. Valorile conductivității la diferite valori ale concentrațiilor soluțiilor, tensiunea de lucru aplicată 7,5 V, la temperatura camerei, pentru Purolite PPC100 și Purolite A500

| Timp, h | Probă | Conductivitatea, mS | | | |
|--------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | 1000ppm | 2000ppm | 4000ppm | 8000ppm |
| 0 | soluție inițială | 18 | 40 | 70 | 105 |
| 3 | soluție spațiul anodic | 20 | 45 | 72 | 115 |
| | soluție spațiul central | 16 | 39 | 60 | 100 |
| | soluție spațiul catodic | 14 | 37 | 58 | 100 |
| | soluție spațiul 2 + 4 | 15 | 37 | 60 | 104 |

Din tabelul 5.1 s-a observat faptul că valorile conductivității în compartimentul anodic, față de cele ale soluției inițiale, cresc datorită faptului că, urmărind evoluția oxigenului, protonii rămași în exces vor crește concentrațiile globale ale protonilor crescând valorile conductivității în acest compartiment. Scăderea conductivității în compartimentul catodic este o consecință directă a reacției de electrodepunere a cuprului pe catod, scăderea contribuind asupra conductivității ionilor de cupru, și prin urmare, asupra valorii conductivității respective.

5.3. Influența asupra pH-ului soluțiilor de electrolit

În tabelul 5.2 sunt prezentate valorile pH-ului, măsurate la temperatura camerei (25 °C), pentru diferite concentrații ale soluțiilor.

Tab. 5.2. Valorile pH-ului la diferite valori ale concentrației soluției, pentru Purolite PPC100 și Purolite A500, tensiunea de lucru 7,5 V

| Timp, h | Probă | pH | | | |
|--------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | 1000ppm | 2000ppm | 4000ppm | 8000ppm |
| 0 | soluție inițială | 1,44 | 1,12 | 0,85 | 0,48 |
| 3 | soluție spațiul anodic | 1,34 | 0,98 | 0,72 | 0,68 |
| | soluție spațiul central | 1,4 | 1,01 | 0,75 | 0,61 |
| | soluție spațiul catodic | 1,42 | 1,03 | 0,79 | 0,62 |
| | soluție spațiul 2 + 4 | 1,4 | 1,03 | 0,76 | 0,59 |

Din tabelul 5.2 s-a observat faptul că, valorile pH-ului se află în domeniul acid datorită faptului că soluțiile care provin din apele reziduale de spălare de la depunerile galvanice conțin acid sulfuric. Valorile pH-ului descresc în compartimentul anodic datorită formării H⁺ ca rezultat a descărcării oxigenului. Creșterea valorilor pH-ului în compartimentul catodic în special la valori mari ale concentrației soluției, poate fi explicat printr-o descărcare parțială a ionilor de cupru de protonii rămași în soluție, datorită recirculării soluției în sistem.

5.4. Influența asupra concentrației de ioni de cupru a soluției de electrolit

Pentru a determina concentrația ionilor de cupru s-au prelevat probe din soluțiile finale obținute în fiecare compartiment al celulei de electroodializă, după 3 ore de experiment, debit 6,6 ml/min.

În tabelul 5.3 sunt prezentate valorile calculate ale concentrațiilor exprimate în g/l.

Tab. 5.3. Valorile concentrațiilor soluțiilor la tensiunea de 7,5 V, debit 6,6 ml/min, pentru Purolite PPC100 și Purolite A500

| Timp, h | Probă | Concentrația, g/l | | | |
|--------------------|-------------------------|------------------------------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 4 | 8 |
| 0 | soluție inițială | | | | |
| 3 | soluție spațiul anodic | 0,9632 | 1,9168 | 3,9104 | 7,888 |
| | soluție spațiul central | 0,848 | 1,5808 | 3,7408 | 7,3024 |
| | soluție spațiul catodic | 0,2624 | 0,3264 | 0,7264 | 1,184 |
| | soluție spațiul 2 + 4 | 0,432 | 1,2 | 2,608 | 5,392 |

Din tabelul 5.3 s-a observat faptul că valorile concentrațiilor în compartimentul catodic scad datorită reacției de electrodepunere a cuprului pe electrodul de plumb de la catod. Concentrația ionilor de cupru a scăzut în compartimentul central deoarece în acest compartiment se obțin soluțiile purificate. În compartimentul anodic valorile concentrațiilor soluțiilor sunt apropiate de concentrațiile inițiale deoarece în acest compartiment se obține soluția concentrată.

5.5. Electrodepunerea cuprului pe electrod

În tabelul 5.4 sunt prezentate valorile calculate ale fluxului masic pentru membranele schimbătoare de ioni de tipul Purolite PPC100 și respectiv A500, utilizate în cadrul celulei de electrodieliză, la diferite concentrațiile ale soluțiilor de electrolit exprimate în g/l.

Tab. 5.4. Cantitatea de cupru depusă pe electrod exprimată sub formă de flux masic pentru Purolite PP C100, Purolite A500, la diferite valori ale concentrațiilor soluțiilor, tensiunea de lucru 7,5 V, debit 6,6 ml/min

| C_o, g/l | C_f, g/l | ΔC, g/l | ΔV, l | Δm, g | J_{masic}, g/m²·h | Tensiune, V |
|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------------------------|
| 1 | 0,2624 | 0,7376 | 0,15 | 0,11064 | 117,45 | 7,5 |
| 2 | 0,3264 | 1,6736 | | 0,25104 | 266,50 | |
| 4 | 0,7264 | 3,2736 | | 0,49104 | 521,27 | |
| 8 | 1,1840 | 6,8160 | | 1,02240 | 1085,35 | |

Din tabelul 5.4 s-a observat faptul că valorile privind cantitatea de cupru depusă pe electrod exprimată sub formă de flux masic, cresc cu creșterea concentrației soluției datorită reacției de electrodepunere a cuprului pe catod. Capacitatea de reținere a cuprului ridicată în cazul utilizării membranelor de tipul Purolite PPC100 se datorează faptului că, grupările funcționale sulfonice sunt capabile să asigure un exces de protoni și respectiv datorită structurii poroase a membranei de tip Purolite A500.

Din datele obținute cu celula de electroodializă cu cinci compartimente s-a observat faptul că sistemul electrochimic poate opera în serii de baterii. Acest lucru este confirmat de valorile concentrației ionilor de cupru, cât și de cantitatea de cupru depusă pe electrodul de plumb de la catod care este mai mare atunci când se lucrează cu un număr mai mare de compartimente. Eficiența sistemului electrochimic crește cu creșterea numărului de compartimente.

6. CARACTERIZAREA MEMBRANELOR SCHIMBĂTOARE DE IONI UTILIZÂND DIFERITE TEHNICI EXPERIMENTALE

6.1. CARACTERIZAREA SOLUȚIILOR DE ELECTROLIT ȘI A MEMBRANELOR SCHIMBĂTOARE DE IONI PRIN SPECTROSCOPIA FT-IR

În cadrul acestui capitol s-a studiat stabilitatea chimică a membranelor schimbătoare de ioni cu ajutorul spectrelor FT-IR. De asemenea s-au efectuat măsurători privind modificările fizico-chimice ale soluțiilor inițiale și cele finale de la sfârșitul procesului de electroodializă, cu ajutorul spectrelor FT-IR.

6.1.1. Spectroscopia FT-IR pentru soluțiile de electrolit

Spectroscopia FT-IR a fost utilizată cu succes în caracterizarea soluțiilor pentru evidențierea constituenților.

Pentru a observa modificările fizico-chimice s-au prelevat probe din soluțiile care au fost utilizate la valori ale tensiunii de lucru de 3,5 V și 7,5 V. Celula de electroodializă a funcționat în regim potențiostatic, cu recircularea electrolitului, timp de lucru 3 ore. Membranele care au fost folosite în cadrul celulei de electroodializă au fost de tipul Purolite A500 și Purolite PPC100.

La valoarea tensiunii de 7,5 V nu s-au observat modificări semnificative față de cele obținute la tensiunea de 3,5 V. În cele ce urmează sunt prezentate spectrele FT-IR obținute la tensiunea de 3,5 V.

În figura 6.2, 6.3 și 6.4 sunt prezentate spectrele FT-IR ale soluțiilor de concentrații diferite prelevate din compartimentul anodic, catodic și respectiv central, la tensiunea aplicată celulei de electroodializă de 3,5 V la sfârșitul experimentului, după 3 ore de experiment.

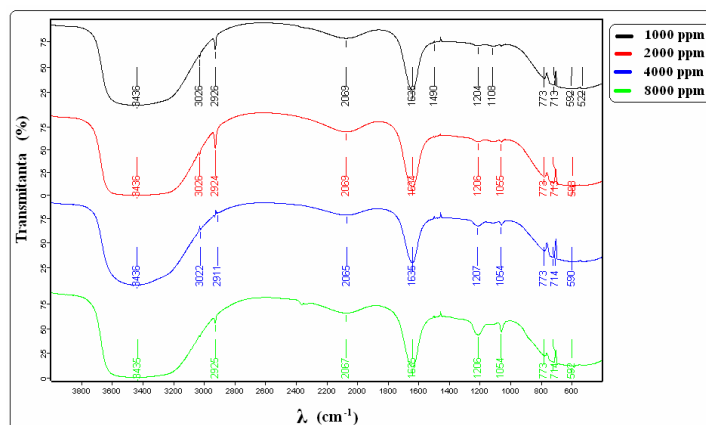


Fig. 6.2. Spectrele FT-IR ale soluțiilor analizate din compartimentul anodic la tensiunea aplicată celulei de electroodializă de 3,5 V la sfârșitul experimentului

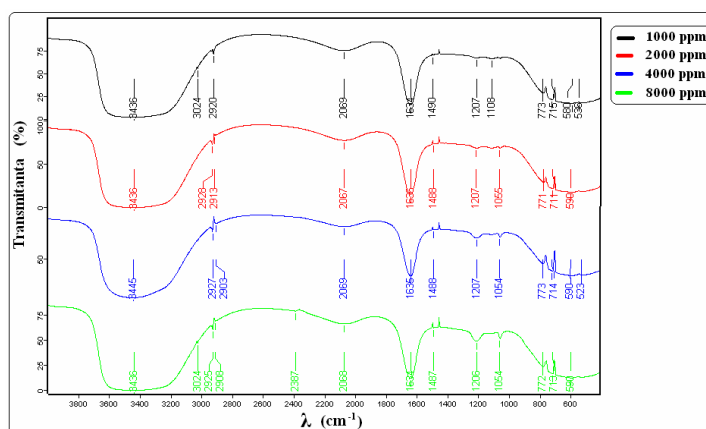


Fig. 6.3. Spectrele FT-IR ale soluțiilor analizate din compartimentul catodic la tensiunea aplicată celulei de electroodializă de 3,5 V la sfârșitul experimentului

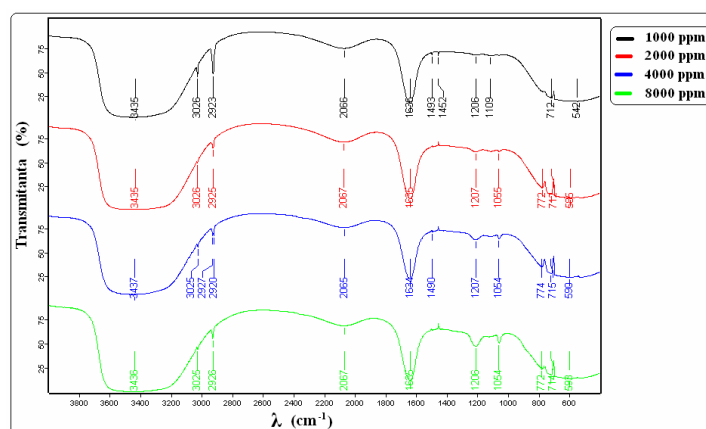


Fig. 6.4. Spectrele FT-IR ale soluțiilor analizate din compartimentul central la tensiunea aplicată celulei de electroodializă de 3,5 V la sfârșitul experimentului

Din spectrele FT-IR înregistrate la valoarea tensiunii de 3,5 V (fig. 6.2 – 6.4) atât în compartimentul anodic, catodic cât și în cel central, s-a observat prezența unui peak la $\sim 1207 \text{ cm}^{-1}$ (vibrație de întindere) ce este datorat grupării simetrice SO_2 corespunzător soluțiilor de electrolit. Acest peak devine din ce în ce mai intens odată cu creșterea concentrației soluției.

6.1.2. Spectroscopia FT-IR pentru membranele schimbătoare de ioni analizate în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului, în cadrul celulei de electrodializă cu 3 compartimente

Pentru a se evidenția stabilitatea chimică a membranelor schimbătoare de ioni, utilizate în cadrul celulei de electrodializă cu 3 compartimente în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului, au fost prelevate eșantioane din membranele schimbătoare de anioni de tipul Purolite A400, Purolite A500 și respectiv din membrane schimbătoare de cationi de tipul Purolite C104 și Purolite PPC100. Aceste eșantioane au fost analizate cu ajutorul unui spectrofotometru FT-IR, Tensor 37 (firma Bruker) în modul ATR utilizând o unitate ATR Golden Gate.

S-au prelevat eșantioane atât din membranele schimbătoare de ioni înainte de a fi supuse procesului de electrodializă cât și eșantioane din membranele schimbătoare de ioni testate după finalizarea procesului de electrodializă, utilizate la diferite concentrații ale soluțiilor (1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm și 8000 ppm) și la diferite tensiuni de lucru aplicate celulei de electrodializă cu trei compartimente, timp de lucru 3 ore.

În cele ce urmează sunt prezentate spectrele FTIR ale diferitelor tipuri de membrane, utilizate la tensiunea de 9 V. La această valoare a tensiunii s-au obținut cele mai bune rezultate.

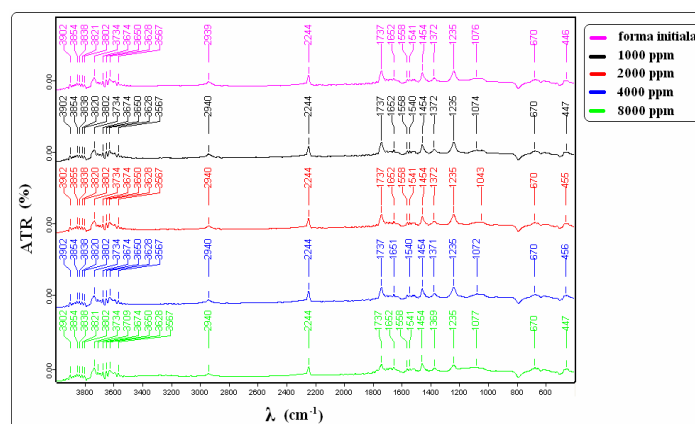


Fig. 6.21. Spectrele FT-IR ale diferitelor membrane Purolite A400 utilizate în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului, la tensiunea de lucru 9 V

Din spectrele FT-IR prezentate în figura 6.13, nu se observă modificări semnificative între probe. Apariția unui peak la $\sim 2939 \text{ cm}^{-1}$, pentru schimbători anionici, se poate datora grupării CH_2 -(acrilic) (vibrație de întindere, asimetrică, legătura C-H) (polistiren reticulat). Prezența unei benzi la lungimea de undă de 2244 cm^{-1} este datorată legăturii $\text{C}\equiv\text{N}$ (vibrație de întindere).

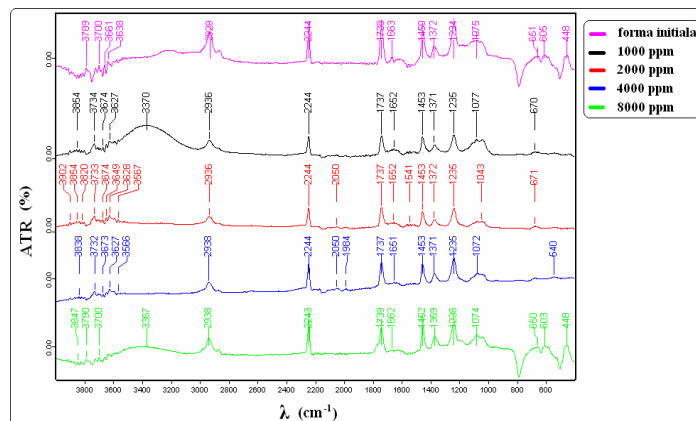


Fig. 6.22. Spectrele FT-IR ale diferitelor membrane Purolite A500 utilizate în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului, la tensiunea de lucru 9 V

Din spectrele FT-IR prezentate în figura 6.14 s-a observat că au loc mici deplasări ale lungimilor de undă. Comparând proba inițială cu probele analizate la diferite concentrații s-au observat deplasări ale peak-urilor spre lungimi de undă mai mari:

- de la 2929 cm^{-1} (legătura C-H, vibrație de întindere) la 2938 cm^{-1} ;
- de la 1450 cm^{-1} (legătura C-H, vibrație de deformare, asimetrică) la $\sim 1453\text{ cm}^{-1}$ când se utilizează o concentrație de 8000 ppm.

Aceste deplasări indică faptul că au loc unele interacțiilor între parteneri și au loc rearanjări în interiorul structurii membranei.

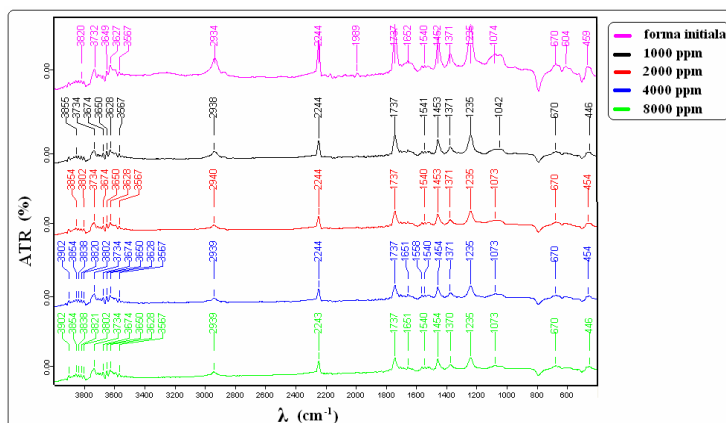


Fig. 6.23. Spectrele FT-IR ale diferitelor membrane Purolite C104 utilizate în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului, la tensiunea de lucru 9 V

Comparând spectrele FTIR prezentate în figura 6.15 s-a observat că și aici au loc modificări ale lungimilor de undă. Peak-ul de la 2934 cm^{-1} (membrana în forma inițială) este deplasat spre numere de undă mai mari (2938 cm^{-1}) (legăturii –C-H, vibrație de întindere) odată cu creșterea concentrației. O altă deplasare este observată la peak-ul corespunzător lungimii de undă de 459 cm^{-1} ce scade la 453 cm^{-1} ce poate corespunde legăturii C-C (vibrație de întindere), odată cu creșterea concentrației.

În cele ce urmează sunt prezentate spectrele FTIR ale diferitelor tipuri de membrane, utilizate la tensiunea de 9 V. La această valoare a tensiunii s-au obținut cele mai bune rezultate.

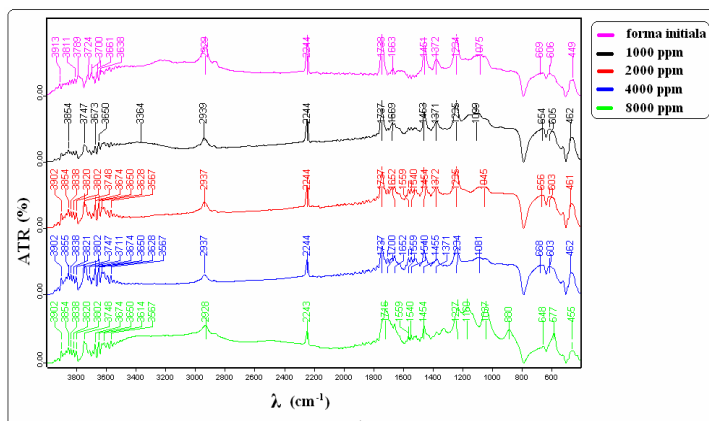


Fig. 6.28. Spectrele FT-IR ale diferitelor membrane cu Purolite A500, utilizate în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului, debit 6,6 ml/min, la tensiunea de 9 V

Din spectrele FTIR prezentate în figura 6.28 s-au observat mici diferențe între probele analizate. Peak-ul de intensitate medie de la 2929 cm^{-1} (legăturii C-H , vibrație de întindere) din proba inițială este deplasat spre lungimi de undă mai mari (2938 cm^{-1}) la aplicarea unei concentrații mari. Alte deplasări au fost observate la numerele de undă 1663 cm^{-1} și respectiv la 1075 cm^{-1} care se pot datora legăturilor C-N sau C-H (vibrație de întindere). La aplicarea unei concentrații mai mari aceste peak-uri au fost observate la lungimi de undă mai mari 1700 cm^{-1} și respectiv la 1100 cm^{-1} . Aceste deplasări pot fi atribuite schimbărilor contra ionilor asociați cu anionii carboxilați și hidroxilați, sugerând faptul că grupările carboxil și hidroxil sunt colaboratori în reținerea ionului metallic.

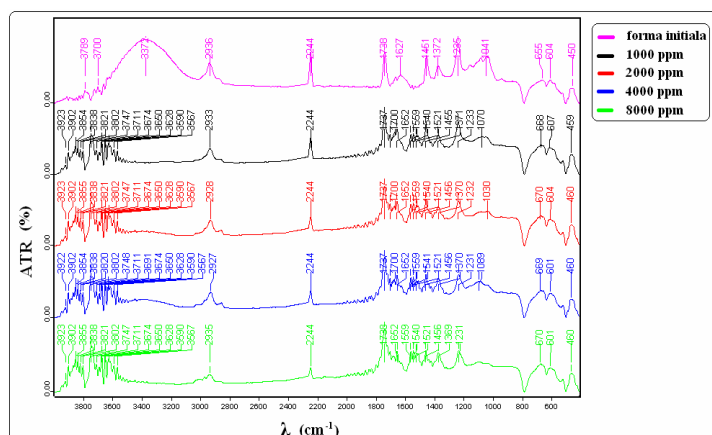


Fig. 6.32. Spectrele FT-IR ale diferitelor membrane cu Purolite PPC100 utilizate în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului, debit 6,6 ml/min, la tensiunea de 9 V

Din spectrele FT-IR prezentate în figura 6.32, s-a observat deplasarea peak-ului de intensitate medie de la 2936 cm^{-1} (prezent în proba inițială) care în probele analizate la diferite

concentrații acesta apare la 2942 cm^{-1} (legăturii -C-H , vibrație de întindere). O altă deplasare a fost observată la peak-ul dat la numărul de undă 450 cm^{-1} (prezent în proba inițială) care în probele analizate la concentrații de 8000 ppm acesta a fost observat la 458 cm^{-1} ce poate corespunde legăturii C-C (vibrație de întindere).

6.1.4. Spectroscopia FT-IR pentru membranele schimbătoare de ioni analizate în regim potențiostatic, cu recircularea electrolitului, în cadrul celulei de electroodializă cu 5 compartimente

Pentru a evidenția stabilitatea chimică a membranelor schimbătoare de ioni care au fost utilizate în cadrul celulei de electroodializă cu 5 compartimente, în regim potențiostatic, cu recircularea electrolitului, la debitul de $6,6\text{ ml/min}$ per canal, la tensiunea de lucru $7,5\text{ V}$, s-au prelevat eșantioane din membranele de tipul Purolite A500 și respectiv Purolite PPC100.

În cele ce urmează sunt prezentate doar spectrele FTIR pentru membranele care au fost așezate lângă electrozii de plumb de la anod și respectiv de la catod. Celelalte două membrane așezate în interiorul celulei de electroodializă nu prezintă modificări semnificative față de cele așezate lângă electrozi.

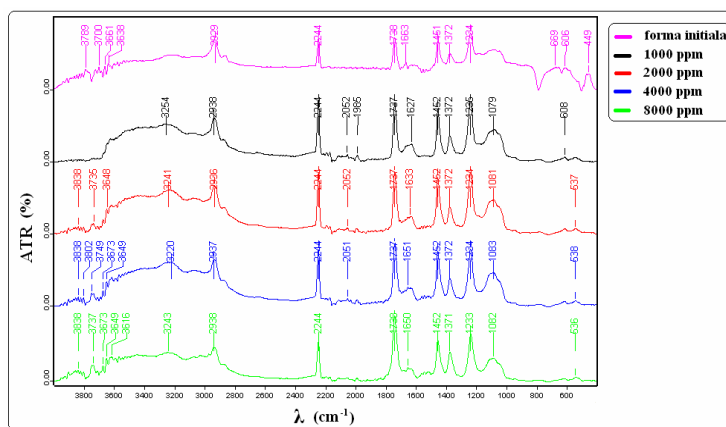


Fig. 6.33. Spectrele FT-IR ale diferitelor membrane cu Purolite A500, (utilizând diferite concentrații) (prima membrană după anodul de plumb) utilizate în regim potențiostatic, cu recircularea electrolitului, la tensiunea de lucru $7,5\text{ V}$

Din spectrele prezentate în figura 6.33, s-a observat faptul că membrana inițială sintetizată cu Purolite A500 prezintă mici diferențe față de membranele utilizate la diferite concentrații. Deplasarea peak-ului de la 2929 cm^{-1} (membrana inițială) la numere de undă mai mari ($\sim 2938\text{ cm}^{-1}$) ce poate corespunde legăturii -C-H (vibrație de întindere) indică prezența unor interacțiilor între parteneri. În cadrul acestor spectre s-a mai observat apariția unei benzi de intensitate medie în intervalul $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, ce se poate datora grupării NH_4^+ prezentă în structura Purolite A500. În acest caz, condițiile de lucru impuse aduc modificări asupra structurii membranelor.

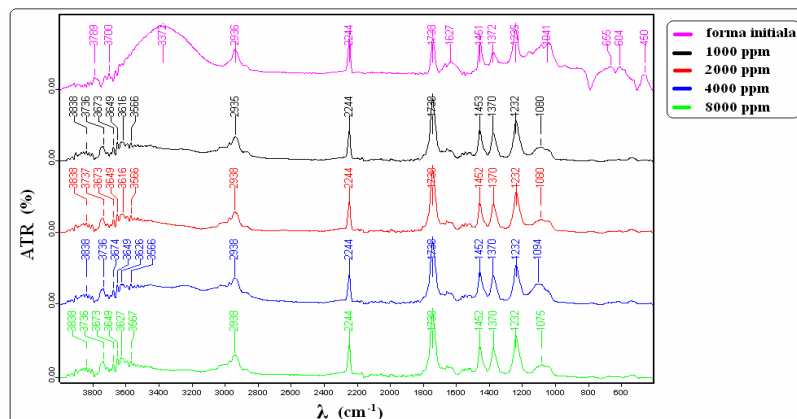


Fig. 6.35. Spectrele FT-IR ale diferitelor membrane cu Purolite PPC100, (utilizând diferite concentrații) (prima membrană după catodul de plumb), utilizate în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului, la tensiunea de lucru 7,5 V

Din spectrele FT-IR prezentate în figura 6.35 nu s-au observat diferențe semnificative, indiferent de locul de amplasare a membranelor, ceea ce indică faptul că membranele nu s-au deteriorat în timpul procesului de electroodializă. S-a observat că banda de la 3372 cm^{-1} care apare în membrana care nu a fost utilizată în celula de electroodializă și care nu se mai regăsește în membranele utilizate la diferite valori ale tensiunii de lucru, a fost atribuită legăturii O-H, și se datorează reacției de electrodepunere a cuprului pe catod.

6.2. DETERMINAREA CONDUCTIVITĂȚII IONICE A MEMBRANELOR SCHIMBĂTOARE DE IONI PRIN SPECTROSCOPIA DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) este folosită pentru a caracteriza membranele sub aspectul determinării conductivității ionice.

6.2.1. Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru membranele schimbătoare de ioni utilizate în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului

În cadrul acestui subcapitol s-au determinat conductivitățile ionice ale tuturor membranelor schimbătoare de ioni (Purolite A400, Purolite A500, Purolite C104, Purolite PPC100) folosite în cadrul celulei de electroodializă cu trei compartimente în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului. S-au luat eșantioane atât din membranele care nu au fost analizate (tensiunea și concentrația zero) cât și din membrane care au fost testate la valori ale tensiunii de lucru aplicate celulei de electroodializă de 3,5 V și respectiv 9 V și la concentrații ale soluțiilor de electrolit cuprinse în intervalul 1000 ppm - 8000 ppm.

În cele ce urmează sunt prezentate valorile calculate ale conductivităților ionice (inclusiv coeficientul de corelație și valorile R1, R2 și C) la tensiunea de 9 V, datorită faptului că la această valoare a tensiunii s-au obținut cele mai bune rezultate privind îndepărtarea ionilor de cupru prin electrodiализă.

Tab. 6.2. Date de EIS pentru membrana tip Purolite A400, tensiunea de lucru 9 V

| R1 <i>ohm·cm²</i> | R2 <i>ohm·cm²</i> | r | d, <i>cm</i> | C, <i>μF/cm²</i> | Concentrația, <i>ppm</i> | Tensiune, V | σ · 10⁴ <i>S/cm</i> |
|--|--|----------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| 11 | 961800 | 0,998 | 0,0333 | 1,654 | 0 | 0 | 30,27 |
| 12,06 | 567000 | 1 | 0,0265 | 2,806 | 1000 | 9 | 21,97 |
| 14,78 | 1399000 | 1 | 0,0319 | 1,137 | 2000 | | 21,58 |
| 11,1 | 803000 | 1 | 0,0234 | 1,981 | 4000 | | 21,08 |
| 58,04 | 1287000 | 1 | 0,0366 | 1,236 | 8000 | | 6,31 |

Tab. 6.4. Date de EIS pentru membrana tip Purolite A500, tensiunea de lucru 9 V

| R1 <i>ohm·cm²</i> | R2 <i>ohm·cm²</i> | r | d, <i>cm</i> | C, <i>μF/cm²</i> | Concentrația, <i>ppm</i> | Tensiune, V | σ · 10⁴ <i>S/cm</i> |
|--|--|----------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| 9,6 | 654400 | 1 | 0,0265 | 2,431 | 0 | 0 | 27,60 |
| 13,66 | 1132000 | 1 | 0,0313 | 1,405 | 1000 | 9 | 22,91 |
| 14,69 | 945400 | 1 | 0,0297 | 1,683 | 2000 | | 20,22 |
| 10,39 | 233400 | 0,999 | 0,0139 | 6,816 | 4000 | | 13,38 |
| 19,63 | 720300 | 1 | 0,0252 | 2,209 | 8000 | | 12,83 |

Tab. 6.6. Date de EIS pentru membrana tip Purolite PPC100, tensiunea de lucru 9 V

| R1 <i>ohm·cm²</i> | R2 <i>ohm·cm²</i> | r | d, <i>cm</i> | C, <i>μF/cm²</i> | Concentrația, <i>ppm</i> | Tensiune, V | σ · 10⁴ <i>S/cm</i> |
|--|--|----------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| 16,3 | 521400 | 1 | 0,0381 | 3,052 | 0 | 0 | 23,37 |
| 22,88 | 918200 | 1 | 0,0254 | 1,733 | 1000 | 9 | 11,10 |
| 42,49 | 989300 | 1 | 0,0158 | 1,608 | 2000 | | 3,72 |
| 34,76 | 1013000 | 1 | 0,0194 | 1,569 | 4000 | | 5,58 |
| 94,29 | 971000 | 1 | 0,0191 | 1,639 | 8000 | | 2,03 |

Tab. 6.8. Date de EIS pentru membrana tip Purolite C104, tensiunea de lucru 9 V

| <i>R1</i> <i>ohm·cm²</i> | <i>R2</i> <i>ohm·cm²</i> | <i>r</i> | <i>d,</i> <i>cm</i> | <i>C,</i> <i>μF/cm²</i> | <i>Concentrația,</i> <i>ppm</i> | <i>Tensiune,</i> <i>V</i> | <i>σ · 10⁴</i> <i>S/cm</i> |
|--|--|----------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| 10,6 | 546500 | 1 | 0,0143 | 2,911 | 0 | 0 | 13,49 |
| 42,68 | 1008000 | 1 | 0,0235 | 1,578 | 1000 | 9 | 5,51 |
| 67,36 | 1546000 | 1 | 0,0104 | 1,029 | 2000 | | 1,54 |
| 38,24 | 1406000 | 1 | 0,0176 | 1,131 | 4000 | | 4,60 |
| 56,43 | 1345000 | 1 | 0,0264 | 1,183 | 8000 | | 4,68 |

Din tabelele 6.2 – 6.8 s-a observat faptul că valorile conductivității ionice scad cu creșterea concentrației soluției, dar și cu creșterea tensiunii de lucru aplicată celei de electroodializă. Valorile conductivității ionice scad cu creșterea concentrației soluției, obținându-se valori mai mici față de membranele care nu au fost supuse procesului de electroodializă, ceea ce indică faptul că schimbul ionic s-a realizat pe suprafața membranei.

6.2.2. Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru membranele schimbătoare de ioni utilizate în regim potențiostatic, cu recircularea electrolitului

În cadrul acestui subcapitol s-au determinat conductivitățile ionice ale membranelor schimbătoare de ioni de tipul Purolite A500 și respectiv Purolite PPC100 folosite în cadrul celei de electroodializă cu trei compartimente în regim potențiostatic, cu recircularea electrolitului. S-au luat eșantioane atât din membranele care nu au fost introduse în celula de electroodializă (tensiunea și concentrația zero) cât și membrane care au fost testate la următorii parametrii: tensiunea de lucru aplicată celei de electroodializă a avut valori de 3,5 V și 9 V, concentrațiile soluțiilor de electrolit de 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm, 8000 ppm și debitele cu valori de 6,6 ml/min; 4,2 ml/min și respectiv 1,5 ml/min.

Tab. 6.10. Date de EIS pentru membrana tip Purolite A500, tensiunea de lucru 9 V, debit 6,6 ml/min

| <i>R1</i> <i>ohm·cm²</i> | <i>R2</i> <i>ohm·cm²</i> | <i>r</i> | <i>d,</i> <i>cm</i> | <i>C,</i> <i>μF/cm²</i> | <i>Concentrația,</i> <i>ppm</i> | <i>Tensiune,</i> <i>V</i> | <i>σ · 10⁴</i> <i>S/cm</i> |
|--|--|----------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| 9,6 | 654400 | 1 | 0,0265 | 2,431 | 0 | 0 | 30,27 |
| 23,08 | 1304000 | 1 | 0,0281 | 1,22 | 1000 | 9 | 12,18 |
| 35,3 | 1217000 | 1 | 0,0396 | 1,307 | 2000 | | 11,22 |
| 35,44 | 750400 | 1 | 0,0251 | 2,12 | 4000 | | 7,08 |
| 77,88 | 1063000 | 1 | 0,0325 | 1,496 | 8000 | | 4,17 |

Tab. 6.12. Date de EIS pentru membrana tip Purolite PPC100, tensiunea de lucru 9 V, debit 6,6 ml/min

| <i>R1</i> <i>ohm·cm²</i> | <i>R2</i> <i>ohm·cm²</i> | <i>r</i> | <i>d,</i> <i>cm</i> | <i>C,</i> <i>μF/cm²</i> | <i>Concentrația,</i> <i>ppm</i> | <i>Tensiune,</i> <i>V</i> | <i>σ · 10⁴</i> <i>S/cm</i> |
|--|--|----------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| 16,3 | 521400 | 1 | 0,0381 | 3,052 | 0 | 0 | 23,37 |
| 15,3 | 911500 | 1 | 0,0206 | 1,745 | 1000 | 9 | 13,46 |
| 65 | 268500 | 1 | 0,0424 | 3,318 | 2000 | | 6,52 |
| 77 | 337900 | 1 | 0,0317 | 4,709 | 4000 | | 4,12 |
| 83,03 | 353800 | 1 | 0,0325 | 4,497 | 8000 | | 3,91 |

Din tabelele 6.10 și 6.12 s-a observat faptul că valorile conductivității ionice scad cu creșterea tensiunii aplicate obținându-se valori mai mici față de membranele care nu au fost supuse procesului de electroodializă, ceea ce indică faptul că schimbul ionic s-a realizat pe suprafața membranei.

7. MODELARE MATEMATICĂ PENTRU CELULA DE ELECTRODIALIZĂ CU TREI COMPARTIMENTE ȘI CU MEMBRANE SCHIMBĂTOARE DE IONI

În cadrul acestui capitol este prezentat modelul matematic al unui sistem de lucru ce are drept componentă principală o celulă de electroodializă cu trei compartimente și cu membrane schimbătoare de ioni. Performanțele celulei de electroodializă depind atât de condițiile de operare cât și de structura celulei. Modelul propus de către Taguchi a fost verificat în condiții diferite de cele ale autorilor, acesta oferind date privind procentul de separare (S) pentru valori diferite ale concentrațiilor soluțiilor și tensiunii de lucru aplicate celulei de electroodializă.

Modelul a fost verificat în condiții diferite de cele ale autorilor pentru celula de electroodializă cu trei compartimente și cu membranele schimbătoare de ioni de tip Purolite PPC100 și respectiv Purolite A500. Celula de electroodializă a funcționat în regim potențiostatic, cu recircularea electrolitului, concentrația soluției cuprinsă în intervalul 1000 ppm – 8000 ppm, tensiune de lucru 3,5 V – 9 V, debitul cuprins în intervalul 1,5 - 6,6 ml/min, timp de lucru 3 ore.

În cele ce urmează sunt prezentate (tabelul 7.1) valorile procentelor de separare (S), la valoarea debitului de 6,6 ml/min, calculate pe baza modelul matematic precum și cele obținute din datele experimentale, datorită faptului că la această valoare a debitului s-au obținut cele mai bune rezultate.

Tab. 7.1. Procentul de separare pentru membranele schimbătoare de ioni de tipul Purolite PPC100 și Purolite A500, debitul 6,6 ml/min, timpul de lucru 3 h

| <i>Tensiunea,</i> <i>V</i> | <i>Concentrația,</i> <i>ppm</i> | <i>S, %</i> | | <i>Eroare S,</i> <i>%</i> |
|-------------------------------|------------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|
| | | <i>Experimental</i> | <i>Model matematic</i> | |
| 3,5 | 1000 | 51,12 | 51,04 | 0,16 |
| | 2000 | 52,88 | 52,80 | 0,15 |
| | 4000 | 54,59 | 54,48 | 0,20 |
| | 8000 | 68,78 | 68,72 | 0,09 |
| 5,0 | 1000 | 14,38 | 14,24 | 0,97 |
| | 2000 | 42,01 | 41,92 | 0,21 |
| | 4000 | 48,52 | 48,40 | 0,25 |
| | 8000 | 53,41 | 53,32 | 0,17 |
| 7,5 | 1000 | 61,34 | 61,28 | 0,10 |
| | 2000 | 68,37 | 68,32 | 0,07 |
| | 4000 | 72,55 | 72,48 | 0,10 |
| | 8000 | 87,07 | 87,04 | 0,03 |
| 9,0 | 1000 | 33,55 | 33,44 | 0,33 |
| | 2000 | 67,73 | 67,68 | 0,07 |
| | 4000 | 71,99 | 71,92 | 0,10 |
| | 8000 | 83,91 | 83,88 | 0,04 |

Din tabelul 7.1 s-a observat faptul că procentului de separare crește cu creșterea concentrației și a tensiunii. Creșterea concentrației conduce la scăderea rezistenței soluției (R), în timp ce creșterea tensiunii conduce la creșterea forței motoare. La debite mai mici, valorile procentului de separare scad atât cu creșterea concentrației cât și cu creșterea tensiunii deoarece un debit mai mic corespunde unui timp de staționare mai mic și, astfel, ionii care sunt transportați prin membrane nu au timp suficient să se transfere.

D. CONCLUZII GENERALE

✓ Am obținut un *sistem de electrodieliză* care a fost folosit în conjuncție cu *membrane schimbătoare de ioni* (membrane schimbătoare de anioni de tipul Purolite A400 și Purolite A500 și respectiv membrane schimbătoare de cationi de tipul Purolite C104 și Purolite PPC100) pentru extracția electrolică a ionilor de cupru în regim potențiostatic, fără și cu recircularea electrolitului.

✓ În urma rezultatelor experimentale s-a observat faptul că în cazul *curbelor de polarizare potențiostatică* există o valoare maximă în intervalul de timp 20 – 40 minute, atunci când rezistența celulei a fost minimă și apoi apare o descreștere cu creșterea timpului rămânând constantă după 120 de minute. Intensitatea crește cu creșterea concentrației, fapt ce poate fi explicat prin faptul că valoarea conductivității ionice a soluțiilor crește cu creșterea concentrațiilor. Creșterea intensității cu creșterea tensiunii aplicate se datorează comportării ohmice a soluțiilor pentru valori ridicate ale tensiunii aplicate, o valoare ridicată a intensității obținându-se la tensiunea aplicată de 9 V.

✓ În cazul utilizării Purolite PPC100 și Purolite A500 s-a observat faptul că valorile intensităților pentru toate concentrațiile utilizate (1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm, 8000 ppm) sunt mai mari cu aproximativ 10 % în comparație cu utilizarea Purolite C100 și Purolite A400. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că valoarea conductivității individuale a speciilor ionice este mai mare în cazul utilizării Purolite PPC100 și Purolite A500.

✓ Valorile *conductivității pentru diferite soluții* cresc în compartimentul anodic datorită faptului că, prin descărcarea oxigenului, protonii rămași în exces vor crește concentrațiile globale ale protonilor crescând valorile conductivității în acest compartiment. Descreșterea conductivității, aparent anormală, în compartimentul catodic este o consecință directă a reacției de electrodepunere a cuprului pe catod, scăderea concentrației acestora contribuind la scăderea valorii conductivității respective. Acest lucru este confirmat de nivelul de cupru metalic depus pe catod care poate fi observat la sfârșitul fiecărui experiment.

Atunci când se lucrează cu recircularea electrolitului valorile conductivităților în compartimentul catodic sunt mai mari cu aproximativ 5 % în comparație cu cele obținute în regim potențiostatic fără recircularea electrolitului datorită faptului că schimbul ionic este mai rapid. La debite mari (6,6 ml/min) valorile conductivității sunt mai mari cu aproximativ 5 % în comparație cu cele obținute la debite mici (1,5 ml/min), lucru care poate fi explicat prin scăderea conductivității la debite mici datorită polarizației de concentrație.

✓ Valorile *pH-ului* se află în domeniul acid datorită faptului că soluțiile care provin din apele reziduale de spălare de la depunerile galvanice conțin acid sulfuric. Valorile pH-ului descresc în compartimentul anodic datorită formării H^+ ca rezultat a descărcării oxigenului. Creșterea valorilor pH-ului în compartimentul catodic poate fi explicată printr-o descărcare parțială a ionilor de cupru de către protonii induși printr-un potențial depășit cauzate de creșterea tensiunii aplicate. La concentrația de 8000 ppm a soluțiilor de electrolit și la valoare de 9 V a tensiunii de lucru aplicate, pentru toate valorile debitelor, valoarea pH-ului crește, posibil datorită rezistenței celulei de electroodializă.

În cazul utilizării unor debite mari, în compartimentul central se obțin soluții mai diluate comparativ cu utilizarea unor debite mai mici, datorită transferului de ioni care este mai rapid la debite mari.

✓ **Concentrația ionilor de cupru** scade în compartimentul catodic, cu creșterea tensiunii aplicate celulei de electroodializă datorită reacției de electrodepunere a cuprului pe electrodul de plumb de la catod. Concentrația ionilor de cupru a scăzut în compartimentul central deoarece în acest compartiment se obțin soluțiile purificate. În compartimentul anodic valorile concentrațiilor soluțiilor sunt apropiate de concentrațiile inițiale deoarece în acest compartiment se obține soluția concentrată. De asemenea se observă faptul că fluxul masic scade cu scăderea debitului datorită transferului de sarcină care este mai mic cu aproximativ 15 % la debite de lucru mici (1,5 ml/min).

✓ Rezultatele experimentale indică faptul că în cazul utilizării Purolite PPC100 și A500 s-au obținut cele mai bune rezultate pentru **îndepărtarea ionilor de cupru** comparativ cu Purolite C104 și Purolite A400 pentru toate valorile tensiunii de lucru aplicate celulei de electroodializă, ca și pentru valorile concentrațiilor soluțiilor utilizate. Acest lucru indică faptul că Purolite PPC100 prezintă o capacitate de reținere a cuprului mai mare decât Purolite C104 datorită prezenței grupărilor funcționale sulfonice, grupări capabile să asigure un exces de protoni în comparație cu membrana schimbătoare de cationi de tipul Purolite C104 caracterizată prin prezența grupărilor funcționale carboxil.

✓ Valorile privind **capacitatea de reținere ionică** pentru membrana schimbătoare de anioni de tipul Purolite A400 scad cu creșterea concentrației soluției, în timp ce pentru membrana de tip Purolite A500 valorile capacității de reținere ionică cresc cu creșterea concentrației soluției, datorită diferenței de structură poroasă între Purolite A400 și Purolite A500. Valorile capacității de reținere ionică sunt mai mari în regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului, cu aproximativ 3 % la concentrații mai mari de 2000 ppm, în comparație cu cele obținute în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului, datorită descărcării oxigenului, unde protonii generați în urma electroodializei sunt transportați prin membrană mai rapid.

Membranele schimbătoare de cationi de tip Purolite PPC100 prezintă o capacitate de reținere ionică mai mare decât membrana de tip Purolite C104, ceea ce confirmă faptul că nivelul ionilor de cupru care au penetrat membrana și care s-au depus pe catodul de plumb sub formă de cupru metalic a fost mai mare. În regim potențiosstatic, cu recircularea electrolitului valorile capacității de reținere ionică sunt mai mici cu aproximativ 25 % în comparație cu cele obținute în regim potențiosstatic, fără recircularea electrolitului datorită transferului de cationi prin membrană, care a fost mai lent, lucru care a fost confirmat și de nivelul de cupru depus pe catodul de plumb.

✓ **Sistemul electrochimic propus poate opera în serii de baterii.** Acest lucru este confirmat de valorile concentrației ionilor de cupru, cât și de cantitatea de cupru depusă pe electrodul de plumb de la catod care este mai mare atunci când se lucrează cu un număr mai mare de compartimente. Eficiența sistemului electrochimic crește cu creșterea numărului de compartimente.

✓ **Spectroscopia FT-IR** a fost efectuată pentru a evidenția stabilitatea chimică a membranelor schimbătoare de ioni.

Din spectrele FT-IR efectuate nu s-au observat modificări semnificative între probe, ceea ce indică faptul că membranele nu au suferit deteriorări în timpul procesului de electroodializă.

✓ Dispozitivul propus pentru determinarea **conductivității ionice** din datele de **spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)** prezintă avantajul că permite determinarea grosimii membranelor în timpul trasării diagramelor Nyquist. Acest lucru înlătură atât ambiguitățile legate de conductanță și de conductivitățile ionice și prin studiul comparativ al valorii conductivității înainte și după efectuarea procesului furnizează informații despre schimbul ionic la nivelul membranei.

Caracterizarea membranelor schimbătoare de ioni prin spectroscopia de impedanță electrochimică după efectuarea schimbului ionic, a condus la obținerea unei valori maxime a conductivității ionice în jurul valorii tensiunii de lucru de 3,5 V. Acest lucru se explică prin faptul că la această tensiune de lucru rămân grupări sulfonice și carboxilice reziduale în membranele schimbătoare de ioni care nu au realizat schimbul ionic.

✓ Modelarea matematică efectuată pentru membranele schimbătoare de ioni de tipul Purolite PPC100 și respectiv Purolite A400 a condus la valori ale procentului de separare apropiate de valorile practice, cele mai bune rezultate fiind obținute pentru debitul 6,6 ml/min. Acest fapt se explică prin coordonanța regimului de curgere turbulent atât în cazul ipotezelor de lucru ale modelului matematic cât și a datelor experimentale.

Bibliografie selectivă:

1. F. C. Walsh, *Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion*, Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 12, 2001, p. 1819–1837;
30. D. I. Văireanu, M. Stanciu, **S. Căprărescu**, *Sistem electrochimic de testare accelerată pentru desprinderea catodică a acoperirilor pentru conducte îngropate*, Revista de chimie, Martie 2006, București, vol. 57, nr. 3, p. 258-260;
56. **S. Căprărescu**, D-I. Văireanu, A. Cojocaru, I. Maior, V. Purcar, A. Sîrbu, *Removal of copper ions from aqueous solutions using cation- and anion-exchange membranes by electro dialysis process*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 71, Iss. 1, 2009, p. 33-40;
58. **S. Caprarescu**, D.-I. Vaireanu, A. Cojocaru, I. Maior, A. Sarbu, *Removal of Copper Ions from Electroplating Wastewater by Ion-exchange Membranes*, Rev. Chim. (București), Vol. 60, Nr. 7, 2009, p. 673-677;
81. D.-I. Văireanu, V. Pârvulescu, A. Cojocaru, I. Maior, S. Somăcescu, **S. Căprărescu**, *A Parallel Opposed Dual Electrode Cell for Temperature Testing of SOFC materials*, Proceedings of The second European Conference eHYDROGENIA, Ed. IPA, Bucharest, Romanian Academy, September 22-23, 2008, p. 99-106;

83. D.-I. Vaireanu, A. Cojocaru, I. Maior, **S. Caprarescu**, *Calibration System for Furnace Corrosion Monitoring Probes*, Analele Univ. din Oradea, fasc. Chimie, Vol. XV, 2008, p. 174-178;
112. D.-I. Vaireanu, A. Cojocaru, I. Maior, **S. Caprarescu**, A. Ionescu and V. Radu, *Considerations on Reducing the Experimental Duration of Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements used for the Evaluation of Ionic Conductivity in Polymer Electrolyte Membrane Electrolysers and Fuel Cells*, Key Engineering Materials, Vol. 415, 2009, p. 61 - 64;
118. D.-I. Vaireanu, A. Cojocaru, I. Maior, **S. Caprarescu**, A. M. Ionescu, V. Radu, *A Six-Electrode Configuration Electrochemical Cell Employed for the Evaluation of Ionic Conductivity of Polymer Membranes Used In Fuel Cells and Electrolysers*, Proc. of the 16th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sinaia, 9-12 September 2009, Ed. Printech, p. S.III.16-S.III.21;
132. A. Cojocaru, I. Maior, I. Lingvay, C. Lingvay, **S. Căprărescu**, D.-I. Văireanu, *Carbon Steel Corrosion Inhibition by Plant Extract Based Green Inhibitors*, Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia, Cluj Napoca, Vol 54, Nr. 1, 2009, p. 41-54;
136. N. P. Gnusin, O. A. Demina, *Modeling of Transfer in Electrodialysis Systems, Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2006, Vol. 40, No. 1, p. 27 – 31.

Comunicări științifice:

- ✓ **S. Caprarescu**, D.-I. Vaireanu, A. Cojocaru, I. Maior, *Removal of copper ions from aqueous solutions using cation- and anion-exchange membranes by electrodialysis process*, NANOBIOEUROPE 2008, INTERNATIONAL CONGRESS & EXHIBITION, BARCELONA, SPANIA, 9-13 Junie 2008;
- ✓ **S. Căprărescu**, D.-I. Văireanu, O. Mărgărit, *Îndepărtarea ionilor de cupru prin electrodializă din apele reziduale galvanice*, Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Catedra Tehnologia Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului, Secțiunea: Ingineria Mediului, U.P.B., 15 Mai 2009.
- ✓ **S. Caprarescu**, D.I. Vaireanu, A. Cojocaru, I. Maior, *Recuperarea ionilor de cupru folosind un reactor electrochimic multistrat*, Simpozionul „Prioritățile Chimiei pentru o dezvoltare durabilă”, ICECHIM, Bucuresti, sectiunea Protectia si ingineria mediului, România, 29-30 octombrie 2007;

Director Grant tip TD CH410714, „*Studii și cercetări privind aplicarea unor metode electrochimice în protecția mediului*”, Cod CNCSIS 26, 2007-2008.