

**REACTOARE ELECTROCHIMICE
CU DENSITATI DE CURENT ASIMETRICE**

-REZUMAT-

Cuprins

CUPRINS

INTRODUCERE

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE

STADIUL CUNOASTERII

CAPITOLUL 2. INDICATORI DE PERFORMANTA PENTRU REACTOARELE ELECTROCHIMICE

CAPITOLUL 3. REACTOARE COMPARTIMENTATE. REACTOARE NECOMPARTIMENTATE

CONTRIBUTII PROPRII

CAPITOLUL 4. TEORIA REACTOARELOR CU DENSITATI DE CURENT ASIMETRICE

CAPITOLUL 5. APLICATII PRACTICE ALE TEORIEI REACTOARELOR CU DENSITATI DE CURENT ASIMETRICE

CONCLUZII FINALE

CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE

BIBLIOGRAFIE

REZUMAT

Cuvinte cheie:

Reactor electrochimic necompartimentat, densitati de curent asimetrice, suprafata electrochimic activa, parametri constructivi, parametri de operare

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE

Tehnologia electrochimica moderna este în realitate teoria reactoarelor electrochimice, care uneste câteva discipline stiintifice si ingineresti, cum ar fi: electrochimia, chimia-fizica, hidrodinamica, ingineria fenomenelor de transport de masa si caldura, modelarea matematica si optimizarea, cinetica chimica, etc [5].

Desi principiile care stau la baza functionarii sistemelor electrochimice sunt bine cunoscute si pot fi folosite pentru modelarea matematica, ca urmare a dezvoltarii insuficiente a teoriei reactoarelor electrochimice, de multe ori nu este posibila optimizarea proceselor tehnologice.

Daca se are în vedere faptul ca industria electrochimica este principala consumatoare de energie electrica pe plan mondial (>6%) si ca prin abordarea electrochimica a tehnologiilor organice, aceasta industrie este într-o continua dezvoltare, devine evident faptul ca nici o tehnologie electrochimica nu mai poate fi considerata acceptabila fara o optimizare prealabila din punct de vedere al costului de productie.

CAPITOLUL 2. INDICATORI DE PERFORMANTA PENTRU REACTOARELE ELECTROCHIMICE

Cele mai importante criterii de performanta pentru un reactor electrochimic sunt:

- randamentul de curent (faradic), r_F
- consumul specific de energie electrica, W_j
- randamentul energetic, r_W
- randamentul de tensiune electrica, r_U
- densitatea optima de curent, i_{opt}

CAPITOLUL 3. REACTOARE COMPARTIMENTATE. REACTOARE NECOMPARTIMENTATE

Pe lângă contribuția însemnată a separatorului la căderea ohmică de tensiune, acesta ridică probleme majore de ordin constructiv, financiar și de operare. Separatorul complică designul reactorului și este în general fragil, scump, sensibil la impurități și ușor colmatabil.

Utilizarea separatorului este impusă de posibilitatea ca produsul util generat la electrodul de lucru să sufere o reacție inversă la contraelectrod sau să reacționeze cu mediul de reacție și/sau produsul de la contraelectrod. Oricare dintre aceste cazuri conduc la micșorarea drastică atât a randamentului de transformare (prin pierderea de produs util în reacții secundare) cât și a randamentului faradic de curent.

Totuși, dacă, de exemplu, produsul util este cel de oxidare (cazul cel mai întâlnit în practica electrochimică), reducerea catodică a acestuia poate fi diminuată prin alegerea unei densități de curent catodice mari, care să favorizeze descarcarea altui compus, de exemplu a hidrogenului.

$$r_w = \frac{U_e}{U_e + h_a + |h_c| + \Delta U_i + \Delta U_e} \cdot \left[1 - \frac{[O]}{[R]} \cdot \frac{S_c}{S_a} \cdot \frac{D_o/(1-t_o)d_c}{D_R/(1-t_R)d_a} \right]$$

Pornind de la această formulă, pot fi stabilite principalele posibilități (P) și limite (L) de îmbunătățire a randamentului energetic în reactoarele electrochimice necompartimentate:

- **P1:** micșorarea supratensiunilor de electrod prin alegerea unor materiale de electrod cu proprietăți electrocatalitice. **L1:** prețul de cost ridicat al unor astfel de materiale.
- **P2:** micșorarea căderii ohmice ionice ΔU_i prin mărirea concentrației reactanților. **L2:** concentrația nu poate depăși limitele de solubilitate.
- **P3:** micșorarea căderii ohmice ionice ΔU_i prin creșterea temperaturii de lucru. **L3:** creșterea temperaturii duce indirect la creșterea consumului de energie și poate provoca descompuneri.
- **P4:** utilizarea unei densități anodice de lucru mai mică decât I_{La} , pentru ca formula (5) să fie corectă. **L4:** scăderea densității de curent duce la scăderea productivității reactorului.
- **P5:** micșorarea raportului $[O] / [R]$. **L5:** speciă oxidată fiind produs util și cea redusă fiind materie primă, în final $[O]$ este mare iar $[R]$ tinde la zero.
- **P6:** micșorarea stratului limită anodic δ_a prin mișcare relativă electrod-electrolit. **L6:** la distanțe interelectrodice mici această mișcare este dificil de realizat practic.
- **P7:** micșorarea căderii ohmice ionice ΔU_i prin reducerea distanței interelectrodice. **L7:** raportul suprafețelor este corelat cu distanța interelectrodică.
- **P8:** micșorarea căderii ohmice electronice ΔU_e prin asigurarea unor contactări bune și a unor secțiuni corespunzătoare pentru barele de curent și pentru electrozi. **L8:** consumul sporit de materiale crește prețul reactorului; în cazul electrodului de suprafață mică, secțiunea este limitată de asigurarea unei suprafețe cât mai mici.
- **P9:** micșorarea raportului S_c/S_a . **L9:** apar probleme de ordin constructiv la asigurarea unor distribuții de curent primare uniforme.

Dintre posibilitățile enumerate mai sus, ultimele trei sunt în strânsă corelare cu designul reactorului, fac parte din categoria măsurilor de ordin constructiv care concurează la atingerea unor performanțe energetice optime ale unui reactor și depind de ingeniozitatea și creativitatea inginerului electrochimist.

CAPITOLUL 4. TEORIA REACTOARELOR CU DENSITATI DE CURENT ASIMETRICE

Un parametru foarte important în aprecierea performanțelor unui reactor (din punct de vedere al productivității) este densitatea de curent volumică, cunoscut fiind faptul că masa de substanță reactionată este direct proporțională cu curentul care trece prin reactor.

Densitatea de curent volumică i_V este dată de formula:

$$i_V = \frac{I}{V_{cel}} = \frac{i_m S_m}{V_{cel}} = \frac{i_M S_M}{V_{cel}}$$

unde:

V_{cel} – volumul celulei de electroliza

I – curentul trecut prin celula

i_m – densitatea de curent pe electrodul de suprafață mică

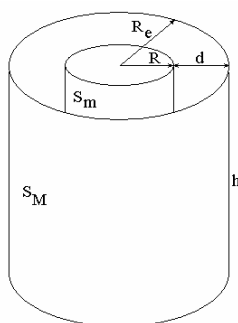
i_M – densitatea de curent pe electrodul de suprafață mare

S_m – aria electrodului de suprafață mică

S_M – aria electrodului de suprafață mare

Concomitent, este important să se realizeze o distribuție de curent cât mai uniformă, cu atât mai mult cu cât adesea influențează performanțele reactorului. Acest fapt impune ca mod optim de realizare a reactorului modelul cu electrozi egali, plani, paraleli. În unele cazuri însă, acest model nu convine. De exemplu, oxidarea electrochimică a manganatului de potasiu la permanganat în reactoare necompartimentate are ca principiu de funcționare tocmai asimetria suprafețelor electrozilor, care teoretic este de dorit să fie cât mai mare posibil.

O rezolvare a problemei ar fi folosirea unor reactoare de forma celui de mai jos, care asigură o distribuție de curent primară uniformă.



Reactor cilindric concentric

Acest tip de reactor are însă dezavantajul că necesită foarte mult material și ocupă mult loc. Raza catodului R nu poate fi prea mică deoarece acest tip de reactor lucrează independent și, deci, se impune ca el să aibă un volum rezonabil. În același timp, asigurarea raportului S_M / S_m impune o distanță interelectrodică d care cu cât este mai mare cu atât duce la creșterea consumului de energie prin creșterea tensiunii la bornele celulei.

Având în vedere cele de mai sus, s-a propus realizarea unui reactor celular, de tip fagure, adică similar legării în paralel a mai multor celule unitare cu secțiune hexagonală. Astfel s-au eliminat dezavantajele prezentate de reactorul cilindric concentric și concomitent s-au obținut următoarele avantaje:

- distribuția de curent primară este foarte bună, apropiată de cazul ideal;
- prezintă o suprafață anodică relativ mare;

- pentru același raport al suprafețelor, productivitatea volumică a reactorului crește, iar consumul specific de energie electrică scade (datorită scăderii rezistenței ohmice a electrolitului);
- structura tip fagure asigură o bună rigiditate, permițând folosirea unor foi de metal mai subțiri, ceea ce duce la micșorarea masei reactorului și la reducerea consumului de metal.

A fost stabilită modalitatea de calcul al parametrilor constructivi ai electrodului de suprafață mică:

$$d = r(R - 1)$$

unde: r – raza electrodului de suprafață mică;

d – distanța interelectrodică;

R – raportul suprafețelor.

Relația are sens pentru un $R > 1$.

Dând valori lui r între 0,01 și 1 mm rezultă diagrama:

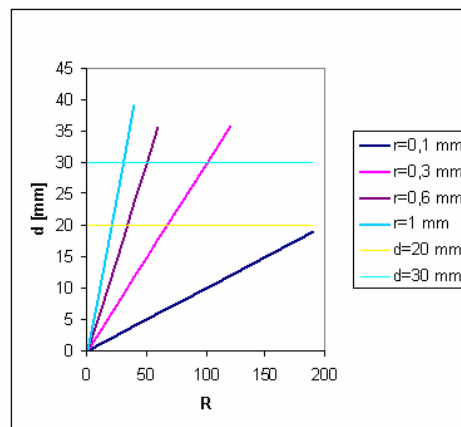


Diagrama de corelare a raportului suprafețelor cu distanța interelectrodică și raza electrodului de suprafață mică

Acceptând o distanță interelectrodică maximă de 30 mm, raza electrodului de suprafață mică în funcție de raportul suprafețelor se găsește în figura sub linia orizontală corespunzătoare.

Deoarece distanța interelectrodică nu poate depăși 20 mm (pentru a nu mări prea mult căderea ohmică ionică, η U), rezultă că pentru un raport $S_M/S_m = 200$ (raport impus de funcționarea unui reactor de oxidare a ferocianurii de potasiu), diametrul catodului d , este de maxim 0,1 mm.

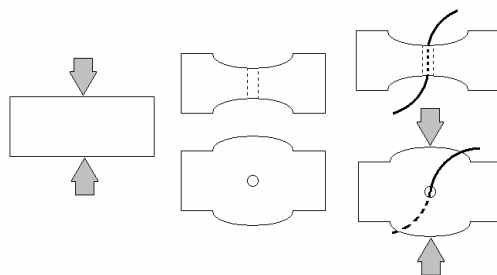
Respectând următoarele principii legate de realizarea practică a electrodului de suprafață mică:

- existența unui fir exterior (electrodul propriu-zis) care să asigure suprafața electrochimică activă
- conducerea curentului este asigurată de un fir izolat față de mediul de reacție, suficient de gros și dintr-un material astfel ales încât căderea de tensiune prin electrod să fie neglijabilă
- din cauza diametrului mic al electrodului propriu-zis și a înălțimii mari a reactoarelor industriale este necesară contactarea multiplă a firului exterior.

am propus o nouă modalitate de realizare practică a acestuia.

Astfel, drept suport se va folosi un conductor izolat dintr-un material bun conductor de electricitate, iar drept electrod propriu-zis un fir din materialul ales în funcție de procesul respectiv.

Modul de realizare a contactării multiple este redat în figura de mai jos:



Se observa ca se elimina sudarea (difícil de realizat pentru un fir cu diametrul foarte mic), contactul fiind realizat prin presare. Totodata:

- se asigura suprafata electrochimic activa la dimensiunea necesara (practic, oricât de mica)
- se elimina caderea de tensiune prin electrod
- se permite realizarea practica a reactoarelor la înaltimea necesara
- se elimina problemele constructive care apar la alte tipuri de electrozi.

Principiul de functionare al reactoarelor electrochimice cu densitati de curent asimetrice presupune realizarea unei suprafete active a electrodului pe care are loc reactia utila mult mai mare decât suprafata activa a contraelectrodului.

Acest deziderat poate fi atins în doua moduri:

- prin alegerea pentru confectionarea electrodului de suprafata mare a unui material cu suprafata electrochimic activa mai mare decât suprafata sa geometrica;
- prin designul blocului de electrozi.

Deși la prima vedere atât sita cât și placile perforate lasa impresia ca au o suprafata electrochimic activa mai mare decât suprafata geometrica, de multe ori în practica, acest lucru nu se verifica. Deoarece sitele și placile perforate se folosesc cel mai des în operatii de filtrare sau sortare, s-a impus clasificarea lor după criterii și în functie de parametrii care nu releva raportul între suprafata geometrica și cea reala, considerata electrochimic activa.

Folosind sitele și placile perforate la confectionarea electrozilor, a aparut necesitatea de a cauta modalitati de corelare a parametrilor constructivi ai acestor materiale (grosimea firului sitei, dimensiunea gaurilor, numarul de gauri pe unitate de suprafata etc.) cu parametri de interes la utilizarea sitelor și placilor perforate în electrochimie (suprafata electrochimic activa, masa relativa).

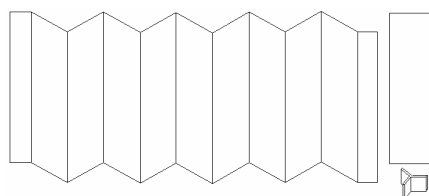
A fost stabilita modalitatea de calcul al parametrilor constructivi ai electrodului de suprafata mare. Au fost elaborate formule de calcul pentru parametrii constructivi ai acestuia. Au fost studiate sitele, placile perforate cu factor de simetrie 4 și placile perforate cu factor de simetrie 6.

Utilizarea sitelor la confectionarea electrozilor de suprafata mare prezinta din punct de vedere constructiv urmatoarele dezavantaje:

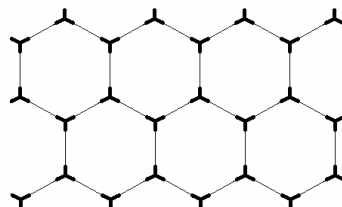
- asigura un raport maxim (teoretic) între suprafata electrochimic activa și suprafata aparenta de doar 1,59
- deoarece sunt confectionate prin împletire din fire relativ subtiri, (sensibile la eroziune/coroziune), iar distanta interelectrodica este mica, exista pericolul unor scurtcircuite
- slaba rezistenta mecanica (lipsa de rigiditate) a sitelor face dificila realizarea practica a unor electrozi de dimensiuni industriale.

Utilizarea placilor perforate elimina toate aceste dezavantaje, în timp ce pastreaza toate avantajele sitelor. De aceea este recomandabil ca electrodul de suprafata mare sa fie confectionat din placi perforate.

Pe baza celor de mai sus am propus o varianta constructiva originala a blocului electrodic de suprafata mare. Componentele și modul de asamblare sunt prezentate mai jos:

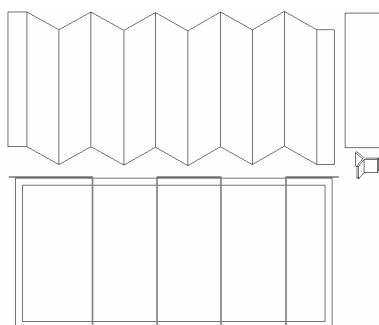


Componentele blocului electrodic de suprafata mare

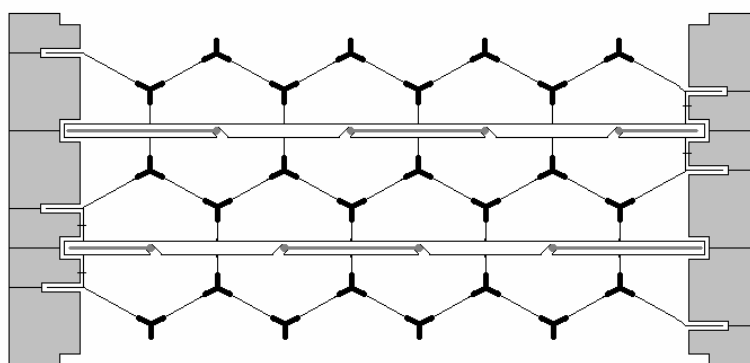


Blocul electrodic de suprafata mare asamblat

Pe baza celor prezentate în acest capitol am propus o solutie constructiva originala pentru un reactor electrochimic cu densitati de curent asimetrice.



Componentele blocului electrodic



Modul de asamblare a blocului electrodic

Numarul real de celule individuale, distributia lor pe siruri, înaltimea blocului electrodic, etc. se stabilesc prin calcul, în functie de procesul electrochimic considerat.

Contactarea electrozilor se face lateral sus, deasupra blocurilor de fixare. Blocul electrodic se asaza într-o cuva paralelipedica si se sprijina pe partea inferioara a blocurilor de fixare.

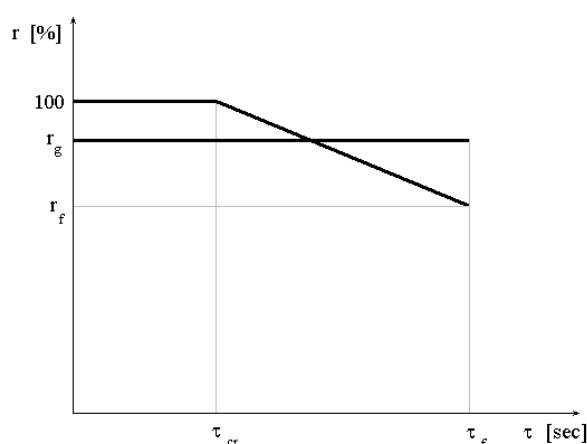
Aceasta varianta constructiva prezinta toate avantajele unui reactor celular (tip fagure). În plus, pentru a interveni într-o celula aflata în interiorul blocului electrodic, nu este necesara demontarea acestuia în întregime: blocurile de fixare permit desfacerea individuala a sirurilor de celule.

CAPITOLUL 5. APLICATII PRACTICE ALE TEORIEI REACTOARELOR CU DENSITATI DE CURENT ASIMETRICE

Folosind ca exemplu obtinerea electrochimica a ferocianurii de potasiu am propus o abordare originala a corelarii densitatii de curent de lucru cu randamentul de curent global, cu randamentul de curent instantaneu final, cu concentratia initiala, respectiv finala a ferocianurii si cu concentratia finala a ferocianurii.

Densitatea limita de curent anodica este în prima parte a procesului mai mare decât densitatea de curent anodica de lucru. Apoi, datorita scaderii concentratiei ferocianurii, densitatea limita de curent anodica scade sub densitatea anodica de lucru.

Momentul critic τ_{cr} în care începe scaderea randamentului de curent instantaneu este momentul egalarii densitatii limita de curent anodica cu densitatea anodica de lucru (moment caruia îi corespunde concentratia critica a ferocianurii c_{cr}). Momentul final τ_f este momentul întreruperii procesului. Acestui moment îi corespund concentratiile finale ale ferocianurii si ferocianurii.



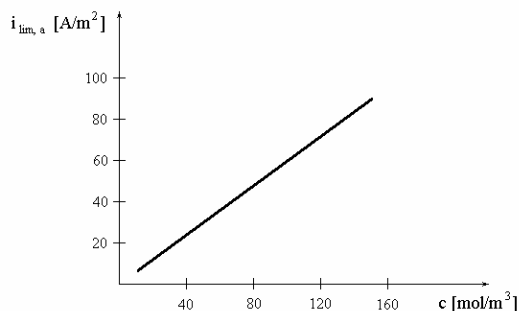
Randamentul de curent instantaneu si global

$$\frac{(c_i - c_f) * r_g}{(c_i - c_{cr}) * 100} = \frac{100 - r_f}{2 * r_g - 100 - r_f}$$

Se impun:

- randamentul de curent global 90%
- randamentul de curent instantaneu final 65%
- concentratia initiala a ferocianurii 160 mol/m³
- concentratia finala a ferocianurii 15 mol/m³
- (implicit un grad de conversie mai mare de 90%).

Înlocuind în relatie se obtine $c_{cr} = 104 \text{ mol/m}^3$.



Densitatea limita de curent anodica în functie de concentratia solutiei de ferocianura

Trasând curbele de polarizare anodica pentru solutii cu concentratii diferite de ferocianura de potasiu s-au obtinut diferite valori ale densitatii anodice limita de curent. Exprimând densitatea limita de curent ca functie de concentratia solutiei a fost obtinut graficul de mai sus.

Utilizând valoarea calculata a concentratiei critice a ferocianurii si graficul se obtine valoarea densitatii anodice de lucru $i_{lucru} = 60 \text{ A/m}^2$.

Din formula randamentului de curent instantaneu (capitolul 3), scrisa pentru momentul final, considerând $K_1=K_2$ si impunând concentratia finala tinta a ferocianurii 985 mol/l se obtine un raport al suprafetelor electrodice $S_a/S_c = 192 \sim 200$.

Asadar, conducând procesul la o densitate de curent anodica de 60 A/m^2 , pornind de la o concentratie a ferocianurii de 160 mol/m^3 , se asigura un randament global de 90% si un grad de epuizare a solutiei de electrolit peste 90%.

În continuare, pe baza formulelor originale, au fost calculati parametrii constructivi ai blocului electrodic. A fost realizat practic reactorul care a fost utilizat la electrooxidarea ferocianurii de potasiu la ferocianura.

Au fost realizate calcule si experimente si pentru procesul de obtinere electrochimica a permanganatului de potasiu din manganat de potasiu.

Experimentele au dovedit valabilitatea metodei de calcul a densitatii de curent anodice de lucru. Metoda are marele avantaj ca limiteaza partea experimentală, extrem de laborioasa, la simpla trasare a unor curbe de polarizare pentru solutii de electrolit cu concentratii diferite.

De asemenea, experimentul verifica cu succes formulele si nomogramele elaborate în vederea stabilirii parametrilor constructivi ai blocului electrodic.

CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE

1. S-au stabilit principalele posibilitati de îmbunatatire a randamentului energetic, precum si limitele acestora.
2. S-a concluzionat ca este posibila desfasurarea rentabila a unui proces electrochimic reversibil în reactoare necompartimentate cu densitati de curent asimetrice
3. S-a studiat distributia primara de curent în diferite tipuri de reactoare electrochimice necompartimentate. S-a concluzionat ca varianta constructiva optima a reactorului trebuie sa asigure o distributie de curent primara cât mai uniforma.
4. Cea mai mare densitate de curent volumica o asigura reactorul celular (tip fagure) cu celule hexagonale.
5. Reactorul celular (tip fagure) cu celule hexagonale asigura si o distributie de curent primara uniforma, apropiata de ideal.
6. A fost studiat electrodul de suprafata mica. S-au stabilit formule originale si s-au ridicat diagrame de corelare între parametrii constructivi ai electrodului de suprafata mica, distanta interelectrodica, raportul suprafetelor electrodice, rezistivitatea materialului electrodic, înaltimea reactorului, caderea de tensiune prin electrod. Impunând unii parametri, pe baza formulelor si diagramelor, pot fi calculati ceilalti parametri.
7. A fost propusa o varianta constructiva originala pentru electrodul de suprafata mica.
8. A fost studiat electrodul de suprafata mare. S-a aratat ca la construirea acestuia se preteaza sitele si placile perforate.
9. Pentru site s-au stabilit formule originale si s-au ridicat diagrame de corelare între diametrul firului din care este realizata sita, dimensiunea ochiurilor sitei, suprafata geometrica a electrodului, suprafata electrochimic activa a electrodului. Impunând unii parametri, pe baza formulelor si diagramelor, pot fi calculati ceilalti parametri.
10. S-au studiat comparativ placile perforate cu factor de simetrie 4 si placile perforate cu factor de simetrie 6. Pentru ambele tipuri de placi perforate s-au stabilit formule originale si s-au ridicat diagrame de corelare între numarul de orificii pe unitatea de suprafata, raza orificiului, grosimea placii, suprafata geometrica a electrodului, suprafata electrochimic activa a

electrodului, raportul acestor suprafețe. Au fost definiți și corelați cu ceilalți parametri factorul de perforare și raportul de perforare. Impunând unii parametrii, pe baza formulelor și diagramelor, pot fi calculați ceilalți parametri.

11. A fost propusă o variantă constructivă originală pentru electrodul de suprafață mare.

12. S-a stabilit o metodă originală de corelare a parametrilor tehnologici ai unui proces electrochimic. Cu ajutorul acestei metode, trăsând graficul densității de curent limită în funcție de concentrația soluției de electrolit (pe baza curbilor de polarizare pentru diferite concentrații ale soluției de electrolit) și impunând randamentul de curent global, randamentul de curent instantaneu final, concentrația inițială a reactantului, concentrația finală a reactantului (implicit gradul de conversie) și concentrația finală a produsului de reacție se calculează densitatea de curent de lucru optimă, precum și raportul suprafețelor electrochimic active. Impunând și distanța interelectrodică se pot calcula dimensiunile constructive ale blocului electrodic.

13. Avantajele acestei metode constau în simplitate și în reducerea considerabilă a muncii de laborator, fiind necesară doar trasarea unor curbe de polarizare pentru diferite concentrații ale soluției de electrolit.

14. Pe baza formulelor originale stabilite în cadrul tezei, s-au calculat parametrii tehnologici și de construire a reactorului cu densități de curent asimetrice pentru obținerea electrochimică a fericiunii de potasiu și a permanganatului de potasiu.

15. Experimentul dovedește cu succes valabilitatea metodei și a formulelor originale de stabilire a parametrilor constructivi ai unui reactor electrochimic cu densități de curent asimetrice, precum și de stabilire a parametrilor de operare a reactorului. De asemenea, experimentul probează fiabilitatea soluțiilor constructive originale ale anodului, catodului, respectiv a blocului electrodic.