

Nr. Inv.: **634.638**

"POLITEHNICA" TIMIȘOARA

Dulap: **369** Lit: **B**

**FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
ȘI INGINERIA MEDIULUI**

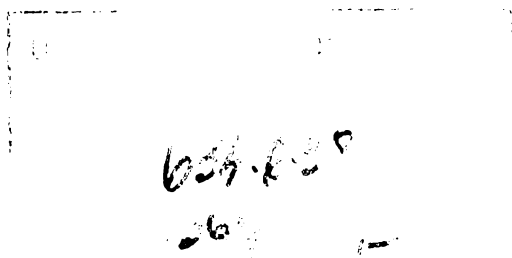
ILIE VLAICU

TEZĂ DE DOCTORAT

*TRATAREA APELOR REZIDUALE PRIN METODE
FIZICO-CHIMICE NECONVENȚIONALE*

*CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
PROF. DR. ING. AUREL IOVI*

TIMIȘOARA
2002



INTRODUCERE

1. Metode electrochimice de tratare-epurare a apelor reziduale	2
1.1. Introducere.....	2
1.2. Scurt istoric	2
1.3. Metode electrochimice. Prezentare generală.....	3
1.3.1. Procedee de transformare și procedee distructive prin oxidare și reducere.....	6
1.3.2. Procedee de separare și procedee recuperative	7
1.3.3. Tratarea electrochimică a apelor reziduale	14
1.4. Avantaje ale procedeelelor electrochimice	18
1.5. Clase de poluanți care se pretează sau pentru care se impune degradarea, respectiv îndepărtarea electrochimică	18
1.6. O nuanțare a criteriilor de clasificare. procese directe și indirecte	22
1.6.1. Electroliza directă.....	22
1.6.1.1. Procese anodice.....	22
1.6.1.2. Procese catodice	28
1.6.2. Electroliza indirectă sau mediată	32
1.6.3. Procese reversibile	33
1.6.4. Procese ireversibile.....	33
1.7. Alte direcții	35
1.8. Materiale de electrod	36
CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	39
2. Tratarea apelor reziduale prin metode fizico-chimice neconvenționale: aplicații ale metodelor electrochimice de tratare și epurare a apelor reziduale.....	40
2.1. Introducere.....	40
2.2. Mod de lucru. Aparatură. tehnici de investigare și metode analitice	41
2.3. Studiul proceselor globale de electrod	48
2.3.1. Dizolvarea aluminiului.....	48
2.3.1.1. Introducere.....	48
2.3.1.2. Condiții experimentale.....	49

2.3.1.3. Rezultate și discuții. Modele.....	50
2.3.1.4. Concluzii	57
2.3.2. Evoluția potențialelor mixte în sisteme electrochimice de reducere a cromului (VI)	58
2.3.2.1. Introducere.....	58
2.3.2.2. Potențialul de circuit deschis (PCD). Model general	58
2.3.2.3. Condiții experimentale.....	61
2.3.2.4. Date experimentale	61
2.3.2.4.1 Date de potențial de circuit deschis (PCD).....	61
2.3.2.4.2 Date galvanostatice. Exemple.....	66
2.3.2.5. Concluzii	69
2.3.2.6. Reducerea cromului (VI). Tendințe	70
2.3.2.6.1. Introducere.....	70
2.3.2.6.2. Surse de poluare.....	70
2.3.2.6.3. Direcții în prevenirea poluării cu crom (VI) și depoluare	71
2.3.2.7. Considerații privind chimismul epurării electrochimice la reducerea cromului (VI).....	73
2.3.2.8. Date de polarizare privind implicarea cromului (VI) în procese de electrod, obținute în regim potențiodinamic	76
2.3.2.8.1. Condiții de lucru	76
2.3.2.8.2. Curbe de polarizare potențiodinamice.....	77
2.3.2.8.3. Concluzii	91
2.3.2.9. Câteva detalieri referitoare la datele voltametrice privind implicarea speciei electrochimic active Cr(VI)	91
2.4. Criterii generale pentru o evaluare preliminară din date de polarizare a posibilităților de aplicare a electrozilor “solubili” în celule de electrocoagulare	99
2.4.1. Introducere.....	99
2.4.2. Moduri de abordare și criterii.....	99
2.4.3. Exemplificări.....	100
2.4.4. Concluzii	112
3. Experimentări de tratare electrochimică a apelor reziduale. epurarea unor ape reziduale simulate și reale	113
3.1. Introducere.....	113
3.2. Epurarea apelor reziduale cu conținut de crom (VI).....	114
3.2.1. Introducere.....	114
3.2.2. Reducerea Cr(VI) cu Fe(II) introdus ca FeSO ₄	114

3.2.2.1. Introducere.....	114
3.2.2.2. Condiții de lucru	115
3.2.2.3. Date experimentale	115
3.2.2.4. Concluzii	117
3.2.3. Reducerea Cr(VI) cu/pe fier	117
3.2.3.1. Reducerea Cr(VI) cu pulbere de fier	117
3.2.3.1.1. Introducere. Aspecte teoretice	117
3.2.3.1.2. Condiții de lucru	118
3.2.3.1.3. Rezultate și discuții	118
3.2.3.1.4. Concluzii	122
3.2.3.1.5. Anexă.....	123
3.2.3.2. Considerații privind stoechiometria reacției de reducere a Cr(VI) în contact cu un electrod de oțel carbon în celula EFC la circuit deschis și închis	123
3.2.4. Reducerea Cr(VI) și separarea sa în celulă de electroflotocoagulare (EFC) cu anod de fier.....	125
3.2.4.1. Introducere. Principii generale	125
3.2.4.2. Mod de lucru	126
3.2.4.3. Rezultate și discuții	127
3.2.4.4. Concluzii	132
3.2.5. Reducerea cromului (VI) și separarea sa în celulă de electrocoagulare (EC) și electrocoagulare+electroflotație (EC + EF).....	134
3.2.5.1. Introducere.....	134
3.2.5.2. Mod de lucru	134
3.2.5.3. Rezultate și discuții	134
3.2.5.4. Concluzii	137
3.3. Epurarea apelor reziduale cu conținut de coloranți.....	137
3.3.1. Introducere.....	137
3.3.2. Mod de lucru	138
3.3.3. Rezultate și discuții	142
3.3.3.1. Seria I – a de experimente	142
3.3.3.2. Seria II – a de experimente.....	148
3.3.3.3. Seria III – a de experimente	151
3.3.4. Concluzii	153
3.4. Evaluarea comparativă a separării prin electroflotocoagulare a unor categorii de poluanți organici	154

3.4.1. Introducere.....	154
3.4.2. Mod de lucru.....	154
3.4.3. Rezultate. Discuții. Concluzii.....	155
3.5. Epurarea unor ape reziduale din industria textilă prin procedee combinate	157
3.5.1. Introducere.....	157
3.5.2. Mod de lucru, rezultate, discuții.....	157
3.6. Epurarea unor ape de spălare de pe platforma industrială a unei intreprinderi de lacuri și vopsele	160
3.6.1. Introducere.....	160
3.6.2. Mod de lucru.....	160
3.6.3. Rezultate. Discuții. Concluzii.....	161
3.7. Tratarea electrochimică a unor ape cu conținut de sulfocianură.....	163
3.7.1. Introducere.....	163
3.7.2. Mod de lucru.....	163
3.7.3. Rezultate și discuții	164
3.7.4. Concluzii	166
3.8. Tratarea electrochimică a unor ape reziduale cu conținut de CuSO_4 și extragerea cuprului	166
3.8.1. Introducere.....	166
3.8.2. Considerații teoretice	166
3.8.3. Mod de lucru	167
3.8.4. Rezultate și discuții	168
3.8.5. Concluzii	172
3.9. Separarea zincului ca hidroxid într-o celulă de electroflotație (EF). Un criteriu de selectare a condițiilor optime.....	172
3.9.1. Introducere.....	172
3.9.2. Mod de lucru	173
3.9.3. Rezultate. Discuții. Concluzii.....	173
4 Concluzii generale	180
BIBLIOGRAFIE	187

INTRODUCERE

Ca urmare a industrializării intensive o varietate mare de impurificatori toxici, de la metale grele până la o serie de produși reziduali organici nocivi poluează apele de suprafață, scăzându-le simțitor nivelurile de oxigen și biologice [1,2].

A devenit tot mai evidentă necesitatea unor eforturi ample de prevenire a nocivizării acestor ape prin măsuri complexe de tratare a apelor reziduale, atât în scopul epurării lor cât și în scopul recuperării unor materiale valoroase [2-8].

Creșterea debitelor de ape impurificate în zone intens populate și puternic industrializate și totodată apariția în apele reziduale a tot mai multor substanțe organice, greu sau nedegradabile biologic, au dus la situația în care gradul de epurare, obținut prin epurarea primară (mecanică) și secundară (biologică) să nu mai satisfacă, impunându-se aplicarea altor procedee.

Metodele de epurare avansată, dezvoltate mai recent realizează separarea sau transformarea impurificatorilor care trec neschimbați prin treptele clasice de epurare.

În noile tehnologii de epurare avansată se inserează, într-un tot unitar, un complex de metode constituite din metode mecanice, fizice, fizico-chimice și biologice, cu trepte de tratare energetică (ex. oxidare cu ozon, oxidări electrochimice) și de mare eficacitate în denocivizarea apelor reziduale. În această categorie de metode metode fizico-chimice, procedeele electrochimice se constituie ca variante de mare interes, neconvenționale și în prezent literatura oferă imaginea unor cercetări din ce în ce mai ample în acest domeniu [6-8].

Dintre avantajele folosirii metodelor electrochimice se pot menționa într-o primă semnalare condițiile avantajoase de oxidare directă și indirectă, posibilități de reducere eficientă, din soluții diluate - ape reziduale, realizarea simultană într-un același reactor a mai multor procese unitare, de ex. oxidare, reducere, flotație, conducerea flexibilă a proceselor, posibilități de control și automatizare în strânsă corelație cu aplicarea materialelor preformante de electrod și evoluția spectaculoasă a elaborării reactoarelor electrochimice.

Aspectele complexe, prezentate foarte succint în această introducere motivează explicit obiectivul tezei, surprins și prin titlul său "Tratarea apelor reziduale prin metode fizico-chimice neconvenționale". În contextul actual dificil, este evident că disponibilitățile relativ limitate ale tehnologiilor convenționale de epurare a apelor reziduale impun să fi completate sau substituite parțial prin metode neconvenționale, cum sunt, de exemplu, metodele electrochimice. Fără îndoială, această categorie importantă de metode prezintă la ora actuală o ofertă spectaculoasă, motivată prin diversitate, eficiență și avantaje specifice [3-11].

1. METODE ELECTROCHIMICE DE TRATARE - EPURARE A APELOR REZIDUALE

1.1. INTRODUCERE

Dezvoltarea economică și socială din ultimul timp a determinat o creștere rapidă a necesarului de apă asociat cu creșterea cantității de ape reziduale, cât și cu diversificarea poluanților. În aceste circumstanțe, problemele acute privind tratarea eficientă a apelor reziduale și epurarea lor devin foarte importante. Pe de o parte, creșterea cantităților de apă cerute de populație și necesitățile economice, iar pe de altă parte cerințele privind protecția mediului apar din ce în ce mai exigente și restrictive. Aceste probleme speciale includ atât purificarea apelor reziduale, cât și recuperarea compușilor valoroși din efluenții reziduali. Toate aceste aspecte de primă importanță au impus în ultimii ani o intensificare a cercetărilor privind îmbunătățirea tehnologiilor existente de tratare a apelor reziduale, abordarea unor metode neconvenționale de tratare, eficiente și competitive, respectiv o amplificare a căilor de soluționare a problemelor de mediu și a celor de realizare a tehnologiilor curate [5-8,9,11].

În abordarea și rezolvarea acestor probleme complexe, utilizarea metodelor combinate de tratare a apei în general și a apelor reziduale în special a primit în prezent o importanță deosebită. Pe fondul exigent privind cerințele și în același timp foarte favorabil pentru cercetare – dezvoltare, aplicarea metodelor electrochimice pentru tratarea apei și îndeosebi pentru tratarea apelor reziduale câștigă din ce în ce mai mult teren.

Probleme generale și specifice privind metodele electrochimice aplicabile în tehnologia apei fac deja obiectul mai multor studii bibliografice și cărți, cât și a unui număr mare de articole și brevete [5-8,9,11,12-15].

Extinderea cercetărilor în domeniu certifică importanța din ce în ce mai mare a acestei ramuri a electrochimiei aplicate surprinse sub denumiri generice de "Electrochimie de Mediu" ("Environmental Electrochemistry"), "Electrochimia mediilor mai curate" ("Electrochemistry of Cleaner Environments"), "Electrochimie verde" ("Green Electrochemistry") [13,14].

Din punct de vedere istoric, se poate menționa că metodele electrochimice de tratare apei au fost abordate deja la sfârșitul secolului al XIX-lea.

1.2. SCURT ISTORIC

În 1880 Webster [3] a încercat epurarea apei sub acțiunea curentului electric în condiții de laborator, iar câțiva ani mai târziu procedeul său (de fapt electrocoagulare) a fost aplicat la epurarea apei fluviului Tamisa în orașul Salford, cu folosirea unor electrozi de fier. Costul procedurii a fost considerat ridicat și aplicarea sa a fost abandonată. Totuși cercetările în acest domeniu și încercările de aplicare au continuat. Așa, de exemplu, în 1921, inginerul Abramkin a propus utilizarea curentului continuu și a electrozilor de fier la tratarea apelor de alimentare a cazanelor, consumurile specifice de energie fiind de 1-2 kWh/m³ pentru o eficiență

bună a “coagulării sub curent” [13]. În SUA, conform publicațiilor din 1947, s-au experimentat decolorarea și limpezirea apei pe cale electrochimică, la Miami.

Folosirea gazelor obținute prin electroliză în scopul flotației (electroflotație) a fost propusă de Elmore în 1904 [13]. După 1945 și în special după 1960 [5-8,13-71], cercetările și aplicațiile privind electrocoagularea, electroflotația și respectiv electroflotocoagularea s-au intensificat, în fosta URSS, Marea Britanie, SUA, Franța, Japonia ș.a., cu referire atât la ape de suprafață, cât mai ales la ape reziduale. Reconsiderarea și reintrarea în actualitate a procedeelelor a fost condiționată de o serie de factori cum sunt: creșterea compexității gradului de poluare al apelor, progrese în cunoașterea aspectelor fundamentale privind procedeele, cât și progresele privind construcția celulelor cu implicații asupra scăderii costurilor de exploatare și a consumurilor specifice de energie.

Deși ca aplicații metodele electrochimice au fost abordate încă în jurul anilor 1900 [14] și reluate în discuție ulterior, ele revin serios în atenție în special în ultimii 15-20 ani, condiționat de dificultățile tot mai mari în epurarea unor ape cu impurificatori deosebit de nocivi și care adesea nu pot fi distruși decât prin incinerare, fie în epurarea unor ape cu încărcare mare în regim intensiv [5-7,31,51,52].

Procedeele luate în discuție, private ca faze ale unor tehnologii noi de epurare se pot insera de regulă ca metode de pre-epurare în scopul diminuării solicitărilor în treptele de epurare avansată (epurare biologică, oxidare cu oxidanți energici), fie de epurare avansată, însoțite uneori de recuperarea și valorificare a compușilor separați.

1.3. METODELE ELECTROCHIMICE. PREZENTARE GENERALĂ

După Kuhn [14], diferitele abordări ale problemei protecției mediului prin metode electrochimice se pot clasifica așa cum arată Figura 1.1.

O variantă de clasificare derivată din cea anterioară a fost propusă în [39,52] și este dată în Figura 1.2.

Indiferent de tipul de procedeu electrochimic folosit, un element important, care dictează aspectul economic de bază este consumul de energie, exprimat ca și consum specific de energie pe m^3 de apă epurată sau pe unitate masă de poluant (g, kg) sau pe masă de CCO (Consum Chimic de Oxigen). Acest consum de energie este direct legat de regimul de lucru, (curent – I , densitate de curent anodică și catodică – I_A și I_C), cantitatea de electricitate, Q , necesară pentru atingerea gradului de epurare dorit, cât și de tensiune pe celulă.

De obicei, densitățile de curent se selectează pe baza studierii unui domeniu după eficiențele de epurare. Cum consumul de energie este dat de produsul între Q și tensiunea pe celulă U , aceasta din urmă este un element important în caracterizarea economicității procesului.

Tensiunea pe celulă este dată de relația generală:

$$U = E_a - E_c + \eta_a - \eta_c + IR \quad (1.1)$$

unde E_a și E_c sunt potențialele de echilibru ale proceselor anodice și catodice principale și η_a (sau P_a), η_c (sau P_c) - supratensiunile globale, sau mai propriu potențialele mixte de curent zero și respectiv polarizările electrozilor, I – curentul și R – rezistența apei de epurat (“electrolitului”).

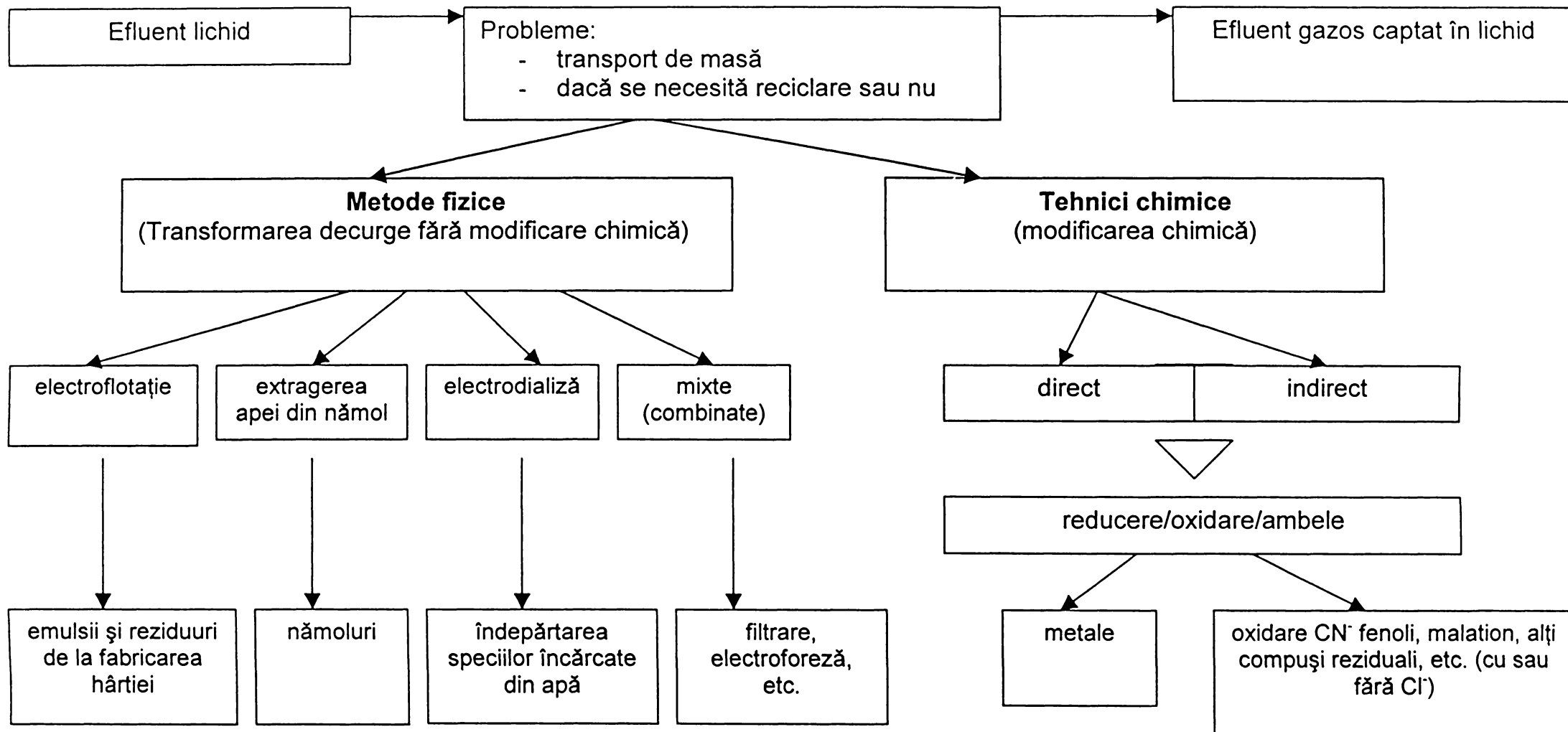
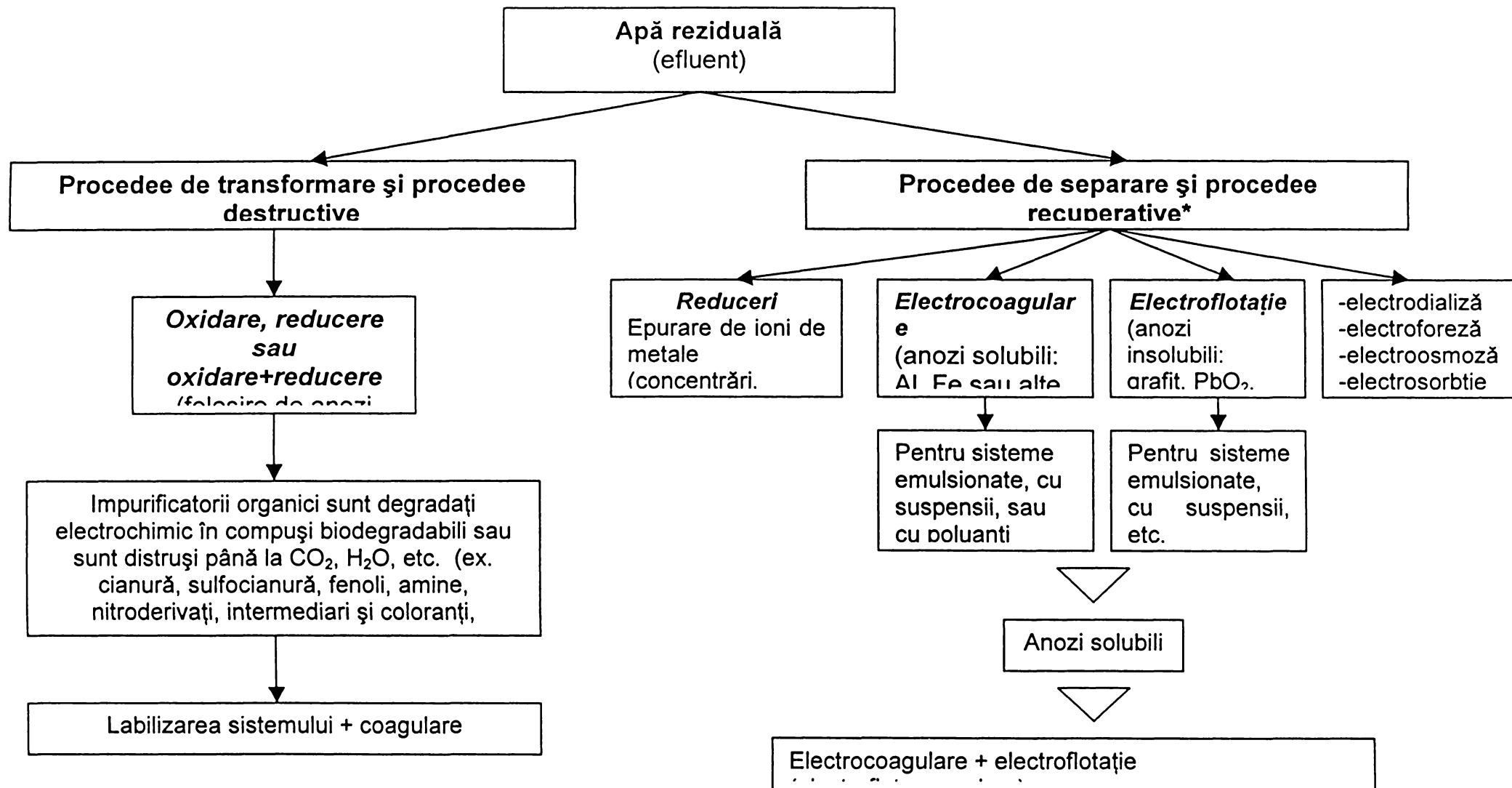


Figura 1.1. Concepte în tratarea electrochimică a efluenților (după A. T. Kuhn [14])



* Alte procedee regenerative de prevenirea poluării și recirculare: ex. regenerarea electrochimică a oxidanților și reducătorilor
Figura 1.2. Clasificarea propusă pentru procedeele electrochimice de epurare a apelor reziduale [39,52]

Pentru o economicitate a procesului este de dorit o tensiune pe celulă cât mai mică. Aceasta se poate influența favorabil prin mărirea artificială a conductibilității electrolitului, la un adaos de sare, prin selectarea materialelor de electrozi și eventual a electrocatalizatorilor, prin micșorarea distanței dintre electrozi și prin soluționarea unor aspecte constructive și hidrodinamice ale celulei (de ex. electrozi pat, circulație intensă în celulă, care afectează componenta de transport de masă a supratensiunii globale a proceselor principale).

Randamentul de curent rămâne o noțiune utilă, ca și în tehnologiile electrochimice uzuale, dar inoperantă (de regulă) datorită compoziției de obicei complexe în poluanți. În asemenea context devine utilă noțiunea de grad de epurare sau transformare (sau “reducerea încărcării” – noțiune uzuală), stabilită din indicatori globali (CCO – Consum Chimic de Oxigen, respectiv COD – Chemical Oxygen Demand, TOC – Total Organic Carbon, ș.a.) sau indicatori individuali, pe poluanți. Prezintă interes criteriul de tip Indice de Oxidare Electrochimică (IOE-EOI), v.m.d.

Din categoria procedeele cuprinse în clasificarea dată în Figura 1.2, ne vom opri la câteva cu semnalarea pe scurt a unor aspecte.

1.3.1. Procedee de transformare și procedee distructive prin oxidare și reducere

Procesele de oxidare și reducere electrochimică decurg concomitent, la anod și catod, dar prin alegerea condițiilor de lucru sau separarea spațiilor anodic și catodic bilanțul proceselor poate fi dirijat spre reducere sau oxidare prevalentă, cu atât mai mult cu cât procesele de electrod sunt în general ireversibile (cazul poluanților organici). Scopul aplicării unor asemenea procedee constă în transformarea poluanților în substanțe nenocive și biodegradabile, fie, dacă acest lucru este posibil (și rentabil – economic), asigurarea condițiilor pentru oxidare finală distructivă (la CO_2 , H_2O , N_2 , etc.).

În literatură se analizează situații în care oxidarea anodică decurge direct, fără să fie condiționată de reducere (ex. cazul fenolilor, cianurii și sulfocianurii, dar și cazuri în care oxidarea distructivă este favorizată de o reducere prealabilă (ex. cazul clasic al nitroderivaților, care reducându-se în prealabil la amine, în celulă fără diafragmă, se supun mai ușor oxidării distructive).

Prin asemenea procedee, care implică oxidări și reduceri succesive, sau prevalent oxidări, după cum semnalează literatura, se poate conduce eficient epurarea unor ape reziduale cu diverși poluanți ca: cianuri și sulfocianuri, fenoli [5,6, 13-18], coloranți și compuși aromatici intermediari, combinații organice cu sulf [5], compuși organofosforici, pesticide [5,6,18], acizi grași, fluoruri [6,18], ș.a.

Oxidările pot avea loc direct, dar uneori au loc și mai eficient prin combinarea oxidării directe cu cea indirectă prin “clorul activ” generat electrochimic, rezultat la anod din clorura preexistentă în efluentul de epurat sau introdusă special în acest scop.

Procesele de oxidare anodică distructivă se conduc cu anozii insolubili, de grafit, de PbO_2 [5,6,9], sau cu anozii de titan activat [5,6,13-15].

Consumurile de energie depind de natura și concentrația poluanților. În cazul fenolului, de exemplu, ele se cifrează la 30-90 kWh/kg fenol [31] la oxidarea electrochimică în prezență de clorură de sodiu. Se consideră că asemenea consumuri sunt în general mai scăzute și uneori mult mai scăzute decât la alte procedee de oxidare distructivă. Așa de exemplu, pentru fenoli, consumurile de

energie sunt de 5 ori mai mici decât la epurarea cu clor, de 2-5 ori mai mici decât la epurarea cu ozon [21].

Procedeele oxidative pot fi făcute mai economice dacă în unele cazuri rezultă soluții regenerate reutilizabile [5,6,29,40].

Deja la nivel de 1972 se menționau aplicări industriale și cercetări semiindustriale ale unor procedee electrochimice distructive, în special în cazul debitelor mai scăzute de ape reziduale. Problema aplicabilității lor era apoi în strânsă legătură și cu cercetările de vârf privind obținerea electrochimică directă a hipocloritului de sodiu [5,6,15,29,40] după tehnologii competitive cu obținerea sa indirectă.

În cele ce urmează discutăm, într-o primă clasificare (Figura 1.2.) aspecte generale ale procedeelelor de tratare.

1.3.2. Procedee de separare și procedee recuperative

În categoria procedeelelor tipice de separare se include: electrocoagularea, electroflotația și procedee combinate de electrocoagulare și electroflotație. În unele cazuri compușii separați sunt recuperabili.

Procedee tipice recuperative sunt cele care se referă la extragerea metalelor grele din apele reziduale prin depunerea catodică.

Electrodializa, electroosmoza și electroforeza sunt de asemenea procedee de separare și, cum este în special cazul electrodializei, pot fi considerate și recuperative.

Electrocoagularea. Aplicarea electrocoagulării nu este nouă, caracter de noutate prezentând însă studiile recente asupra proceselor și extinderea gamei de aplicare.

Esența procedeelelor de electrocoagulare constă în folosirea anozilor solubili, de aluminiu, fier sau alt material și al catozilor din aceleași materiale sau din oțel [5,6,15,21,33,64-68]. Ca rezultat al dizolvării electrozilor (cu precădere a anozilor) se îmbogățește apa de epurat cu ionii respectivi. Influența câmpului electric și coagularea în câmp electric, cât și posibilitatea destabilizării sistemului de epurat prin reacții de electrod fac adesea ca electrocoagularea să fie mult mai eficace, în special în cazul apelor reziduale, decât coagularea obișnuită aplicată direct apelor de epurat.

Un domeniu important al aplicării electrocoagulării este cel al apelor reziduale cu emulsii de produse petroliere și uleiuri [13-15], la care o epurare clasică necorespunzătoare afectează sensibil epurarea biologică.

Costurile dictate de consumul de energie electrică sunt în cazul electrocoagulării sensibil mai scăzute decât la procedeele distructive, corespunzând în general la prețul a 1-2 kWh/m³ [4,21]. Epurarea prin electrocoagulare poate corespunde unui regim intensiv de coagulare, singurul dezavantaj fiind consumul de material al electrozilor.

Când **electrocoagularea și electroflotația** (v.m.d.) se aplică, ca procedeu combinat direct, denumit și **electroflotocoagulare**, de exemplu la separarea și concentrarea unor metale ca hidroxizi [23,31,64], ea are și un caracter recuperativ.

Electroflotația, ca tehnologie de epurare prin separare, capătă o extindere tot mai mare, atât în privința cercetărilor cât și ca aplicare [13-15,9,10,64]. O atenție

deosebită se acordă electroflotației în Anglia, Franța, URSS și SUA. Astfel la nivel de 1974 se citează o largă aplicare a electroflotației în Anglia (UK) [15,39,52].

Metoda de tratare a apelor reziduale, prin electroflotație se bazează pe generarea de microbule de O_2 și H_2 , selectiv, prin electroliză, la folosirea de anodi insolubili sau solubili. În acest ultim caz are loc simultan o electrocoagulare și o electroflotație, procedeu denumit și electroflotocoagulare, sau în acord cu Lewandowski [31], "elcoflot". Mai mulți cercetători raportează eficiența ridicată de epurare (separare) obținută prin electroflotație în domeniul îndepărtării uleiurilor, produselor petroliere, substanțelor grase și organice din industria alimentară, substanțelor din industria hârtiei, fosfaților, la epurarea apelor din hidrometalurgie, a apelor cu amestecuri de latexuri, a apelor orășenești, etc.

După Kuhn [14] electroflotația oferă în multe cazuri avantaje de cost față de flotația cu aer. Așa, de exemplu, costurile în instalațiile actuale se citează că sunt de 0,05-0,1 \$/m³ efluent tratat.

În cele ce urmează vom insista pe scurt asupra principiilor și performanțelor procedeelor prezentate mai sus.

Electrocoagularea, electroflotația și electroflotocoagularea (principii și detalieri)

Electrocoagularea, aplicată în tehnologia apei poate fi definită ca o metodă de tratare (sau o metodă de purificare (epurare) sub acțiunea curentului electric la folosirea de electrozi solubili (numai anod sau atât anod cât și catod), de regulă din aluminiu, fier, excepțional magneziu [v. Yakovlev], sau aliaje de aluminiu și fier. Ca rezultat al dizolvării electrozilor se generează ioni de metal care hidrolizează respectiv interacționează cu ionii de OH^- generați simultan la catod. În acest fel rezultă coagulanți de tipul hidroxo-aqua complex polimerici foarte activi, cu suprafață specifică mare în stadiul amorf (primele 30 s), capabili să coaguleze, să coprecipite, să adsorbă poluanții respectiv să creeze punți polimerice cu generare de flocule (coagulare, floculare, microfloculare) și să ducă astfel la separarea poluanților. Pe de altă parte se poate sublinia că la electrocoagulare, o denumire strict convențională (altă denumire "coagulare electrolitică"), decurg mai multe efecte cumulate, favorabile pentru destabilizarea sistemelor poluanți-apă ca: efectul direct al câmpului electric pentru o electrocoagulare propriu-zisă ("coagulare electrică") și destabilizarea sistemului în care se urmărește separarea poluanților, migrarea electrolitică, respectiv obținerea hidroxizilor coagulanți cu suprafață activă foarte mare în prima fază a formării lor in situ. Potrivit acestor considerente electrocoagularea este în esență o metodă de separare în care poluanții se pot separa ca atare, fără modificări chimice majore (modificări fizice, sarcini neutralizate, coagulare, adsorbție) sau cu modificări fizico-chimice asociate destabilizării sistemului poluant-apă (exemplu, reducerea cromului (VI) cu Fe (II) generat anodic, formare de coprecipitate de hidroxizi cu OH^- generat catodic, coagulare și separare).

Metoda poate fi utilizată și într-o variantă cu anod solubil dacă coagulantul generat de ionii de metal hidrolizabili se introduce ca atare sau provine din ioni preexistenți (de exemplu Mg^{2+} din apă de mare - adăugată sistemului) cu o cumulare eventuală a efectelor suplimentare date de oxidare anodică (anod insolubil, anod stabil) sau și flotație (electroflotație) [13-15,20].

Electroflotația este o metodă de destabilizare a sistemelor poluanți-apă (poluanți în stare coloidală, nesedimentabilă, suspensii fine și chiar stare dizolvată) sub acțiunea microbulilor de gaz generate electrochimic.

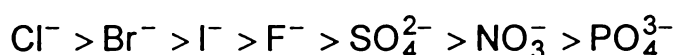
Bulele de gaz pot fi oxigen și hidrogen la utilizarea de anodi insolubili (grafit, titan activat [5,6,13-15], PbO_2 pe titan, sau numai hidrogen (la utilizarea de anodi

solubili (fier, aluminiu, aliaje [14,15,20,21,64]. În acest ultim caz electrocoagularea și electroflotația decurg simultan și metoda poate fi denumită electrocoaguloflotație sau mai propriu electroflotocoagulare. În asemenea variantă metoda poate fi privită ca o metodă combinată. Toate variantele menționate (electrocoagulare, electroflotație sau combinat) sunt disponibile atât pentru tratarea apelor reziduale cât și pentru recircularea apelor în fluxuri tehnologice (ape de proces) și chiar la tratarea apei în scop potabil [33,64]. În continuare vom insista cu câteva detalii privind aceste procedee, văzute predominant ca metode de epurare prin separare, fără modificări chimice substanțiale ale poluanților separați (unii ca și compuși valori recuperabili) sau cu modificări fizico-chimice asociate separării.

Electrocoagularea. Majoritatea studiilor existente privind electrocoagularea în domeniul tehnologiei apei se referă la utilizarea anozilor de aluminiu (uneori și catodi tot din aluminiu), cu precădere referitor la ape tratate în scop potabil și tehnologic dar și la ape reziduale. Utilizarea anozilor de fier (oțel slab aliat) este uneori considerată mai potrivită pentru tratarea apelor reziduale, costurile de epurare dictate de materialul electrozilor fiind în același timp mai scăzute. Catozii celulelor pot fi din aluminiu, fier slab aliat, oțel inoxidabil [13-15,33,58,59,61-69].

Adesea electrocoagularea se asociază cu formarea flocculelor, ca electrocoagulare-electrofloculare.

Dizolvarea anozilor sau pasivarea lor este condiționată de prezența anionilor activatori sau inhibitori. Anionii sunt capabili să pătrundă în pelicula anodică în ordinea [33]:



care corespunde efectului activator cel mai pronunțat al ionului Cl^- .

Studii sistematice privind efectele electrocoagulării în tratarea apelor de suprafață au fost realizate la Institutul de Chimie Coloidală și Chimia Apei din Kiev. În cele ce urmează vom prezenta succint câteva din rezultatele acestor studii efectuate pe apă de Nipru, ca atare sau cu diverse adaosuri, în scopul măririi gradului de impurificare și a dificultăților de tratare.

S-au studiat astfel efectele electrocoagulării asupra gradului de limpezire și de decolorare, a îndepărtării algelor verzi-albastre, a îndepărtării bacteriilor din apă, a deferizării și desilicierii apei. În acest scop au fost urmăriți mai mulți parametri de lucru ca: densitatea de curent, pH-ul, temperatura, eficiențele de tratare, comparându-se rezultatele cu cele obținute de la tratarea cu reactivi chimici. S-a lucrat cu anodi și catodi de oțel inoxidabil. Așa, de exemplu, pentru eliminarea turbidității, corespunzătoare la 100 mg/L, efecte egale de limpezire s-au obținut la densitatea de curent de 10 mA/cm² și la doza de aluminiu de 2 mg/L, față de doza de 2,8 mg/L de sulfat de aluminiu.

În eliminarea colorației, dată de substanțele humice, s-a lucrat pe apă de Nipru cu adaos de extract alcalin din soluri podzolice până la o colorație de 100-260 grade. S-a stabilit că domeniul optim de decolorare s-a situat la un pH = 3,5 - 7,2. Efectul electrocoagulării a fost superior coagulării cu reactivi activi. Așa, de exemplu, pentru o decolorare de la 110 la 20 grade consumul de aluminiu, obținut electrochimic, a fost de 3,6 mg/L față de doza de aluminiu de 6 mg/L necesară la folosirea sulfatului de aluminiu. În general, îmbunătățirea coagulării este corelată cu sporirea însușirilor de sorbție a hidroxidului de aluminiu format la electrocoagulare.

La îndepărtarea algelor, de exemplu, pentru o apă cu 5·10⁵ celule alge/mL, la doza de 2 mg/L aluminiu rezultat electrochimic, eficiența a fost de 60%, pe când la o

aceeași doză de aluminiu introdusă ca sulfat, a fost de sub 20%. Creșterea densității de curent de la 0,5 la 10 mA/cm² a mărit efectul îndepărtării algelor de 3,2 ori.

În ceea ce privește îndepărtarea bacteriilor s-a stabilit că la electrocoagulare, doza de aluminiu de 40-50 mg/L pot reduce concentrația acestora până la zero, pe când la introducerea sulfatului de aluminiu chiar în doze mari, un asemenea efect nu se obține. În general, s-a arătat că la electrocoagularea apei cu doze de aluminiu de 5-10 mg/L decurge o scădere a cantității de bacterii cu 90-95%, cel mai eficient îndepărtându-se spori. În scopul îndepărtării maxime se recomandă electrocoagularea "de contact", cu utilizarea electrolizoarelor tip filtru-presă.

În apele naturale fierul se poate găsi sub formă de ioni bi și tri valenți, sub formă de combinații complexe și sub formă de suspensii fin dispersate. În apa diverselor surse conținutul de fier poate ajunge până la 70 mg/L. În apa potabilă acesta trebuie să ajungă sub 0,3 mg/L (după standard rusesc), iar în apa de alimentare a cazanelor sub 0,01 mg/L. Experimentările efectuate pe apă de Nipru, cu adaos de sulfat feros și cu turbiditate și conținuturi de acizi humici mărite artificial, au fost conduse în electrolizor cu anod de aluminiu. La consumuri de aluminiu și energie electrică mici s-a atins o deferizare de 60-80%, iar la consumuri mai mari o deferizare a apei cu un conținut de fier de 25 mg/L, la densitatea de curent de 2 mA/cm² și pH = 6,8, consumul de energie a fost de 0,4 kWh/m³. Rezultă că electrocoagularea poate fi rentabilă doar dacă alături de deferizare se realizează și eliminarea complexă a altor impurificatori (substanțe organice, alge, combinații ale siliciului, ș.a.). La tratarea apei subterane în scop potabil folosirea metodei este nerațională.

Siliciul este prezent în apă sub formă de suspensie de SiO₂, bioxid de siliciu coloidal, ioni SiO₃²⁻ ș.a, dependent de pH-ul mediului. Aplicarea metodelor existente de desiliciere (desilicierea magnezială, precipitarea și filtrarea, desilicierea anionică, tratarea cu var și săruri de fier și aluminiu) are ca dezavantaje: colmatarea instalațiilor, dificultatea exploatarea lor, costul ridicat al reactivilor și ionilor, desilicierea insuficient de avansată. Stimulate și de cercetările din Japonia privind desilicierea prin electrocoagulare, cercetările de la I.C.C.C.A. din Kiev au avut ca scop stabilirea condițiilor optime de desiliciere a apei. O desiliciere cu randament de 60-80% se atinge la consumuri de 1,5-3 g aluminiu/m³ apă. Pentru desilicierea completă a apei de Nipru, cu conținut de SiO₂ 40 mg/L se necesită consumuri mai mari de aluminiu (50 g/m³) și de energie electrică (0,6 kWh/m³), condiții apreciate totuși ca o deschidere spre perspective reale de folosire a electrocoagulării la tratarea apei în acest scop, în locul metodei de schimb ionic.

Un spectru extins al aplicării electrocoagulării dar în special al electrocoagulării asociată cu electroflotația concomitentă [14,15,19,29,31-33,64] se întrevede în domeniul epurării apelor reziduale industriale. În prezent electrocoagularea se aplică pe larg pentru epurarea apelor reziduale din industria hidrometalurgică, carboniferă, alimentară, ș.a.

Pentru aplicarea electrocoagulării în scopuri practice se au în vedere o serie de factori care influențează conducerea și eficiența procedurii, cum sunt: materialele pentru electrod, distanța dintre electrozi, densitatea de curent și posibilitățile de pasivare sau activare a electrozilor, condițiile hidrodinamice, compoziția și temperatura apei supuse tratării.

Folosirea anozilor de aluminiu are uneori efecte superioare asupra gradului de epurare (de exemplu pentru ape din industria alimentară), comparativ cu a celor din fier. Totodată consumul electrozilor de aluminiu este de cca. 4,5 ori mai mic, decât a celor de fier [70]. În general însă pentru ape reziduale, deși majoritatea studiilor din

literatură folosesc anozii de aluminiu, se consideră mai adecvată folosirea anozilor de fier [11.8], având în vedere costul mai scăzut al materialului.

Epurarea apelor cu conținut de crom prin electrocoagulare se realizează cu electrozi de fier. Cromul (VI) se reduce la crom (III) și hidroxidul de crom coprecipită apoi cu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sau cu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rezultat prin oxidarea cu aer, coprecipitatul fiind, după o tratare, separabil magnetic [3,9,42,64].

Aplicarea electrocoagulării la epurarea apelor de mină duce la economii de coagulant de până la 40%. Se citează situații la care consumurile de energie nu depășesc $0,04 \text{ kWh/m}^3$. Electrocoagularea se poate efectua cu folosire de curent continuu sau alternativ (de joasă tensiune) [4,15,69].

O largă aplicare potențială a electrocoagulării se întrevide pentru cazul apelor cu conținut de uleiuri, a apelor cu conținut de albumine și proteine, a apelor din industria pielăriei ș.a.

Dintre avantajele electrocoagulării se mai pot menționa: compactitatea aparaturii (de obicei cu folosire de pachet de electrozi plan-paraleli), economicitate în construcție, simplitate în deservire, absența folosirii și manipulării de reactivi. Dintre dezavantaje se rețin: posibilitățile de pasivare a anozilor cu depuneri de hidroxizi și săruri bazice, eliminabile însă prin barbotare de aer, electrozi rotativi, separatori rotativi sau prin folosirea anionilor activatori (Cl^- , Br^- , etc.); consumul relativ ridicat de energie electrică, uneori de până la $1-2 \text{ kWh/m}^3$ și de metal al anodului (de până la $20-30 \text{ g/m}^3$ la un conținut de substanțe eliminabile de $500-3000 \text{ mg/L}$); volumul mare de nămol format (de $1,5-2,5$ ori mai mare decât la coagularea cu reactivi).

În ciuda acestor aspecte, ținând seama de calitatea avantajelor, procedeul depășește o tot mai largă răspândire în practică pentru epurarea apelor reziduale cu diverse compoziții. Asocierea electrocoagulării cu alte metode de epurare, de exemplu cu flotația sau electroflotația sau cu oxidarea, mărește semnificativ eficiența de epurare globală și implicit interesul pentru utilizarea și rentabilizarea procedurii [69-79].

Electroflotația. Generarea de microbule de gaz prin electroliza apei, folosită ca procedeu de separare a unor substanțe impurificatoare din apă pleacă de la o idee, inițiată încă în 1888 și reluată apoi în patentele lui Elmore (1904) și Lockwood [13,23,54]. Ulterior, aplicarea procedurii la epurarea apelor reziduale apare într-o serie de patente ale firmei Metallgesellschaft și Fairbank Morse Engineering Co.. În Anglia metoda a fost aplicată cu succes pe instalații pilot și industriale de firmele Simon Engineering Group și Denco Engineering Group (pentru o serie de domenii: ape orășenești, ape reziduale cu conținut de uleiuri, ape cu conținut de vopsele). La rândul său firma franceză Pechiney-St. Gobain prezintă ca domeniu de aplicabilitate a electroflotației: industria uleiurilor, industria metalurgică, industria alimentară, industria textilă, industria hârtiei, ș.a. [63].

O largă dezvoltare a domeniului s-a realizat în fosta URSS, în special ca urmare a cercetărilor fundamentale și aplicative de la Institutul de Fizică al Academiei de Științe al RSS Moldovenești, de la Chișinău, de la Institutul de Mine al fostei URSS și alte centre de cercetare.

Ca materiale anodice pentru celulele de electroflotație sunt menționate: grafit, oțel inoxidabil, titan platinat, titan acoperit cu PbO_2 , ș.a. [14,15,20,71].

În Marea Britanie se foloseau cu precădere anozii de Ti-PbO_2 , în Europa de Vest de titan platinat, în URSS anozii de grafit, sau alte tipuri de anozii insolubili și adesea anozii solubili. De obicei electrozii sunt dispuși pe fundul celulei de electroflotație.

Literatura referitoare la procesul de electroflotație tratează atât aspecte fundamentale (dimensiunile microbulelor de gaz și factorii care le influențează, distribuția bulelor, influența pH-ului și a potențialului sarcinii nule ș.a.), cât și probleme privind influența parametrilor de lucru asupra decurgerii electroflotației, a eficienței de epurare și consumurilor specifice de energie în diferite cazuri abordate [23,61,66-73]. Adesea se subliniază faptul că față de flotația uzuală, electroflotația este superioară prin capacitatea de a separa particule foarte fine, cu eficiență ridicată și în aparatură simplă.

În concordanță cu Mamakov [73], dintre particularitățile electroflotației se pot sublinia următoarele: 1) la electroflotație se degajă bule de gaz extrem de mici (hidrogen, oxigen, clor), ale căror dimensiuni se situează între 5-100 μm . Dimensiunea medie de 15-30 μm (predominantă) favorizează posibilitatea separării substanțelor aflate sub formă de șlam, suspensii fine, a lichidelor cu greutatea specifică apropiată (situație nerealizabilă cu metode uzuale); 2) la electroflotație este posibilă reglarea dimensiunii bulelor și a concentrației lor în unitatea de volum de lichid, fapt care permite intensificarea separării printr-o corelare optimă a raportului bule-substanțe separabile; 3) electroflotația este însoțită de acțiuni electrochimice (oxidare și reducere) și fizice asupra sistemului dispers supus tratării, ceea ce se răsfrânge favorabil asupra acțiunii de separare, atât din sistemele solid-lichid, cât și lichid-lichid (hidrofobizare, mărirea însușirilor de adsorbție ale agenților de flotație); 4) în condițiile electroflotației se consideră că formarea "aeroflocculelor" decurge pe două căi simultan: ca rezultat al alipirii bulelor de gaz la particule (la existența de faze solide) și pe calea antrenării mecanice a particulelor cu bule, ca rezultat al pătrunderii bulelor în interiorul flocculelor ("aerofloccule" se formează din una sau mai multe particule solide unite prin grupe de bule - "agregat"). Potrivit unui al treilea mecanism bulele de gaz se pot genera nemijlocit pe suprafața particulelor de separat, dacă acestea vin în contact cu electrodul și dacă acestea poartă sarcină și încep să joace rolul de electrod.

Ca o particularitate a acestor efecte apare posibilitatea flotării substanțelor hidrofile (de ex. hidroxizi de metale sau particule organice) aspect semnalat de Mamakov [20,73] și de asemenea studiat și prezentat de Chanturia și Nazarova [23]. După necesități, electroflotația se poate conduce fără adăugarea sau cu adăugarea unor agenți de flotație, sau cu introducerea de coagulant.

În tehnologia tratării efluenților industriali electroflotația se aplică pentru epurarea apelor; pentru epurarea cu recuperarea concomitentă a substanțelor valoroase (recuperarea metalelor ca hidroxizi, a grăsimilor, produșilor petrolieri, celulozei, etc.); pentru decontaminarea și decolorarea apei; pentru intensificarea procesului de epurare și înlocuirea decantării sau a altor procese hidromecanice. Procedul poate fi utilizat chiar pentru folosirea apei în circuit închis. Ca o direcție mai nouă se poate semnala utilizarea electroflotației în separarea minereurilor sau la obținerea unor concentrate alimentare.

Lucrările cercetătorilor din fosta U.R.S.S. (unele semnalate și de Kuhn [15], Mamakov, Matov și colab. au avut în vedere, atât aplicațiile procedului, cât și studierea unor aspecte cu caracter fundamental [65-69], ca cele privind: stabilirea spumei formate în timpul electroflotației, determinarea dimensiunii bulelor, a distribuției acestora după dimensiuni și influența curburii firelor catodice asupra acestora, sarcina bulelor în momentul formării ș.a.. Un studiu asupra încărcării bulelor formate în diverse medii a fost dat și de Chanturia și Nazarova [23], care au stabilit că bulele de hidrogen se încarcă negativ, iar cele de oxigen și clor pozitiv, semnul fiind dictat de natura ionilor adsorbiți pe suprafața bulelor (OH^- sau H^+).

Aceleași autoare au urmărit o corelare a sarcinii bulelor cu sarcina particulelor de separat din mediul heterogen, inclusiv cu potențialul Zeta și cu mecanismul hidrofobizării particulelor.

Electroflotația, ca procedeu, a depășit stadiul studiilor de laborator și găsește o aplicație industrială din ce în ce mai largă. Așa, de exemplu, firma Morgett Electrochemicals LTD. a construit instalații industriale de electroflotație cu capacitate de 43 m³/h. Costul de exploatare (la separarea de grăsimi, fibre de hârtie ș.a.) revenea la 0,05-0,1 £/m³ [13,15].

În afară de Marea Britanie și URSS epurarea apelor reziduale prin electroflotație a fost studiată, sau aplicată într-o serie de țări ca: Franța [63], Bulgaria, Polonia, RFG, ș.a. [53]. Așa, de exemplu, în RFG procedeul se aplica la firmele Mercedes Kagenau și Opel, iar în Franța la firma Sollane. Densități de curent de 1-3 A/dm² (100-300 A/m²) și consumuri de energie de 0,2-2 kWh/m³ efluent sunt considerate ca tipice [53,70] pentru o eliminare a poluanților (uleiuri, suspensii, substanțe superficial active) cu randamente de 80-90%.

Electroflotocoagularea. Dacă electroflotația se referă la un domeniu larg al necesităților de separare a unor sisteme disperse, procedeul cel mai specific pentru tehnologia apei poate fi considerat electroflotocoagularea, care combină într-un mod armonios avantajele separării prin electrocoagulare și electroflotație.

În 1977, Lewandovschi prezintă varianta de electroflotocoagulare abordată la societatea E.P.A.P. (Franța) sub denumirea de procedeu EPAP-Lewan [31] sau "Elcoflot" (electrocoagulo-flotație), potrivit căruia microbulele de gaz, exclusiv de hidrogen sunt generate prin electroliza efluentului cu electrozi consumabili (de aluminiu). Potrivit autorului, influența potențialului Zeta prin adaosuri de polielectroliti adecvați, adaptează caracteristicile particulelor de separat la cele ale microbulelor (inclusiv corelarea potențialelor Zeta). În decursul funcționării celulei se dizolvă atât anodul cât și catodul (dizolvarea electrochimică și chimică), dizolvarea și degajarea de gaz fiind excedentare față de legea lui Faraday (aspect semnalat și la electrocoagularea cu electrozi de aluminiu [31,33]). Lewandovschi pledează pentru superioritatea procedeuului față de electroflotația clasică (chiar la adaos de coagulant), inclusiv și față de coagulare, cu o argumentare economică. Sulfatul de aluminiu hidratat cu 18H₂O conține cca. 80% H₂O. Energia necesară pentru transport ar fi de 12 ori mai mare, decât cea pentru transportul electrozilor, fără a mai considera și alte aspecte economice, privind folosirea de aliaje sau deșeuri. De asemenea ca avantaj se subliniază și ușurința în exploatare. Ca domenii de aplicare se menționează: efluenții de la prelucrarea cărnii, de la rafinarea grăsimilor ș.a.

În esență, pe lângă eficiențele de epurare ridicate, electroflotocoagularea prezintă o serie de avantaje ca: instalații compacte, posibilități de conducere lină a proceselor și deservire ușoară, posibilități de automatizare ș.a..

Mamakov și colab. [34] au studiat aplicarea electroflotocoagulării la epurarea efluenților industriali cu conținut de metale. La folosirea anozilor de fier și la consumuri de 80 g Fe/m³ și 0,7 kWh/m³ s-a obținut o epurare eficientă a apelor cu o impurificare de: crom 35-49 mg/L, fier 15-25 mg/L, nichel 10-55 mg/L, cupru 35-40 mg/L.

Principial, electroflotocoagularea este aplicabilă în toate domeniile în care sunt eficiente electrocoagularea și electroflotația (ca procedee distincte) cumulându-se favorabil cele două acțiuni de separare. Consumurile de energie pe m³ apă sunt comparabile (dar favorabile după caz) și mai mici decât la electroflotația simplă.

Cercetările efectuate pe plan mondial asupra electroflotocoagulării au urmărit influența diferiților parametri de lucru (densități de curent între 100-1000 A/m², pH, temperatură, ș.a.) cât și extinderea domeniilor de aplicare [5,6,13-15,33,39,52].

Alte aspecte se referă la electrodializă, electroforeză, electroosmoză, electrofiltrare, electroregenerarea sorbenților (cărbune activ, schimbători de ioni).

Principiile **electrodializei** sunt bine cunoscute. O nouă amploare se dă în prezent mării performanțelor atât pentru desalinizări cât și în controlul efluenților.

Cercetările au fost orientate preferențial spre reducerea grosimii stratului de difuziune prin folosirea promotorilor de turbulență, cât și folosirea membranelor de performanță.

Electrodializa se aplică cu succes la epurarea apelor reziduale din industria tratării metalelor și galvanotehnică, în Italia, SUA și Japonia [14,29].

Electroforeza și **electroosmoza** ca procese electroforetice (mișcarea solidului și mișcarea apei) s-au sugerat ca metode posibile de tratare a efluenților. Așa de exemplu, electroosmoza se aplică în operații de eliminarea apei în industria celulozei, pentru uscarea varului fin divizat a argilelor și nămolurilor în SUA, Germania, Anglia, [14].

Alte tehnici adiacente, ca **electrofiltrarea** și **electroregenerarea** cărbunelui activ sunt luate în discuție ca aplicabile în domeniul epurării apelor reziduale.

1.3.3. Tratarea electrochimică a apelor reziduale cu conținut de ioni de metale grele

În categoria procedeele de separare și recuperative **extragerea metalelor prin depunere catodică** (sau reducere cu reducător generat electrochimic și precipitare (cazul cromului (VI)) este deosebit de minuțios și amplu cercetată [3,4,9,10,13,14,42-48,80-131].

În categoria metalelor care se pot extrage astfel, chiar din efluenți diluați se enumeră [14] următoarele: - Au, Ag, Cu, Sn, Cd, Zn, Hg, As, Sb; este dificilă electrodepunerea la: Ni, Co, Cr și nu este posibilă electrodepunerea de: Pb, Al, Ti.

Metodele actuale, de performanță, implică folosirea electrozilor tridimensionali, volumici, de tip pat (fix și fluidizat) cu raport mare arie/volum, a celulelor cu o construcție specială ca: Swiss-Roll Cell, Enviro-Cell [5-8], celule pompă, celule cu elemente rotite [4,7,8], folosirea promotorilor de turbulență și a circulației intense a lichidului [7,8]. Ca avantaje ale procedeele se reține că cel mai adesea metalul se poate separa ca atare, sau se pot realiza concentrări în condiții competitive ca și costuri și eficiență cu schimb ionic. Concentrațiile ionilor din metale se pot scădea la nivele de câțiva ppm și chiar mai jos, în condiții rentabile.

O serie din procedeele menționate se pot folosi combinate. De exemplu în cazul apelor cianurice de la galvanizări se poate realiza concomitent distrugerea cianurii și extragerea de metal [5,6,9,13-15]. O categorie aparte de procedee, în strânsă legătură cu soluțiile reziduale și apele reziduale și scopuri recuperativ-regenerative o constituie cele privind regenerarea oxidanților și reducătorilor de la diverse sinteze pe cale electrochimică. Succesele în acest domeniu au fost prezentate pe larg de Fioshin [40] și constituie, în special în cazul apelor reziduale cu crom, obiectivul a mai multor brevete [3,5-6,9,42,50,132-148].

Metalele grele, sub formă ionică, prezente în multe ape reziduale industriale provenite din diverse tehnologii, constituie un grup important de poluanți toxici. Faptul

că multe din metalele grele ce se găsesc în apele reziduale sunt deosebit de toxice, necesită ca acestea să fie îndepărtate înainte de descărcarea în mediul înconjurător. Pe de altă parte scăderea rezervelor mondiale de metale impune ca și cale obligatorie recuperarea metalelor într-o formă în care să poată fi refolosite. Electroliza, respectiv electroextragerea prin depunere catodică, poate constitui una din căile adecvate pentru atingerea acestor scopuri [3-98].

Situația oferită de apele reziduale cu conținut de ioni de metale ridică însă mari probleme, dictate pe de o parte de necesitatea unei epurări avansate, iar pe de alta de concentrațiile în general scăzute. Metodele electrochimice de epurare recuperativă sunt puse prin urmare în fața unor probleme speciale care se abat de la condițiile uzuale de procese catodice industriale. Este necesară în consecință realizarea unor viteze mari de transfer de masă, care să compenseze dificultățile legate de concentrațiile foarte scăzute ale ionilor de metal, cât și măsuri pentru realizarea unui regim intensiv la condiții avantajoase sau satisfăcătoare, prin prisma consumurilor specifice de energie.

Rezolvarea unor asemenea probleme a stat în atenția ingineriei electrochimice moderne, în ultimii ani existând numeroase studii teoretice și practice finalizate în instalații pilot și chiar industriale, urmărind, ca elemente de bază, îmbunătățirea transferului de masă și creșterea raportului între aria activă a electrodului și volumul celulei [7-9].

În cele ce urmează ne propunem prezentarea succintă a unor aspecte din acest domeniu, precedată de expunerea unor probleme de principiu privind depunerea catodică a metalelor și criteriile de realizare a unei extrageri eficiente.

În cazul unei soluții de electrolit care conține ioni de metal, la electrodul negativ (catod) decurge procesul de reducere-depunere, singur sau însoțit de descărcarea hidrogenului (sau alte procese de reducere):



Disponerea și asocierea proceselor este dictată de criteriile termodinamice (situarea potențialelor standard și a celor de echilibru) și cinetice (supratensiunile și tipurile de supratensiuni). Potențialul concret la care decurge procesul urmărit, la o densitate de curent I , este:

$$E = E_{ech} + \eta \quad (1.5)$$

unde: E_{ech} – potențialul de echilibru, η - supratensiunea globală, este criteriul real al aprecierii asocierii sau succesiunii proceselor.

La concentrații scăzute ale ionilor de metal (cazul apelor reziduale) situarea în domeniul criteriului limită se instituie chiar la densități de curent mici și depunerea poate decurge cu randament de curent sub 100%. Factorii care duc la intensificarea transferului de masă, de exemplu, prin intensificarea mișcării relative electrod-electrolit, sau printr-o soluție constructivă de electrod ori celulă, au ca efect creșterea curentului limită real sau aparent și o creștere a randamentului de curent la depunere [4-9].

Tensiunea pe celulă care condiționează și consumul de energie, poate fi exprimată prin relația:

$$U = E_a - E_c + P_a - P_c + IR \quad (1.6)$$

unde: E_a , E_c – potențiale anodice și catodice la curent $I = 0$; P_a , P_c – polarizările; IR – căderea de tensiune în soluție.

Polarizările sunt dictate de supratensiunile proceselor de electrod dominante. Diminuarea supratensiunilor se poate realiza prin selectarea materialelor de electrod prin construcția celulei și prin intensificarea transferului de masă.

Direcțiile actuale ale cercetărilor privind extragerea metalelor din soluții diluate și foarte diluate, cum sunt apele reziduale se înscriu ca cercetări de vârf ale electrochimiei aplicate și se referă cu precădere la: stabilitatea anozilor și însușiri ce electrocatalitice ale acestora, design-ul catozilor sau în general al electrozilor și celulelor, regimul de circulație al electrolitului și intensificarea transferului de masă [3-9,80-104].

Tendențele actuale ale electrochimiei aplicate urmăresc generalizarea introducerii anozilor ADS (Anozi cu Dimensiuni Stabile), capabili de a asigura proprietăți electrocatalitice, design adevărat și stabilitate [5-9,149]. Pe lângă un asemenea aspect important, problema epurării electrochimice a apelor reziduale se înscrie predominant ca o problemă de design de celulă și regim de lucru, respectiv transfer de masă. Ingineria electrochimică a făcut progrese considerabile în soluționarea realizării unor viteze de transfer de masă mari prin:

- creșterea raportului între aria electrodului și volumul celulei;
- îmbunătățirea regimului hidrodinamic în celulă, ca reducerea consumurilor de energie la pompare, sau prin mișcarea relativă electrod-electrolit intensificată;
- diminuarea consumurilor de energie date de căderea de tensiune IR prin soluționări constructive.

Una din marile cuceriri în domeniul electrolizei soluțiilor diluate (ape reziduale), inclusiv cu conținut de ioni de metal, este aplicarea electrozilor tridimensionali în variantele pat fix și pat fluidizat [7-9]. Granulele patului pot fi material conductibil, ca de exemplu grafit sau metal, când depunerea ca metal decurge pe acestea, sau în situații speciale, din material neconductibil asociat unui catod.

Literatura oferă modele pentru distribuția potențialului în electrodul pat fix [83-89], și diferite scheme de circulație a electrolitului [89,92]. Celulele pot fi prevăzute cu un spațiu gol între electrozi, cu diafragmă sau membrană schimbătoare de ioni.

Electrodul pat fix oferă o arie specifică pe unitatea de volum foarte mare și asigură un regim de curgere al electrolitului intens, având drept consecință posibilitatea conducerii proceselor la densități de curent aparente (calculate pe secțiunea patului) relativ mari și cu randamente de curent relativ mari.

În Tabelele 1.1. și 1.2. se exemplifică câteva performanțe la utilizarea unor electrozi pat fix [43,83].

Tabelul 1.1 - [87] – Performanțe la utilizarea celulei cu electrod pat fix

Metal	Concentrație inițială, ppm	Concentrație finală, ppm
Cupru	667	0,06
Argint	1000	42,0
Plumb	4,32	0,55
Mercur	4,12	0,005
Stibiu	100	5

La umplerea patului cu metal este necesară aplicarea stripingului (chimic, anodic), rezultând electroliți concentrați valorificabili în condiții de electroliză uzuală.

Electrozii pat fluidizat [31,90,91,96,97] se înscriu în aceeași categorie de electrozi tridimensionali ca și cei pat fix și pot fi descriși după același concept. La concentrații uzuale de metal celulele cu electrod pat fluidizat asigură un regim intensiv de extragere, iar la soluții diluate, randamente de curent rezonabile pentru extrageri până la nivele de câțiva ppm.

Tabelul 1.2. - [44] – Performanțe la utilizarea unei celule cu electrod pat fix și membrană

Metal	Concentrație inițială, ppm	Concentrație finală, ppm	Curent, I (A)
Cupru	20	0,07	2,40
Zinc	0,6	0,12	0,19
Cadmiu	22	0,61	0,52
Paladiu	25	0,23	0,15
Mercur	7,2	0,005	0,01

Pe lângă categoria mare a celulelor cu electrozi pat, literatura mai oferă informații și asupra unor celule de construcție particulară. Așa numita celulă "Swiss roli cell" [4,7,8,40], elaborată special pentru extragerea metalelor din apele reziduale, similară cu o celulă elaborată de firma Du Pont, este construită prin rularea unui sandvici de electrozi și separatori în jurul unui ax central. Dintre performanțele celulei menționăm: aria activă de electrod mare; cuprindere mare spațiu-timp; distanță interelectrodică mică; consum de energie și degajare de căldură mici; construcție modulară simplă și stabilitate mecanică. Celula permite extragerea de metal din soluții cu un singur component, cât și separări de doi componenți. Se exemplifică extragerea avansată a cuprului (până la 10^{-5} M) cu randament de curent convenabil [98], respectiv reducerea concentrației de metal la ≤ 1 ppm, pornind de la 10-50 ppm [4]. Depozitul se valorifică prin desprindere sau prin stripare (anodică sau chimică). Performanțele sunt comparabile cu ale schimbului ionic, însă cu avantajul purității metalului extras.

Utilizarea electrozilor roțiți ("pump-cell" și celulă cu electrod rotativ) [4,100] permite extragerea metalelor sub formă de pulbere. Tot sub formă de pulbere pot fi extrase metalele și la utilizarea catodului vibrat [7,8,150].

Celula pompă asigură viteze de transfer de masă mari, distanța între electrozi mici și căderi de tensiune mici, permițând lucrul la densități de curent mari și la concentrații de metal scăzute, cu randamente de curent de 50-80% pentru o concentrație inițială de metal de ordinul a 10^{-3} M.

În celulele rotite sau cu catod rotit metalul pulbere este stripat mecanic. Asemenea celulă lucrează eficient la concentrații inițiale de 100-1000 ppm, cu reducerea nivelului la 2-10 ppm. Vibrarea catodului [150] este o cale deosebit de eficientă pentru intensificarea transferului de masă și constituie o direcție de interes în recuperarea metalelor.

Prin realizările, de tipul celor prezentate succint în cele de mai sus, epurarea electrochimică a apelor reziduale cu conținut de metale devine o cale demnă de atenție și care asigură o recuperare avantajoasă.

A-CH/14/A
639. 63X
367E

7

1.4. AVANTAJE ALE PROCEDEELOR ELECTROCHIMICE

Din cele expuse până acum și din cele ce se vor expune în continuare ca detalieri și considerații suplimentare, rezultă câteva aspecte privind avantajele procedeelelor electrochimice de prevenire și remediere a problemelor de poluare.

Dintre avantajele principale, cele mai importante pot fi considerate următoarele [5,6,151,152]:

(1) Versatilitatea (disponibilitatea) - oxidări și reduceri directe și indirecte, concentrări și diluări, funcții biocide, se pot ocupa de mulți poluanți = gaze, lichide și solide și pot trata de la microlitri la milioane de litri.

(2) Randamentul de energie - procesele electrochimice au în general cerințe de temperatură mai scăzute decât cele ale variantelor neelectrochimice echivalente (de ex. incinerarea termică). Potențialele pot fi controlate și electrozii și celulele pot fi proiectate pentru a minimiza pierderile de putere datorate distribuției proaste de curent, căderilor de tensiune și reacțiilor secundare.

Alte caracteristici includ: (3) disponibilitatea pentru automatizare - variabilele electrice folosite în procesele electrochimice (I, E) sunt în particular potrivite pentru achiziția de date facilitată, automatizare de proces și control; (4) compatibilitate de mediu – “reactivul” principal de aici, electronul, este un “agent curat” și adesea nu se necesită reactivi adăugați. Suplimentar, selectivitatea mare a multora din aceste procese poate fi folosită pentru a preveni producerea de produși secundari nedoriti; (5) eficacitatea costului - echipamentul necesitat și operațiile sunt în general simple și dacă sunt proiectate adecvat sunt de asemenea și ieftine. Alte caracteristici de acest tip sunt discutate, de exemplu, în [151].

Tehnologia de efluent zero necesită design de celule electrolitice care să permită o conversie ridicată a speciilor electroactive. Legat de aceasta, trebuie luat în considerare că speciile poluante sunt prezente la concentrații de la câteva sutimi până la miimi de părți per milion și astfel considerațiile privind designul de celulă sunt foarte diferite, cum este de exemplu cazul electroextragerii metalelor [9]. În Figura 1.3. se redă schematic o clasificare a reactoarelor electrochimice folosite în acest domeniu [5,6], corespunzător considerațiilor privind geometria de celulă și de electrod date, de exemplu de Pletcher și Walsh [9] sau Jütner [8], Kreysa [7] ș.a. autori [4,10,80-96,107-110,130,131].

1.5. CLASE DE POLUANȚI CARE SE PRETEAZĂ SAU PENTRU CARE SE IMPUNE DEGRADAREA RESPECTIV ÎNDEPĂRTAREA ELECTROCHIMICĂ

În concordanță cu problematica specifică a poluării și a tratării apelor reziduale, se impun câteva considerente referitoare la categoriile de poluanți care fac obiectul preocupărilor de denocivizare și implicit au stat în atenția cercetătorilor preocupați de studiul și elaborarea metodelor electrochimice de epurare eficientă.

Poluanții chimici se pot clasifica simplu în substanțe organice (“ORGANICS”) și anorganice (“INORGANICS”) [5,6].

a) Poluanți organici

În categoria **poluanților organici** foarte toxici se pot enumera : pesticidele, solvenți organici, hidrocarburi aromatice policiclice, surfactanți, compuși organici clorurați etc. Pentru apa potabilă, de ex. sunt reglementări foarte severe privind compuși chimici organici, conținuturile maxime de “contaminat” impuse situându-se

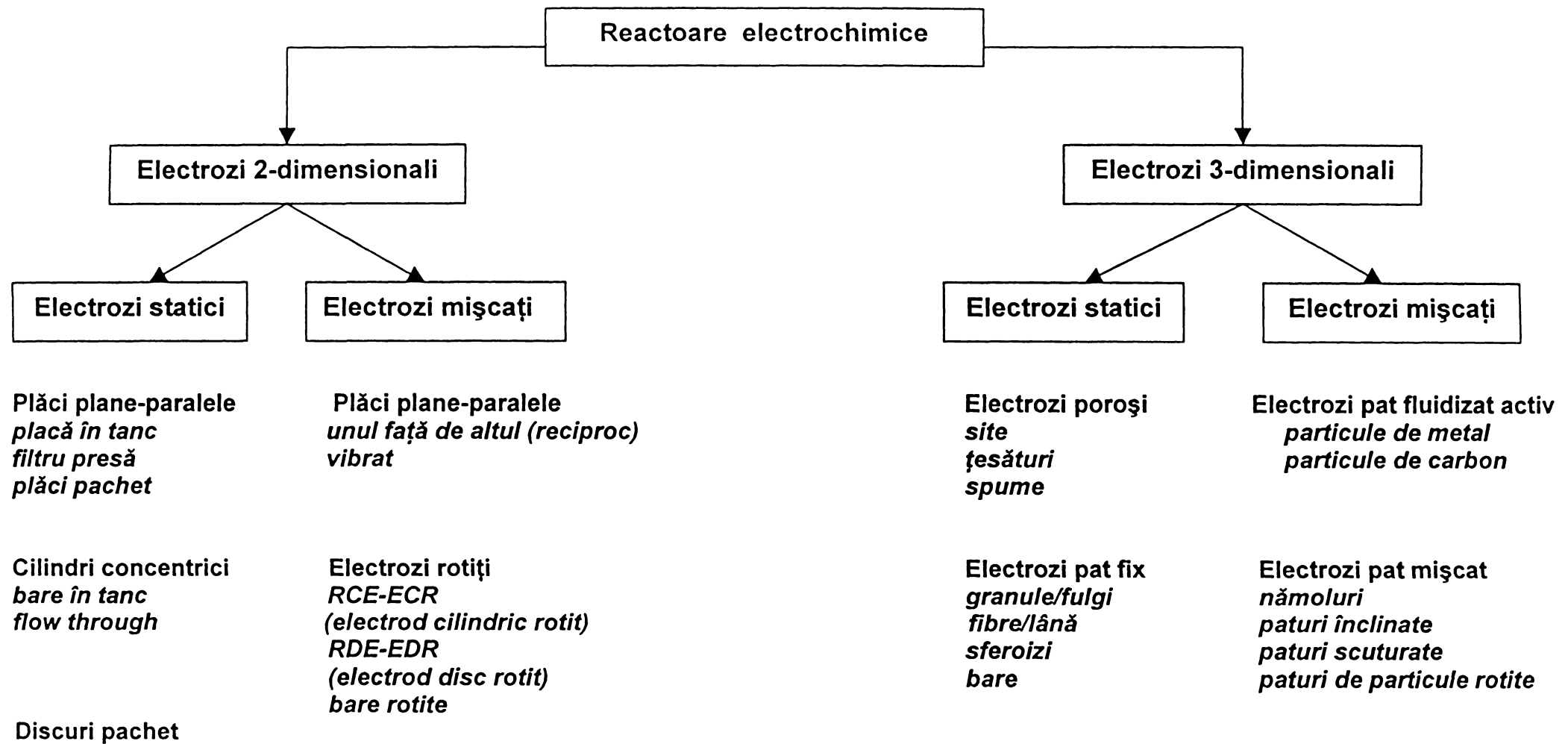


Figura 1.3. Tipuri de reactoare electrochimice cu performanțe ridicate folosite în tratarea electrochimică a apelor reziduale, în special cu referire la cele cu conținut de ioni de metale grele [5,6]

adesea sub 0,01 ppm (conform US Clean Water Act.). Poluanții organici sunt în general clasificabili după cum urmează :

Solide în suspensie. În apele de suprafață acestea pot proveni din nămoluri și prezente excesiv pot genera condiții anaerobe. În apele reziduale cu poluare medie (de ex. cu carbon organic, TOC de 160 mg/l) cca. 75% din solidele în suspensie sunt de natură organică. Metodele clasice de tratare folosite uzual în practică includ: sitare și mărunțire, îndepărtare cu grătare, sedimentare, filtrare, flotație, adaus de polimeri și coagulanți (floculare, coagulare), coagulare și sedimentare.

Organice biodegradabile. Această categorie de substanțe includ: proteine (solubile și insolubile), carbohidrați (de ex. zaharuri, amidon, celuloză, fibre de lemn), grăsimi (care sunt normal mai puțin biodegradabile datorită stabilității lor mari) și surfactanți. Prezența lor poate duce la consumarea dioxigenului din apă având ca rezultat dezvoltarea de condiții septice și acțiuni biologice interferente; câțiva din asemenea compuși pot da suplimentar și un impact estetic negativ (de ex. uleiurile și coloranții). Surfactanții din prima generație (1950 – 1960) au fost nebiodegradabili și au cauzat probleme de spumare majore.

Metodele de tratare includ: nămol activat, reactor cu film – fixat, tratament în lagună, filtrare prin nisip, sisteme fizico-chimice și sisteme naturale.

Poluanți de mare prioritate. Aceștia sunt selectați pe baza cunoașterii lor după comportarea suspectată de cancerigeni, mutageni, teratogeni ori ca toxine. Între exemplele tipice se includ: benzenul, etilbenzenul, toluenul, clorobenzenul, cloretena, diclorometanul, tetracloretena cât și multe pesticide, ierbicide și insecticide.

Organice refractare. Acești compuși sunt foarte rezistenți la biodegradare. Metodele de tratare includ adsorbția și ozonizarea.

Compuși organici volatili (COV). Compuși organici caracterizați prin puncte de fierbere sub cel al apei sau presiuni de vapori mai mari decât 1 mm Hg la 25°C, respectiv ambele aspecte simultan. Metodele de tratare pentru îndepărtarea lor cuprind: stripping (stripare) cu aer, insuflare de aer și adsorbție pe cărbune.

Compuși rău mirositori, volatili sau nu care cauzează efecte psihologice pregnante și unele consecințe sociale și fiziologice. În această categorie se includ : amine, diamine, indol, (C_6H_7N), mercaptan, sulfuri organice, s.a.

b) Poluanți anorganici

Formele de poluanți anorganici includ: ioni simpli, ioni complecși, ioni de metale la stări de oxidare diferite, complecși solubili în lipide, complecși organometalici, specii adsorbite (ex. Cu^{2+} /acid humic/ Fe_2O_3), particule coloidale și în suspensie (ex. ioni și compuși de metale adsorbiți pe particule de argilă).

Metale. Toxicitatea metalelor în mediu apos depinde de forma sub care se află [154-156]. De exemplu ionii de cupru sunt foarte toxici pe când cuprul legat la materie organică naturală este mai puțin nociv. Din categoriile de specii menționate mai sus cu conținut de metal (ioni simpli și complecși două grupe contribuie major la toxicitate: formele ionice simple și formele solubile în lipide (lipofile).

Evaluarea nivelelor globale ca metal total este inadecvată pentru mediu, fiind necesare măsurători de tip specie/specificare cu identificarea acelor specii de metal cu efecte adverse pentru viață (umană și biologică în general). Acest aspect este legat direct de interacțiunea metalelor cu componentele intracelulare, dependentă de specia metalică /ionică.

Sursele de poluare cu ioni de metale sunt efluenții care provin din surse industriale de la electrodepuneri, procesări fotografice, procesări de combustibil nuclear, producerea de catalizatori, extragerea și rafinarea de metal, proceduri de curățire, finisare, recuperare, respectiv alte surse (gaze de eșapament, coroziune, vopsiri, reziduuri menajere, etc).

Concentrațiile de ioni de metal în efluenții proveniți din industria chimică pot ajunge la 10^5 ppm dar concentrațiile maxime permise sunt uzual în domeniul 0,05 – 5 ppm [6,157].

Efectele metalelor asupra organismelor se situează de la necesitățile esențiale ale prezenței unora în concentrații mici ca nutrienți până la caracterul foarte toxic și nociv al altora, care interacționează negativ cu activitatea enzimatică și sunt capabili de bioacumulare [6,158].

Plumbul, mercurul și cromul intră în categoria metalelor celor mai nocive pentru sistemele biologice. Astfel, de exemplu, cromul este suspectat ca și cancerigen, în particular în starea de Cr(VI) [159].

Sursele antropogenice de crom includ descărcări de efluenți de la turnul de răcire, electrodepuneri, ateliere de tanare - tăbăcărie, industriile electronică și fotografică, reziduuri de la vopsiri oxidative.

Metalozii. În această categorie sunt menționate arsenul aflat în apă sub forme anorganice, respectiv seleniul. Sub formă anionică prezintă efecte perturbatoare toxice fosforul, ca fosfați (efecte de eutrofizare), azotul, ca nitrat și nitrit, fluorul (toxicitatea fluorurilor este adesea menționată), bromul ca bromat suspectat ca și cancerigen [160-162].

Un loc aparte revine microorganismelor ca poluare biologică (*nu intră în tematica tezei*)

Metode curente pentru tratarea poluanților (îndepărtare, distrugere) din aer, apă și sol

Se pot rezuma sub forma prezentării succinte din tabel (Tabelul 1.3.) [2-4,6].

Tabelul 1.3. Tehnologii uzuale, tratarea poluanților organici, anorganici și microorganisme

Organice	Anorganice	Microorganisme
Incinerare și piroliză	Precipitare / coagulare	Incinerare și Iradiere γ
Striparea cu aer	Separare cu membrană	Filtrare
Adsorbție pe cărbune	Distilare	Adsorbție pe cărbune
Tratare biologică	- Tratare chimică	Iradiere directă UV
(tratare "microbiană")	- Tratare electrochimică	Ozonizare
	- Tratare biologică	Clorare

Observație. Metodele convenționale prezintă adesea inconveniente, începând cu eficiența, consumurile de energie, costuri, iar uneori cu imposibilitatea aplicării lor, (ex. tratarea/epurarea biologică este puternic perturbată sau inhibată de poluanții refractari).

Într-un asemenea context câștigă teren metode neconvenționale de tratare fizico-chimică cum sunt cele electrochimice. Acestea se pot asocia ca trepte de preepurare sau epurare avansată ca metodele curente, uzual folosite în tehnologia tratării apelor reziduale.

1.6. O NUANȚARE A CRITERIILOR DE CLASIFICARE. PROCESSE DIRECTE ȘI INDIRECTE

Într-un mod oarecum diferit și actualizat, metodele electrochimice deja prezentate, se pot aborda și în concordanță cu o altă variantă de clasificare și discutare [5-8], cea cu referire la procese directe și indirecte, respectiv reversibile și ireversibile. În cele ce urmează vom rediscuta domeniul din punctele de vedere ale acestui mod de abordare

1.6.1. Electroliza directă

Poluanții capabili să se supună la oxidarea sau reducerea directă la un electrod pot, în principiu, să fie transformați și/sau îndepărtați din efluenții – ape reziduale prin aplicarea potențialelor de electrod adecvate în reactoare electrochimice. Aici, procesele de oxidare sau reducere decurg direct pe electrozi inerti fără includerea de alte substanțe. (de ex. mediatori de electrozi, specii biocide). Din păcate, decurg, aproape întotdeauna, reacții secundare, în particular descompunerea solventului, de exemplu,



Deși aceste reacții au un efect deranjant asupra eficienței de proces global, au fost elaborate scheme care să exploateze variațiile de pH asociate cu reacțiile 1.7 și 1.8 și să acționeze asupra chimiei de reacție utilă. Un caz de acest fel este reducerea electrochimică a cromului (VI) la Cr (III). Generarea de ioni hidroxil la catod (reacția 1.8) servește la a imobiliza Cr (III) generat electrolitic ca hidroxid insolubil. Alte exemple sunt date mai jos.

1.6.1.1. Procese anodice

Oxidarea electrolitică directă este capabilă să degradeze mulți compuși organici și anorganici. Exemple reprezentative sunt date în Tabelul 1.4.

Tabelul 1.4. Câteva exemple de procese anodice directe

Poluant	Produs	Remarci	Referințe
Cianură	$\text{NH}_4^+, \text{CO}_3^{2-}$ sau	Produs dependent de pH	[163]
	CO_2 și N_2 Cianat	Produs mai puțin periculos. Randamente de curent pentru conversie până la 100% pentru concentrație de cianură în domeniul 0,25-1,00%	[164,165]
Coloranți	Substanțe decolorate	Proces folosit în asociere cu cărbunele activ. Decolorare de 99,9%.	[166]
Coloranți de anilină	Substanțe decolorate	Până la 97,5% conversie din care 72,5% revine la CO_2 . Randament de curent situat de la 15% la 40%.	[167]
Cr(III)	Cr(VI)	Produs toxic dar este regenerat într-un sistem închis.	[9,168,169]

Folosirea oxidării electrochimice a speciilor poate fi estimată prin folosirea așa numitului index de oxidabilitate electrochimică (EOI), care dă o idee a randamentului de curent mediu realizat în decursul procesului. Cu cât este mai mare această valoare, cu atât mai ușor speciile pot fi oxidate. Ca urmare, prin calcularea fracțiunii de curent care oxidează speciile organice (opusă la fracțiunea care oxidează apa) și convertirea sa la echivalentul său în grame de oxigen per gram de specii organice, a fost definit un necesar de oxigen electrochimic (EOD - electrochemical oxygen demand) după cum urmează [170-172]:

$$EOD = \frac{w_{O_2}}{w_{org}} = \frac{(It / 4F)(EOI)(32)}{w_{org}} \quad (1.9)$$

unde I este curentul electrolitic, t este durata electrolizei la care randamentul de curent (instantaneu) este practic zero, w_{org} este masa speciilor organice prezente și F este constanta Faraday.

Oxidarea poluanților organici

Fenoli. Aceștia sunt compuși aromatici care conțin una sau mai multe grupe de hidroxid atașate la inelul aromatic. Fenolii sunt produși ca deșeuri într-o serie de industrii, care includ fabrici de coloranți, mase plastice, produse farmaceutice, rafinare de petrol și instalații de cocsificare. Toxicitatea și mirosul urât al fenolilor impun în mare parte o tratare înaintea descărcării. Tehnologiile de tratare includ adsorbția pe cărbune activ, extracția cu solvent și oxidarea biologică, chimică sau electrochimică. Biodegradarea este folosită în mod normal; totuși, acesta nu este o opțiune viabilă când concentrațiile sunt mai mari sau când compoziția efluentului este variabilă. În aceste scenarii procesele de oxidare chimică sunt preferate. Acestea includ folosirea peroxidului de hidrogen în prezența Fe^{2+} (reactivul Fenton), ozonul și clorul. Nu mai puțin, costul oxidanților chimici a dus la interesul reînnoit pentru stadiul și dezvoltarea alternativelor electrochimice directe.

Calea electrochimică include oxidarea la anodi care prezintă suprapotențiale mari pentru producerea de dioxid, ca cei de PbO_2 , grafit și Ti acoperit cu oxizi de Ti sau Sn. Electrozii de Pt au fost folosiți de asemenea dependent de natura anodului și condițiile de pH folosite, au fost identificate în oxidarea fenolului intermediari și produși secundari. Pe un pat fluidizat de grafit s-a arătat că se produc cel puțin 48 de compuși în decursul oxidării fenolului [6]. Aceasta se poate datora prezenței grupelor funcționale oxigenate la electrodul de carbon cum s-a discutat anterior. Particulele de grafit sau cărbune activat pot fi amestecate de asemenea cu catalizatori de oxidare (oxizi de metal din grupele IV A, VA, VIB, și VII B ale tabelului periodic, în particular cu MnO_2 , Cr_2O_3 , Bi_2O_3 și PbO_2) pentru tratarea compușilor fenolici.

Oxidarea fenolului pe anodi pat fix de dioxid de plumb este inițial controlată cinetic până când concentrația scade și procesul devine controlat de transferul de masă [6]. Oxidarea este mai rapidă la condiții acide, pe când îndepărtarea produșilor de oxidare (dacă se măsoară prin conținutul de carbon organic, TOC) este mai mare în mediu bazic. Intermediarii majori într-o celulă cu un separator cationic Nafion sunt benzochinonă și acidul maleic și produsul final principal este CO_2 [171-174]. Oxidarea poate fi completă în esență. Este important de a reține că la concentrații de fenol mai mari, producerea de CO_2 este întrucâtva inhibată. Acest aspect poate fi

atribuit la formarea unui filtru polimeric la anod (de asemenea observat în timpul oxidării fenolului pe Pt, vezi mai departe). Când CO_2 produs este folosit ca o măsură a oxidării fenolului, randamentele de curent sunt de ordinul a 20% (la 1 A) și 11 – 16 % (2 și 3 A). Acestea pot fi îmbunătățite prin derularea reacției potentostatic în loc de galvanostatic. Conversia mai mare la CO_2 a fost realizată prin folosirea concentrațiilor mai mari de acid (care promovează ruperea inelului benzochinonei), temperaturi mai mari și dioxid de carbon dizolvat (care mărește viteza oxidării benzochinonei) [175].

Crearea locurilor defecte prin încorporarea Bi(V) în filmele de PbO_2 produce un efect electrocatalitic pentru oxidarea fenolului doar cu o ușoară creștere în curentul de background datorat degajării O_2 [176]. Asemenea oxidare eficientă a avut beneficiul suplimentar al prevenirii formării filmelor polimerice care frânează procesul de transfer de electron la interfață. Este destul de interesant că aceste filme sunt deliberat formate pentru aplicații de acoperiri pe metal datorită afinității lor puternice pentru absorbția pe substrat și natura lor fără pori [177].

Oxidarea anodică a compușilor hidroxo-aromatici duce în general la formarea unui film polimeric care încetinește transferul de electron și complică studiile de mecanism [178].

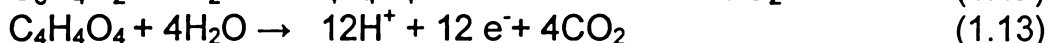
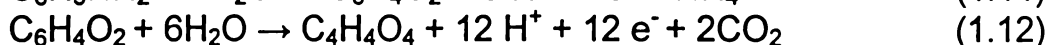
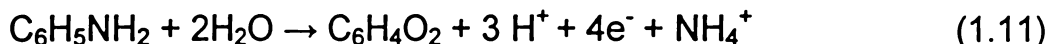
În fapt, în timpul oxidării anodice a fenolului se formează un film polimeric conductibil electric de culoare galben – brun la suprafața unui cilindru de Pt. Formarea sa este favorizată de pH mare, temperatura mare, concentrația de fenol mare și densitatea de curent mică. Aceste constatări au dus la propunerea unui mecanism de reacție bazat pe anionul fenolat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) și formării filmului de polioxfenilenă [171]. Indicile IOE (EOI – electrochemical oxidation index) este independent de curent și astfel procesul nu este limitat de transferul de masă. Din acest motiv a fost propus că reacția decurge prin atacul electrofil al radicalului $\cdot\text{OH}$ asupra nucleului aromatic, care astfel explică creșterea observată a EOI cu pH-ul, deoarece ionul fenilat este mai reactiv decât fenolul însuși la atacul electrofil. Acest mecanism propus este suportat de faptul că intermediarii (hidrochinonă, catecol și benzochinonă) sunt formați inițial în cantități mari și apoi oxidați mai departe la acizi alifatici (maleic, fumaric și oxalic) care sunt stabili la oxidarea mai departe. Acești produși sunt foarte asemănători cu cei observați în timpul oxidării fenolului cu reactiv Fenton, care se știe că generează radicalii $\cdot\text{OH}$, oxidanți puternici în soluții apoase. Deoarece mecanismul de reacție include radicali $\cdot\text{OH}$, cazul este mai potrivit să se discute în cadrul proceselor electrolitice indirecte mai departe în acest capitol. Deoarece TOC-ul atins via cale chimică este de ordinul a 30%, pe când cel obținut electrochimic este 60%, se poate considera că oxidarea directă a fenolului sau intermediarilor săi (dar nu cea a acizilor alifatici, care sunt oxidat numai foarte lent) decurge de asemenea la anod [174].

A fost emisă ipoteza că cea mai mare parte din curentul inițial, în timpul oxidării fenolului pe Pt, este datorat reacțiilor rapide, simple, în stratul Helmholtz exterior [179]. Oxidarea mai departe necesită situația în care compusul să devină parte a stratului Helmholtz interior, strat în care transferul de electron este încetinit datorită prezenței unui strat de oxid de metal. Temperatura favorizează reducerea periodică a stratului de oxid de metal rezultat la viteze de oxidare mari a poluantului. Când oxidarea bisfenolului A [2,2, - bis (4' – hidroxyphenyl) propan] este efectuată în prezența ionilor clorură sunt formați intermediari aromatici toxici. Din fericire, la condiții controlate acești intermediari nu se găsesc în amestecul de reacție și produșii finali sunt acizi alifatici cu lanț scurt [178].

Amine aromatice. Acești compuși sunt cunoscuți a fi destul de otrăvitori datorită reacției lor cu hemoglobina și suprimarea accesului de dioxid de azot care rezultă. Efectele cauzate de expunerea cronică includ anemie, anorexie, pierdere de greutate și leziuni cutanate. Acești compuși sunt rezultați uzual ca produși secundari sau deșeuri industriale de coloranți, petrol, cauciuc, parfum, cărbune și hârtie ("pulp and paper industry") [6]. Compusul părinte al seriilor anilina, poate fi oxidată într-un proces de oxidare de un electron:



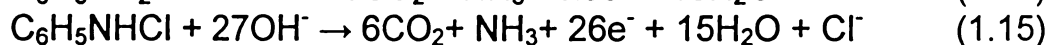
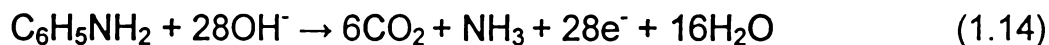
Radicalul cationic poate polimeriza în mediu acid, formând un precipitat la anod [180]. Degradarea anilinei în acid sulfuric pe electrozi de PbO_2 într-un reactor pat fix cu o membrana schimbătoare de cationi Nafion ca separator între anolit și catolit este considerat că decurge după cum urmează:



Este de remarcat că intermediarii sunt similari cu cei găsiți în timpul degradării compușilor fenolici și benzochinonei, indicativ astfel al unui mecanism similar. În fapt, oxidarea completă este favorizată la valori de pH mari. Eficiențele de curent cele mai bune (~ 40%) s-au obținut la timpi scurți (0,5 ore) și la pH inițial ridicat (pH = 11).

Degradarea în soluții alcaline arată o cinetică de ordinul întâi pe folie de Pb anodizată, pe când 99% din moleculele de poluant (anilină sau 4-cloranilină) au fost degradate la 2,5 – 3 ore.

Suplimentar, este observată dispariția completă a tuturor intermediarilor organici [180]. Reacțiile globale sunt:



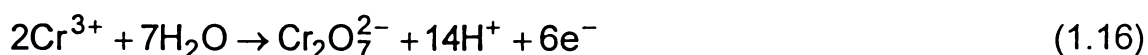
Derivați halogenați și nitro. Mulți compuși polihalogenați (de ex. pesticide) au fost identificați ca toxici și stocarea lor este costisitoare. Suplimentar, aceștia trebuie uzual să fie transportați cu vaporul pe distanțe lungi sau trebuie să fie incinerați sau stocați în locuri adecvate [6]. Metodele convenționale folosite pentru tratarea lor includ concentrare (separarea membranară, adsorbție, rășini speciale), oxidarea chimică (aer umed, O₂, lumină UV) sau reducere (de exemplu hidrogenoliză la temperatură ridicată) și metode biologice. Compușii polihalogenați sunt în general neindicați pentru distrugerea prin incinerare datorită costului ridicat, temperaturilor ridicate, combustiei incomplete și posibilității de reacție a Cl₂ cu împrejurimile. Materialele reziduale care conțin acești compuși cât și unii nitrați (la nivelul de 1-10⁵ ppm) pot fi detoxificate prin adăugarea de cantități mici de compuși care formează micelle, care pot fi cationici, anionici sau neionici. În trecerea materialului rezidual de-a lungul anodului (făcut din Ti, PbO₂ sau fibre de carbon) unei celule electrochimice, toxicitatea și mutagenitatea sunt reduse substanțial. Suplimentar, o descreștere semnificativă în energia consumată (45%, comparat cu procesul nonmicelar) poate fi realizată [181].

Dehalogenarea anodică a 1,2-dicloroetanului pe electrozi de Pt a fost demonstrată în soluții apoase [182]. Căile de reacție includ oxidarea treptată la alcoolul corespunzător, aldehydă, acid și CO₂ ca produs final împreună cu Cl₂ și HClO₄.

Biomasa reziduală. Biomasa reziduală poate fi oxidată pe anodi de Pt sau PbO₂ în H₂SO₄ și electroliți de tip urină; acest proces a fost denumit incinerare electrochimică [183]. Îndepărtarea de TOC mare este observată (până la 95%) fără producerea concomitentă de gaze indezirabile (CO, NO, NO₂, CH₄, NH₃). Când urina este prezentă ca electrolit suport, oxidarea decurge prin mecanism indirect datorat producerii anodice a ionilor ClO⁻. Mediatorii redox (de ex. Ce^{4+/3+}) pot de asemenea accelera viteza de oxidare [183].

Regenerarea și reciclarea poluanților/oxidanților anorganici

Un exemplu interesant se referă la un proces de oxidare directă, cum este oxidarea Cr(III) la Cr(VI) [9,184,185]



O aplicație a acestei reacții este folosirea Cr(VI) ca un oxidant regenerabil în industriile farmaceutică, electronică și aerospațială. Oxidarea Cr(III) în efluenți - soluții epuizate poate fi efectuată într-o celulă care conține o membrană Nafion ca separator. S-a folosit anod de oxid de plumb dopat cu stibiu sau anodi de oțel inoxidabil, dar pentru mediul de gravare care conține fluorură (mai agresiv) sunt potriviți electrozi ceramici modificați, cu PbO₂, bazați pe Ebonex. Membrana Nafion are funcția importantă de partiționare a impurităților cationice din soluții epuizate (e.g. Al³⁺, Cu²⁺) în compartimentul catodic unde acestea pot fi reduse la metal, adică la by-produși valoroși regenerați. Rezultatul este o soluție de gravare curată care poate fi reciclată înapoi în proces. Un articol recent descrie folosirea fazei striate de Cr(VI) Aliquat 336 care este immobilizată într-o membrană de polioliol încărcată cu solvent. Aceasta facilitează partiționarea Cr(VI) electrogenerat în faza de membrană lichidă suportată.

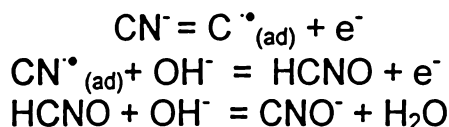
Oxidarea anodică a poluanților anorganici model

Cianură. Clorul și hipocloritul au fost folosiți pentru oxidarea la concentrații mici a cianurilor din ape reziduale. Totuși, tratarea chimică este mai complexă și costisitoare când se lucrează cu soluții concentrate [5,6,18,21,165,184,187]; ca urmare, posibilitatea formării compușilor organici halogenați, cu potențial toxic, impune evaluarea altor tehnici. Calea electrochimică a fost sub cercetare, deoarece nu sunt ceruți reactivi suplimentari, nu este produs nămol, și randamente de curent mari de până aproape de 100% pot fi obținute în soluții alcaline concentrate ($[CN^-] > 0,2 \text{ M}$) când se folosește un anod de titan cu RuO_2+TiO_2 acoperit cu un film electrodepus de PbO_2 [184]. Suplimentar, viteza de coroziune în aceste condiții (la 50°C) este neglijabilă. Reacția globală propusă este:

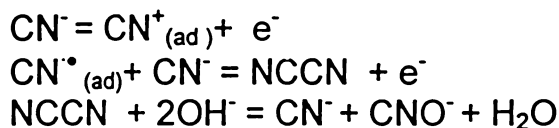


Mecanismul posibil include următoarele:

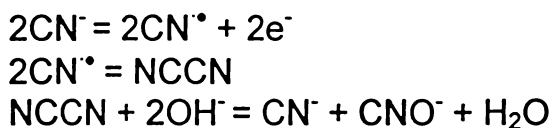
mecanismul a:



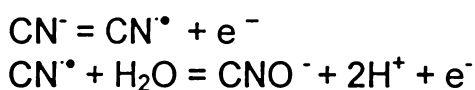
mecanismul b :



mecanismul c:



mecanismul d :



Ionii cianură astfel produși, CNO^- sunt aproximativ de 100 de ori mai puțin toxici decât ioni CN^- .

Când este adăugat $NaCl$ la electrolit pentru a crește conductibilitatea, mecanismul trece la unul indirect (vezi mai departe) deoarece este produs Cl_2 și el oxidează cianura. Viteze de îndepărtare de practic 100 % au fost atinse într-un reactor tambur rotit. Consumul de energie este de ordinul a $0,78 \text{ kWh m}^{-3}$ când nu sunt adăugate chimicale. Pentru a avea avantajul ariei suprafeței mari și crearea turbulenței locale prin electrozi poroși, pe o matrice de carbon vitros reticulată a fost depus PbO_2 pentru oxidarea cianurii, cu rezultate excelente pentru distingerea poluanților, stabilitate de electrod și randament faradaic rezonabil de bun (~ 50%) [186].

Oxidarea simultană a ionilor cianură și reducerea ionilor de cupru la Cu metalic (la un catod separat de anod printr-o diafragmă) a fost realizată cu electrozi de carbon fibră modificați cu oxizi de cupru. Viteza acestei oxidări este afectată de gradul de complexare a ionilor CN^- . De exemplu, complexii ML_2 sunt mai ușor de oxidat pe când complexii ML_3 corespunzători sunt mai dificil.

Tiocianat. Acești ioni pot fi oxidați efectiv pe electrozi de titan platinat în un reactor cu șarjă recirculată și concentrația lor poate fi micșorată practic până la 100% (la 30 A m⁻²) [6,187].

1.6.1.2. Procese catodice

În această categorie de procese un loc important revine compușilor organici clorurați care se pot denociviza prin reducere catodică. Din categoria poluanților anorganici prezintă interes reducerea catodică a oxoanionilor nocivi (azotat, azotit, cromat, clorit, clorat, etc.) și evident reducerea catodică a ionilor de metal, acesta din urmă fiind unul dintre cele mai studiate domenii ale electrochimiei aplicate contemporane.

Reducerea catodică a unor poluanți organici

Organicele clorurate. Toxicitatea acestor compuși este legată direct de conținutul lor de clor. Dehalogenarea reductivă este o cale atractivă specială la tratarea acestor compuși. Aceasta este deseori o metodă adecvată pentru poluanți de tipul cloralcanilor (de ex. CCl₄), deoarece reactivitatea speciilor ca [•]OH cu aceștia este mai scăzută. Reacția de dehalogenare poate fi în general reprezentată ca



Aceste reacții decurg la potențiale în domeniul -1 la +3 V vs. SCE. Avantajele acestei metode includ următoarele: tratarea decurge la temperatura ambiantă, nu sunt cerute chimicale suplimentare și îndepărtarea atomilor de clor este selectivă, ei părăsind astfel scheletul organic care poate fi degradat apoi prin metode potrivite (de exemplu, biologic).

Bifenili Policlorurați (PCB Polychlorinated Biphenyls, – BPC). Detoxificarea acestora a fost realizată printr-un proces de reducere la care BPC sunt extrași dintr-un purtător („carrier”) lichid (uzual uleiuri minerale și siliconice izolatoare electric) și astfel reduși la un catod de mercur, unde aceștia își pierd conținutul de Cl [182]. Reacțiile propuse sunt:



Pentru a evita pierderile de mercur toxic în fluxul de lichid, a îmbunătăți densitățile de curent și a crește ariile suprafeței pentru lucrul la scară mare, s-au studiat materiale catodice pentru această aplicare [190]. Cele mai potrivite sunt cation grafitizat amorf (discutat anterior) și pâslă de grafit (graphite felt); cel din urmă conferă o distrugere de până la 99,5% într-o emulsie de carbonat de propilenă – ulei mineral, cu o eficiență de curent de 53 % la 15 mAcm⁻², într-o configurare de “curgere prin” (flow – through). În celulele de laborator, a fost arătat că declorurarea BPC este facilitată de ultrasonare.

Acid o-Clorbenzenic. Poluantul refractar este rezistent la oxidarea anodică dar a fost arătat că se convertește catodic la alcool și aldehydă, care sunt apoi ușor oxidabile la acizi alifatici [191]. Declorurarea în decursul reducerii este indicată de un test pozitiv cu azotat de argint prin care este format precipitat de clorură de argint dacă sunt ioni de clorură de soluție.

Clorofenoli. Câțiva clorofenoli au fost declorurați la catozi făcuți din împachetări de fibre de carbon cu eficiențe de curent dispuse de la 0,4% (în cazul 4-Cl-C₆H₄NO₂) la 75% (în cazul diclorvosului) [190]. Un clorofenol folosit uzual, pentaclorofenolul, poate fi declorurat treptat și integral la fenol de la o concentrație inițială de 50 ppm, cu un randament de curent de 2% și un consum de energie de 36 KWh m⁻³.

Reducerea catodică a oxianionilor anorganici

Ionii „oxinitrogen”. Reziduurile nucleare de nivel înalt conținând azotat și azotit pot fi tratate electrolitic pentru a reduce acești anioni cu 99% prin conversia la gaze care conțin azot [192]. Ca alternativă, separarea electrochimică poate fi reanalizată prin folosirea membranelor ion selective (v. mai departe). Procesului de reducere i s-a cerut: să scadă concentrația poluantului, să recicleze reactivi, să minimizeze volumul reziduurilor și să transforme azotații corozivi în substanțe mai puțin corozive (sau chiar inhibitori de coroziune).

În acest proces de reducere electrolitic, nitrații sunt reduși la nitriți [192].



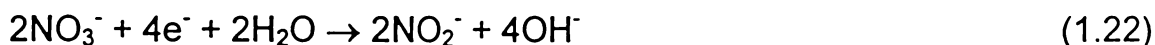
La fel nitriții sunt reduși de asemenea pentru a rezulta N₂O, N₂ sau NH₃. Aceste trei substanțe sunt notate sub forma generală cu A în ecuația următoare:



unde a, b, c și d sunt coeficienții stoechiometrici necesari pentru producerea a 1 mol a lui A. Soluția de hidroxid astfel produsă poate fi recuperată prin evaporarea și reciclarea înapoi în procesul de combustie. Nichelul și plumbul sunt folosiți ca materiale catodice și nichelul și platina ca materiale anodice.

Ca un beneficiu suplimentar pertehnatul și ruteniul ionic, speciile Cr(VI) și Hg(II) sunt depuse sau precipitate pe catod, îndepărtând astfel speciile radioactive ca radioizotopii Tc – 99 și Ru – 106 [193].

Multe operații chimice industriale dau soluții reziduale care conțin azotați și hidroxizi alcalini. De exemplu, aceste reziduuri sunt generate în producția de baterii nichel-cadmium, în precipitarea catalizatorilor de hidroxid și regenerarea rășinilor schimbătoare de anioni. Este posibil de a recupera hidroxidul printr-un proces electrochimic care include întâi reducerea nitratului la nitrit și apoi reducerea nitritului la azot gaz.



Reacția anodică corespunzătoare este oxidarea ionilor de OH⁻ la O₂. Deoarece azotiți intermediari (și ceva amoniac produs în timpul reducerilor) pot fi reoxidați la anod, este folosită o diafragmă pentru a preveni reacția în sens invers și pentru a îmbunătăți eficiența la valori mari.

Cum s-a discutat înainte, azotații și azotiții sunt de asemenea poluanți în apa de băut. Legislația severă a fost impusă în parte datorită implicării lor în methemoglobinemia la copii. Reducerea acestor specii a fost efectuată cu succes în

celule de curgere, comerciale pe un catod de pânslă („felt”) de cupru, cu o reducere a poluanților de până la 94% într-o singură trecere [6]. Principalul produs final este considerat a fi numai N_2 (g), fără să conțină NH_3 și NO_x .

Specii oxicolorură. Producții secundare de dezinfecție a apei prin oxihalogenuri cum sunt cloritul (ClO_2^-) și cloratul (ClO_3^-) sunt prezenți sau formați în timpul folosirii ClO_2 , Cl_2 sau $NaOCl$. Domeniile de concentrații de la ppm la câteva procente greutate pot fi reduse până la 100% într-o celulă cu curgere, cu un catod de pânslă fibră de oțel; produsul final este predominant ionul Cl^- lipsit de risc pentru mediu[6].

Reducerea catodică a ionilor de metal. Câteva sublinieri suplimentare

Metodele de tratare, uzual cele mai folosite pentru îndepărtarea de ioni de metal includ [1,3-6,9,11]:

- Precipitarea ca hidroxi, sulfuri sau oxalați (cu val, oxid de magneziu, sulfiți, oxalat)
- Filtrare (mediu mixt, carbon activ, nisip, ultrafiltrante)
- Schimb ionic chimic, electrochimic (zeoliți, rășini schimbătoare de ioni cu acțiune de chelatare)
- Osmoză inversă
- Adsorbția chimică sau fizică (de exemplu, pe argilă, cărbune activ, vermiculit, membranele de aluminiu-siliciu, biopolimeri, hidroxizi de fier sau aluminiu produși electrochimic)
- Stabilizarea sau solidificarea
- Reducerea chimică (incluzând cementare)
- Remedierea biochimică
- Depunerea electrochimică

Tratarea electrochimică a poluanților are câteva avantaje, care includ următoarele:

- 1) Metalul este produs normal în forma valorificabilă, care este forma metalică și apoi refolosit sau reciclat (vezi Figura 1.4).
- 2) Nu sunt adăugați reactivi suplimentari și în acest fel soluția poate fi adesea reciclată.
- 3) Controlul pH-ului efluentului poate fi realizat electrochimic; ioni H^+ sunt produși în timpul oxidării apei și ionii OH^- în timpul reducerii apei. Un asemenea control poate evita unele reacții secundare sau favoriza formarea de produși doriți (de exemplu, producerea $Cr(OH)_3$ în decursul reducerii cromului).

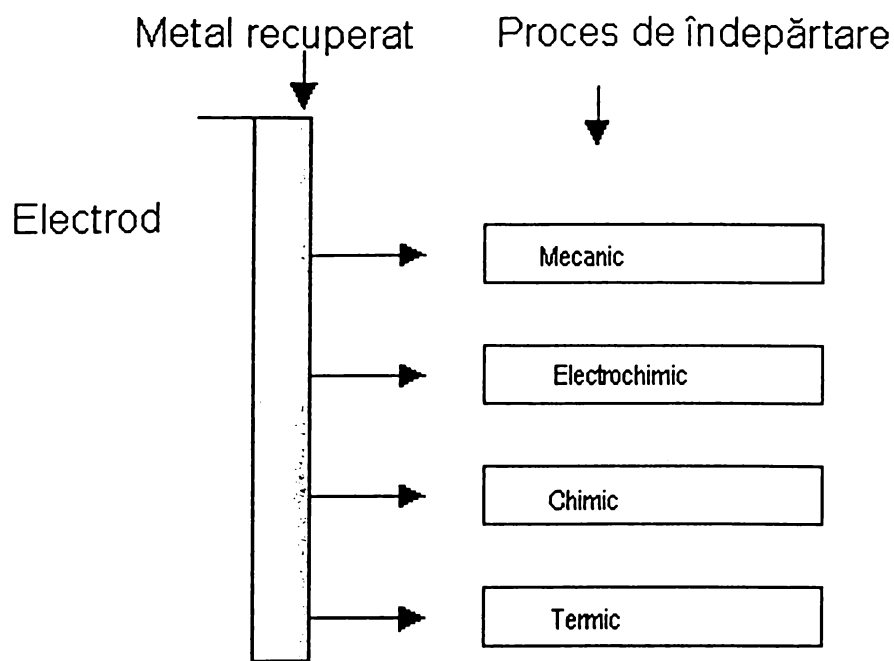


Figura 1.4. Procesele pentru îndepărtarea metalelor electrodepuse

- 4) Producerea de nămol este minimizată
- 5) Depunerea selectivă a unui metal în amestecuri de ioni de metal pot fi realizate în câteva cazuri prin control atent al condițiilor de depunere sau prin folosirea unei serii de reactoare electrochimice, fiecare reglat/filtrat pentru a îndepărta un ion de metal particular.
- 6) În câteva cazuri poate fi realizată depunere de aliaj
- 7) Costurile de operare sunt mici
- 8) Reacția anodică corespunzătoare poate fi folosită avantajos, de exemplu, agenții de complexare nedoriti, ca cianura și diverși agenți de chelare și alte organice pot fi distruse la anodul aceleiași celule. Poate fi produs hidrogen, gaz de mare puritate, într-un singur reactor electrochimic.
- 9) Folosirea este simplă și compactă, cum s-a exemplificat prin folosirea de unități de recuperare de metale în multe ateliere de bijuterie individuale și atelierele de acoperiri galvanice de ceasuri în Europa.

Pe lângă aceste avantaje, cum deja s-a menționat, procedeele electrochimice au de surmontat câteva dificultăți specifice legate de prezența speciilor ionice active în concentrații foarte scăzute, uneori prezența mai multor specii ionice metalice, concentrații scăzute ale agenților de tamponare sau de condiționare a pH-ului ș.a. derivate din acestea. Realizarea electrozilor cu arie specifică mare (raport mare arie/volum) cât și asigurarea unor condiții hidrodinamice corespunzătoare unui regim de transport de masă intensificat (promotori de turbulență, curgere forțată, rotirea electrozilor, vibrarea catodilor ș.a.) au permis rezolvarea acestor deziderate în multe situații privind îndepărtarea metalelor din ape reziduale, adesea cu posibilități de recuperare – reciclare superioară. Câteva exemple de procese catodice directe cu depunere de metal se dau în Tabelul 1.5.

Tabelul 1.5. Câteva exemple de procese catodice directe pentru depunerea de metal, în unele cazuri asociată cu degradarea anodică a agentului de complexare

Configurarea electrodului	Ionii de metal	Observații	Referințe
(a) Poros Poros RVC	Cu (II)	Creșterea densității de curent de 100-250 ori comparativ cu plăci plane	[195,196]
Pâslă de grafit (Felt)	Hg(II), Cr(VI)	eficiență de sarcină 92%	[142,197, 198]
Metalul pat (Cu, Ag) lână	Cu (II)	nivel de reducere la 2,5 ppm	[199]
Site de oțel galvanizate	Pb(II)		[200]
(b) Electrozi pat fix	Cu (II), Zn (II),	Agenți de chelare tratați simultan la anod	[201]
Granule de grafit	Ag (I)		[202]
Pâslă de grafit și grafit pulverulent	Cu (II)		[203]
Inele Rasching, plăci perforate etc.	Cu (II) etc.	Distrugerea simultană a cianurii la anumite condiții	[204]
(c) Electrode cilindru rotativ	Cu (II) etc.	Pentru Cu (III) 100-10 ppm cu eficiență de curent de 72%	[205]
(d) Electrode pat mișcat	Cu (II) etc.	1000-10-20 ppm cu randament de curent ~ 85%	[206]
(e) Electrode pat fluidizat	Cu (II) etc.	De la conversia tipică 350-20 ppm	[108,109, 206]

1.6.2. Electroliza indirectă sau mediată

Ideea principală în acest domeniu este de a folosi un reactiv redox generat electrochimic ca un reactant chimic (sau catalizator) pentru a converti poluanții la produși mai puțin nocivi. Reactivul redox acționează astfel ca un intermediar pentru trecerea/cedarea electronilor între substratul poluant și electrod [5,6,207]. Procesele electrochimice indirecte pot fi văzute ca și comutatoare on/off chimice [5,6] deoarece ele se opresc când alimentarea (furnizarea) de curent este întreruptă. Pe lângă necesitățile principale pentru obținerea eficiențelor ridicate în procesele electrolitice indirecte sunt: (I) potențialul la care speciile intermediare sunt produse trebuie să nu fie apropiat de potențialul pentru producerea de oxigen sau hidrogen, (II) viteza generării speciilor trebuie să fie mare, (III) viteza de reacție a speciilor cu poluant trebuie să fie mai mare decât vitezele unor reacții competitive și (IV) adsorbția poluanților (sau a unor alte specii) trebuie să fie minimizată [5,6]. În Tabelul 1.6. se exemplifică procese electrolitice indirecte discutate și în paragraful următor.

Tabelul 1.6. Câteva exemple de procese electrolitice indirecte

Cuplu reversibil	Poluanții	Observații	Referințe
Fe(II/III)	Reziduuri de cărbune Cr (VI)	Reactorul lucrează la 120-150°C Reducere la Cr (III). Reducere directă/greoi cINETIC	[204] [208]
Mn(II/III)	Cr (VI)	Condiții de lucru mai blânde decât pentru cazul (Fe II/Fe III)	[204]
Ag(I-II)	Organice	Este cerută o conversie a carbonului organic la CO ₂ de peste 98%	[5,6]
Cl ⁻ /ClO ⁻	Cianură	S-a folosit un reactor turn granulat bipolar. Oxidarea mediată a fost mai rapidă decât oxidarea directă	[209]

1.6.3. Procese reversibile

Pentru procese de tip "reversibil" reactivul redox poate fi generat electrochimic și reciclat în proces. Tabelul 1.6. furnizează exemple reprezentative de procese mediate în care se reciclează oxidantul direct în decursul procesului global de electrod, mediatorul interacționând "chimic" cu poluantul.

Folosirea cuplurilor redox în soluție implică în câteva cazuri necesare necesitatea unei trepte de separare soluție-soluție care poate fi nedorită. O abordare alternativă constă din folosirea de catalizatori anorganici (BaO₂, MnO, CuO, NiO) capabili de a fi suspendați în soluție și de a fi oxidați la stări de valență care la rândul lor oxidează poluanții nedoriti [210,211]. Această abordare cere o treaptă de separare simplă. Pentru a îndepărta necesitatea separării, cuplul redox (e.g. SnO₂, CrO₃, Sb₂O₃) pot fi immobilizate pe o suprafață de electrod [164,212,213]. Multe procese de transfer de O anodic (ca cele incluse în degradarea oxidativă de reziduuri chimice) decurg cu o supratensiune considerabilă în regiunea potențialului pentru descărcarea anodică a H₂O care duce la producerea de oxigen gaz. O strategie de acest tip a fost dezvoltată pentru modificarea electrozilor de metal (e.g. PbO₂ dopat cu Bi(V)) și pentru maximizarea vitezei transferului de O fără degajare excesivă de oxigen [204,214].

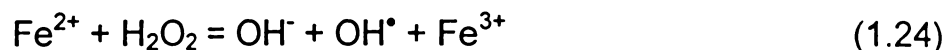
1.6.4. Procese ireversibile

Exemplele discutate mai sus sunt catalitice prin aceea că reactivii redox (reversibili) sunt refolosiți de câteva ori. Totuși, electroliza indirectă poate fi de asemenea folosită în situații ireversibile electrochimic care includ generarea de specii oxidante active cum sunt clorul, hipocloritul, peroxidul și ozonul. Producerea și folosirea acestor specii pentru dezinfecție electrochimică a apei se constituie ca o problemă distinctă.

- Producerea electrochimică de intermediari de viață scurtă. Intermediarii de viață scurtă care au fost raportați a fi prezenți în distrugerea electrochimică a poluanților includ e_{solV} , OH[•], O₂⁻ și HO₂[•] [164,215]. Producerea de intermediari poate

fi crucială la mecanismul inclus într-o reacție dată ca o cale în care by-produșii pot fi eliminați [164].

Oxidarea electrochimică a fenolului la CO₂ pentru tratarea apelor reziduale cu anodi de SnO₂ include producerea de radicali OH[•] puternic oxidanți [169]. Acești radicali sunt cunoscuți a fi produși și la reducerea peroxidului de hidrogen cu ion feros (reactiv-reacție Fenton):



și pot de asemenea să fie produși electrolitic, într-o formă indirectă, reducând oxigen (care produce H₂O₂) și reducând simultan Fe³⁺ produs în reacția deja descrisă [RJ.70]. Acești radicali sunt de asemenea folosiți pentru oxidarea altor derivați de benzen substituiți [216,217], formaldehidă [218] și pentru oxidarea electrochimică a CN⁻ la CNO⁻ în soluție alcalină [5,6]. Metodele fotoelectrochimice pentru generarea radicalilor OH⁻ sunt discutate în [152,218].

- Incinerarea electrochimică a reziduurilor. Biomasa reziduală a fost electrolizată indirect în electroliți de acid sulfuric și urină, cu randament de reducere a concentrației de carbon organic de până la 95% fără producerea CO, NO, NO₂, CH₄ sau NH₃. Mecanismul în electrolitul de urină include oxidarea materiei organice prin generare anodică de ClO⁻ din Cl⁻ conținut în urină [5,6].

- Manipulare și condiționare de pH. Producerea de H⁺ la un anod în timpul electrolizei apei poate fi folosită pentru a acidula anolitul. Controlul strict al acidității este cerut pentru a evita denaturarea proteinelor [6,219] și pentru neutralizarea efluenților de apă alcalini. La fel, producerea de OH⁻ la catod a fost folosită, de exemplu, pentru a precipita hidroxizii de metal cum s-a menționat mai sus, cât și pentru a deplasa echilibrul spre formarea ionilor CO₃²⁻ în ape dure în scopul favorizării coalescenței și precipitării cristalelor de CaCO₃.

- Electroflotația – electrocoagularea. Gazele (de ex. O₂, H₂) produse în timpul electrolizei soluției apoase pot fi folosite pentru a atașa poluanții (de exemplu grăsimi și uleiuri) la bulele de gaz și de a le purta/scoate la partea de sus a soluției unde acestea pot fi mai ușor colectate și îndepărtate [6,222,223].

Electrogenerea pulsatorie a bulelor pentru electroflotație dă bule de dimensiuni optime care sunt independente de condițiile soluției. Dacă hidrogenul gaz este produs la catod și Fe sau Al sunt folosiți ca anodi, ionii Feⁿ⁺ sau Al³⁺ rezultați din oxidarea anodului pot reacționa cu ionii OH⁻ produși la catod și rezultă hidroxizi insolubili care vor precipita poluanții adsorbându-i (de exemplu Cr (VI) și scoțându-i afară din soluție și astfel vor contribui la coagulare [220]. A fost raportat că nămolul solid astfel produs este mai compact decât cel obținut prin metode chimice [5,6,9,221]. În plus, prezența ionilor Fe²⁺, de exemplu în emulsiile ulei/apă favorizează coalescența-flocularea particulelor coloidale datorită neutralizării sarcinii negative responsabile pentru repulsia între particule coloidale; acest efect ușurează ruperea emulsiei. Câmpul electric de asemenea facilitează mișcarea particulelor coloidale încărcate în soluție măbind probabilitatea coliziunilor. Au fost raportate randamente de până la 99% de îndepărtare a materiei suspendate, 99% reducere a necesarului (consumului) chimic de oxigen (chemical oxygen demand – COD, consum chimic de oxigen CCO), 100% îndepărtarea de PO₄³⁻ și 100% decolorare, folosind electrocoagularea și electroflotația pentru a trata ape reziduale din procese industriale diferite. Pentru a micșora costurile, pot fi folosite șpan/deșeuri de fier ca

anod. Electrocoagularea a fost de asemenea folosită la atingerea îndepărtării, complete în esență (98-100%), a coloranților [5,6,222,224,225].

1.7. ALTE DIRECȚII

Tehnologiile pe bază de membrană au obținut succese comerciale în ultimii ani, în special în separarea amestecurilor de gaze și lichide și purificarea amestecurilor chimice și biologice [226,227].

Perspective mari apar la combinarea membranologiei cu electrochimia.

Un proces electrochimic major, de separare pe bază membranară, în folosință comercială în prezent este electrodializa. Electrodializa include separarea și concentrarea electroliților pe baza electromigrării prin membrane schimbătoare de ioni. Alternarea membranelor schimbătoare de anioni și cationi permite ionilor să treacă prin unele și să fie blocați prin altele. Soluțiile din compartimentele alternate se colectează. Membranele de acetat de celuloză sunt din cele mai obișnuit folosite pe lângă cele de tip Nafion – un polimer perfluorosulfonat, poliacrilonitril și polisulfură. Electrodializa este cel mai bine cunoscută pentru folosirea sa la desalinizarea apelor sărate (rezultă apă potabilă și sare de bucătărie, NaCl).

Electrodializa este de asemenea deosebit de utilă pentru: (1) îndepărtarea substanțelor ionizate din o soluție și concentrarea lor în alta, (2) îndepărtarea electroliților din neelectroliți (de exemplu efluenți din procese organice și reziduuri mixte).

Membranele de tip Nafion, Flemion și Daw au fost dezvoltate la origine pentru industria clor-alkalină. Dezvoltarea acestor membrane cu permitivitate mare, ion selective a revoluționat tehnologiile de procesare electrochimică. O aplicație majoră a membranelor de schimb ionic o constituie dedurizarea apei. Membranele tip Nafion și alte membrane sunt date ca exemple la îndepărtarea ionilor de metale (literatura de patente).

Sterilizarea electrochimică (dezinfecție), de exemplu clorare, respectiv generare electrochimică de reactivi de sterilizare in situ. Abordările care se bazează pe generarea speciilor active cum sunt clorul și ozonul au și câteva dezavantaje. Astfel, de exemplu, ele sunt destul de energo-intensive.

Generarea electrochimică a apei oxigenate, H_2O_2 , pare atractivă ca sterilizare in situ. În general, se menționează situații de sterilizare electrochimică la folosirea diferitelor tipuri de electrozi [15,228-232] cu efecte de electrosorbție și oxidare directă a componentelor microorganismelor bacteriale și nonbacteriale (ex. viruși).

Alte aplicații ale electrochimiei referitoare la mediu privesc metodele și dispozitivele de tip electrochimic folosite în detecția și monitorizarea poluanților [5,6,233].

Alte direcții asociate privesc introducerea de noi materiale de electrod și de electroliți pentru aplicații de mediu [234]. Dintre direcțiile asociate de acest tip enumerăm utilizările de:

- polimeri conductibili electronici (exemple: polipirol, polianilină, compozite [235-237]).
- electrozi pe bază de carbon noi (exemple: compozit aerogel de carbon, fibre de carbon combinate cu fibre de celuloză, compozite/spume de carbon, carbon vitros reticulat, filme de carbon dopat, electrozi ceramici de titan cu faze Magneli de suboxizi, de tip Ebonex, electrozii de diamant dopat [204,238-247]).

În categoria noilor electroliți menționăm ca exemplu utilizarea surfactanților împreună cu catalizatorii (ftalocianine metalate) la declorurări.

1.8. MATERIALE DE ELECTROD

Selecția electrozilor pentru oxidarea anodică directă a poluanților organici și anorganici trebuie să țină cont de compoziția și materialul de electrod, costul său, selectivitatea și compatibilitatea cu mediul. Deoarece multe substanțe organice și anorganice cer potențiale mari indicate pentru oxidarea lor (adesea mai mari decât cele pentru oxidarea apei), natura electrodului trebuie să fie astfel încât să nu se corodeze la aplicarea unor asemenea potențiale. Acest aspect poate fi prezis într-o anumită măsură în soluții apoase cu ajutorul diagramei Pourbaix corespunzătoare. Asemenea previziuni pot fi complicate totuși de prezența componentelor reactivi în soluție, alții decât poluanții (de ex. agenții complexanți, gaze distilate, săruri). În general, suprafețele de metale mobile oxidate (de ex. Pt, Ir, Ru) vor fi adecvate pentru oxidarea substanțelor organice deși costul lor pune restricții majore pentru folosirea lor extinsă. Pe de altă parte, substanțele mai ieftine ca nichelul și plumbul, oxidate, pot fi folosite în mediu apos. Electrozii tridimensionali sunt cunoscuți că oferă un raport mare de arie a suprafeței pe unitate de volum. În plus, trecerea soluției prin acești electrozi produce turbulențe locale; aceste efecte salutare ușurează procesele de transfer de masă. Anozii de arie mare a suprafeței disponibili comercial includ grafit, carbon vitros reticulat, titan, oțel inoxidabil, nichel și Ebonex [204]. Trebuie luate măsuri de selecție adecvată, deoarece multi electrozi (de ex. nichel și oțel inoxidabil) sunt utili numai în domeniu limitat de potențial și pH [5,6].

Alt criteriu în alegerea materialelor de electrod îl constituie influența reacției catodice asupra eficienței globale. De exemplu, în timpul oxidării fenolului este produsă benzochinonă ca un intermediar care poate fi redus la catod producând hidrochinona care poate fi la rândul său reoxidată la anod, micșorând astfel eficiența procesului de interes și cerând un separator între anod și catod. Pe de altă parte, suprapotențialul ridicat folosit la anodul de SnO₂ are ca rezultat esențial oxidări ireversibile ale căror produși nu pot fi reduși normal la catod; ca urmare sunt de așteptat randamente mai mari.

Materialele carbonoase (carbon felt – pâslă de carbon, glassy carbon – carbon vitros) sunt cunoscute a avea suprafața cu grupe funcționale oxigenate superficiale care facilitează schimbul de electroni cu substanțe organice și sunt protejate dintr-un punct de vedere față de mediu. Totuși, metalele mobile și substraturile de Pb și Ti acoperite cu oxid sunt folosite mai frecvent pentru aceste aplicații datorită în parte rezistenței acestora mai mari la condițiile severe și suprapotențiale mari pentru degajarea O₂ ale materialelor acoperite cu oxid. O tratare interesantă include modificarea electrozilor de metal cu lianți organici pentru a ușura efectul deja discutat.

Potențialul la electrodul auxiliar este de asemenea un factor cheie în realizarea randamentelor de curent ridicate. Din nefericire, reacțiile decurg normal într-o manieră mai neselectivă și mult din energia sursei de putere este pierdută la reacții secundare și generare de căldură. O tratare care diminuează aceasta problemă constă din folosirea materialelor electrocatalitice pe suprafața electrodului auxiliar. Această abordare a fost raportat că asigură o selectivitate mare [248]. Ca urmare, aplicarea unui curent alternativ favorizează reacțiile electrochimice la potențialele electrochimice medii date de echilibrul între grupele de suprafață și soluția electrolitică. În plus, decurge un efect de autocurățire datorită inversării

periodice a curentului, care schimbă natura substanțelor produse la fiecare electrod, prevenind astfel depozite și alte efecte cumulative dorite [248].

În selectarea catozilor se ține seama că degajarea H_2 este uzual reacția secundară în soluții apoase și în acest context materialul de electrod trebuie să aibă un suprapotențial mare pentru această reacție. O alternativă o pot constitui electrozii pe bază de carbon (grafit, carbon felt). Electrozii de carbon prezintă însă câteva dezavantaje prin aceea că pot să se supună unei deteriorări din următoarele motive:

- a) atacul prin specii radicalice fie din electrolit, fie din solvent, cum este peroxidul format în timpul reducerii catodice a dioxidului sau
- b) în cazul grafitului, deteriorarea datorată intercalării ionilor sau moleculelor din soluție care migrează între planurile bazale creind fracturi.

Catozii de carbon tridimensionali sunt făcuți din carbon amorf grafitizat parțial (cel puțin 5% din carbon este grafitic) și pâsle de grafit s-au verificat a fi imuni față de aceste dificultăți. Grafitizarea asigură o îmbunătățire a reactivității suficiente, pe când structurile amorfe furnizează legături între planuri. Alte materiale catodice includ (metalic, aliat sau compozite) Pt platinizată, Pb, Hg, hidruri metalice ș.a.

Reducerile cu compuși de titan de valență joasă (de ex. +3) sunt binecunoscute în chimia organică. Totuși, reactivi ca $TiCl_3$ nu sunt ușor de manipulați. Catozii de titan sau dioxid de titan au fost sugerați [249] ca o alternativă la acești reactivi și aplicați pentru reducerea unor compuși ca nitrobenzenul. Ideea este de a utiliza procesele redox $Ti(IV/III)$ și $Ti(III/II)$ în straturi imobilizate pentru cataliză redox eterogenă a reacțiilor de reducere țintite.

Pentru selectarea materialelor anodice se procedează diferențiat când este vorba de oxidarea unor poluanți organici, fie ea directă sau indirectă, când se cer anodi stabili, față de situațiile care cer electrozi solubili la polarizarea lor anodică, cum este cazul aluminiului, fierului și magneziului folosite ca materiale anodice în electrocoagulare. În asemenea situații pe lângă anozii de grafit s-au experimentat anodi de titan activat cu pelicule care prezintă supratensiune mare pentru oxigen (PbO_2 , SnO_2) și care favorizează formarea O_3 și a speciilor radicalice active, anodi de tip DSA (dimensionally stable anodes - anodi cu dimensiuni stabile) din categoria celor folosiți în industria clorosodică (pentru generarea electrochimică de "clor activ"). În ultimul timp se anunță propuneri pentru introducerea anozilor de tip BDD (boron doped diamond - diamant dopat cu bor) [173,247,250,251,252].

Pentru extragerea de metale din soluții diluate materialele de electrod catodice corespund fie metalelor adecvate (de exemplu depunere de cupru pe cupru), fie metalelor de pe care se pot desprinde depozitele (de exemplu oțel inoxidabil sau titan), fie materiale pe bază de carbon, de pe care metalul depus se poate stripa sau se poate recupera după arderea catodului încărcat cu materialul recuperat.

Din această sumară trecere în revistă, se desprinde clar multitudinea de direcții și posibilități aplicative oferite de metodele electrochimice inserate judicios în tehnologii de epurare a apelor reziduale. În multe cazuri ele au o economicitate superioară altor procedee. Totodată se disting prin posibilități de automatizare și conducere ușoară a unor procese utile și caracter intensiv al acestora. În anumite situații calea electrochimică devine singura alternativă posibilă de distrugere a poluanților sau de inducere a biodegradabilității poluanților refractari. În multe cazuri procedeul electrochimic poate fi o treaptă necesară în tehnologia de tratare a apelor reziduale. În cazul recuperării metalelor, varianta electrochimică devine una din alternativele cele mai directe și competitive.

Ținând seama că pe plan mondial compararea unor procedee chimice și electrochimice se evaluează din echivalarea în energie a tuturor costurilor, inclusiv a reactivilor, deseori procedeele electrochimice în ciuda consumului explicit de energie, pot fi mai ieftine decât procedeele clasice cu utilizare de reactivi [29].

CONTRIBUȚII ORIGINALE

2. TRATAREA APELOR REZIDUALE PRIN METODE FIZICO-CHIMICE NECONVENȚIONALE: APLICAȚII ALE METODELOR ELECTROCHIMICE DE TRATARE ȘI EPURARE A APELOR REZIDUALE

2.1. INTRODUCERE

Preocupările pentru epurarea apelor reziduale prin metode electrochimice în România au o vechime de circa 25 de ani. În acest sens se pot menționa lucrările lui N. Totir și colab. privind oxidarea anodică a triazinelor [253,254], respectiv preocupările de la Institutul ICPGA surprinse și în publicația editată în 1980 [32].

Începând cu anul 1980, la Institutul ICPEAR, Filiala Timișoara, V. Coheci și C. Radovan împreună cu câteva serii de colaboratori inițiază cercetări sistematice privind aplicații ale oxidării electrochimice, elaborarea materialelor de electrozi, electrocatalizat mediată, respectiv aplicații ale electrocoagulării și electroflotației la epurarea apelor reziduale [52,255-263]. Din anul 1992 se structurează în același context al Filialei ICPEAR, devenită apoi Filiala Institutului Național de Ecologie Industrială ECOIND, în asociere cu Universitățile Politehnica și de Vest din Timișoara, un nou grup de cercetare constituit din C. Radovan, I. Vlaicu și G. Ciorba, a cărui activitate se continuă până în prezent. Această activitate a fost materializată în protocoale de cercetare, comunicări științifice și publicații [82,207,220,264-289] inclusiv în activitatea sistematică desfășurată la manifestările Societății Internaționale de Electrochimie, începând cu anul 1997; 48th-52nd Meeting of ISE; [277,282,291-298]. Nu putem ignora atenția acordată domeniului Electrochimiei de Mediu, cât și cercetărilor din domeniu desfășurate la Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie asociată și cu o activitate de masterat în domeniu.

În prezenta teză ne-am propus să prezentăm o succesiune de aspecte privind:

I. Studiul proceselor globale de electrod privind metode electrochimice de tratare a apelor reziduale prin generare de coagulant și generare de reactiv redox concomitent cu interacțiuni de precipitare-coagulare. Evaluarea unui criteriu general de prestimare a dizolvării active și a tensiunilor electrice de lucru aplicabile optimizate. Aceste aspecte se referă la:

- a) Elaborarea unor modele generale privind dizolvarea supraactivă sau comportarea în condiții de curent zero și potențial mixt a unei categorii uzuale de materiale utilizabile ca anodi solubili cum sunt aluminiul și aliajele sale, fierul din oțel carbon și respectiv fierul pur luat ca referință.
- b) Contribuții privind studiul comportării unor electrozi micști în regim de curent zero (electrod mixt, procese asociate, evoluția potențialului la circuit deschis) și în condiții de polarizare controlată. Asemenea electrozi s-au considerat că pot fi implicați direct sau prezumtiv în procedee de reducere și generare de reactiv, etape care preced generarea de coagulant, coprecipitarea și separarea. În acest scop s-au testat materiale ca: Fe aliat (oțel carbon), Fe pur, Al și Cu.
- c) Contribuții privind studiul proceselor globale pe electrozi polarizați de tip "solubil", Fe aliat, Fe, Al, Cu, materiale utilizabile în special ca anodi (dar și catodi), cât și de tip "insolubil", grafit și oțel inoxidabil (V2A), materiale utilizabile în special ca și catodi (dar și anodi).

II. Contribuții privind experimentele de aplicare a metodelor de epurare electrochimică pe ape reziduale model, "sintetice" și ape reziduale reale, cu referire la:

- a) Aplicații ale generării de reactiv redox concomitent cu interacțiuni de precipitare-coagulare-flotație, în celule de electroflotocoagulare (electrocoagulare + electroflotație) sau electrocoagulare cu particularizare la reducerea cromului (VI) cu Fe (II) și separarea unui coprecipitat de $\text{Cr(OH)}_3 + \text{Fe(OH)}_3$. În prealabil s-a studiat și reducerea Cr(VI) cu Fe(III), reactiv, respectiv reducerea cu pulbere de fier, generare de Fe(II) și coprecipitare. Experimentele de epurare prin electrocoagulare și electroflotocoagulare s-au condus pe ape reziduale simulate și s-au verificat apoi pe ape reziduale reale.
- b) Experimente privind epurarea unor ape reziduale simulate cu conținut de coloranți și tensioactivi prin electrocoagulare în celule cu anodi de aluminiu și respectiv de fier (oțel carbon), prevăzute cu electrozi orizontali, respectiv verticali. S-au abordat astfel situațiile de electroflotocoagulare (electrozi orizontali) și electrocoagulare cu electroflotație parțială și decantare (electrozi verticali).
- c) Experimente privind epurarea unor ape reziduale reale din industria textilă (de la o fabrică de ciorapi, respectiv fabrică de pălării), când s-a comparat aplicarea electroflotocoagulării și coagulării chimice.
- d) Experimente privind epurarea unor ape reziduale cu conținut de zinc prin:
a) precipitare; b) precipitare + electroflotație în celulă cu anod insolubil de grafit. Concomitent s-a urmărit un criteriu care să optimizeze evaluarea înălțimii coloanei de apă reziduală flotată în corelație cu eficiența de separare a precipitatului flotat.
- e) Evaluarea experimentală a posibilității reducerii concentrației de sulfocianură din ape reziduale simulate prin oxidare anodică în prezență de clorură, în celula cu anodi insolubili de grafit și PbO_2/Ti .
- f) Experimente privind separarea cuprului din soluții diluate prin electrodepunere pe catod vibrat, placă plană verticală și sită verticală și pat de cărbune vertical vibrat.
- g) Experimente privind evaluarea posibilităților de aplicare a electrocoagulării în cazuri dificile (de exemplu: pentru separarea fenolului) și în alte cazuri particulare.

2.2. MOD DE LUCRU

(electrozi, electrozi de lucru, contraelectrozi, electrod de referință, celule, reactivi, electroliți – ape reziduale reale și simulate, aparatură tehnici, condiții de lucru, metode de tratare – epurare)

Pentru măsurătorile electrochimice privind urmărirea și analiza proceselor de electrod s-au abordat următoarele categorii de electrozi de lucru:

- a) **Aluminiu**, un produs ALRO, România, de compoziție (% greutate): Al 99,3; Cu 0,05; Mn 0,05; Fe 0,08; Mg 0,036; Si 0,49, sub formă de fir cilindric cu diametrul de 2,8 mm, montat vertical într-un holder metalic, cu o suprafață de lucru cu aria 1 cm^2 , delimitată prin manșoane de cauciuc siliconic.
- b) **Fier**, un produs SIDEROM, România, sub formă de oțel carbon de compoziție (% greutate): Fe: 99,218; C 0,09; Mn 0,49; Si 0,17; P 0,022; Cr și V 0.

Electrodul de lucru s-a prezentat sub formă de fir cilindric vertical cu diametrul de 3 mm, pe care s-a delimitat o suprafață de lucru cu aria de 1 cm².

- c) **Fier**, sub forma eşantioanelor de puritate ridicată, produs Johnson Mathey, fir cu diametrul de 2 mm, dispus vertical pe care s-a delimitat o suprafață de lucru cu aria de 1 cm².
- d) **Cupru**, de puritate electrolitică, produs în România, fir cilindric cu diametrul 3,5 mm, dispus vertical, cu o arie a suprafeței de lucru de 1 cm².
- e) **Grafit**, în variantele pirografit (tip A), produs DDR și grafit tehnologic (tip B), prelucrat sub formă cilindrică, cu diametrul de circa 3 mm și aria suprafeței de lucru delimitată la 1 cm².

Tot în măsurătorile privind urmărirea proceselor de electrod s-au utilizat ca și contraelectrozi de suprafață mare (dependent de procedeul urmărit, electrolit) următoarele materiale sub formă de plăci plane sau cilindrice:

- a) aluminiu;
- b) oțel (inoxidabil);
- c) grafit.

Măsurătorile de potențial s-au efectuat la condiții în care s-a utilizat ca electrod de referință un electrod saturat de calomel (ESC- SCE* –saturated calomel electrode).

Înainte măsurătorilor electrochimice, electrozii de lucru au fost curățiți cu hârtie abrazivă (două grade de granulație), hârtie de filtru, degresați cu acetona și spălați minuțios cu apă deionizată.

Celula de lucru pentru măsurători de tip voltametric, amperometric și potențimetric nu a avut delimitate compartimentele anodic și catodic. S-au utilizat volume de soluție de 150 ml, care s-au schimbat între determinări. Temperatura de lucru a fost de 22±1°C. S-a lucrat cu electrozi statici, soluții neagitate sau agitate magnetic, după caz. Soluțiile nu s-au dezaerat. Alte condiții de lucru privind electroliții de fond, pH-ul de lucru cât și condițiile privind istoria electrodului sunt specificate la particularizările prezentate în capitolele următoare.

În experimentările de epurare s-au folosit următoarele categorii de electrozi (privind celule de electroflotocoagulare și oxidare):

- a) **aluminiu** – plăci orizontale sau verticale, cu suprafețele de lucru menționate în prezentarea datelor experimentale. După caz aluminiul s-a folosit ca anod, respectiv anod și catod (cazuri particulare) în celule de electroflotocoagulare (EFC) și electrocoagulare (EC);
- b) **fier ca oțel carbon** – plăci orizontale sau verticale, cu suprafețele de lucru menționate în prezentarea datelor experimentale, utilizate ca anodi (excepțional și catodi) în celule EFC și EC;
- c) **oțel inoxidabil** – fire orizontale – montate ca grătar, cu suprafețele de lucru menționate în experimentele particularizate în continuare, sau, după caz, plăci verticale. Electrozii din acest material s-au folosit ca și catodi;
- d) **grafit** – placă utilizată ca anod (detalii suplimentare sunt menționate la prezentarea experimentărilor);
- e) **plăci și site de oțel inoxidabil** dispuse vertical și utilizate ca și catodi, statici și vibrați vertical cu o amplitudine 2 mm, la o frecvență de 50 Hz. În

* Deoarece o bună parte din lucrări au fost comunicate sau publicate în engleză s-a păstrat pe figuri notația SCE.

experimentele de electroseparare și electroextragerea cuprului din soluții diluate prin depunere catodică s-a utilizat un vibrator electromagnetic de 40 W, Jena, DDR;

- f) **pat de grafit**, constituit din granule cu dimensiuni caracteristice medii de 3 mm, dispus într-un sac paralelipipedic (ramă de plexiglas, pereți activi delimitați prin sită de PVC, de tip "armat", grosime de pat de 2 cm, colectorul de curent fiind o sită de oțel inoxidabil dispusă vertical). Vibrarea s-a aplicat pe direcție verticală cu amplitudine de 2 mm și frecvență de 50 Hz.
- g) **dioxid de plumb pe titan (PbO₂/Ti)** folosit în experimente de epurare prin oxidare, sub formă de plăci verticale plan-paralele.

Reactivii au fost: Na₂SO₄ p.a., NaCl p.a., H₂SO₄ și NaOH p.a. (Rompar și Merck), K₂Cr₂O₇ p.a. (Rompar), CrO₃ (Merck), coloranți (produși tehnici), tensioactivi (produși tehnici), CuSO₄ hidratat, p.a. (Rompar), Fe pulbere p.a. (Merck) și respectiv ape reziduale reale (cu conținut de Cr (VI) de la spălări – ateliere galvanice, ape din industria textilă ș.a.).

În măsurătorile de tip "studiul proceselor de electrod", electroliții de fond au fost constituiți predominant ca soluții de Na₂SO₄, cu sau fără adaus de NaCl (clorura a fost introdusă de obicei ca activator anodic).

Unele detalii constructive suplimentare se dau mai jos la prezentarea celulelor sau la aplicarea metodelor de epurare ca atare.

APARATURĂ. TEHNICI DE INVESTIGARE ȘI METODE ANALITICE

În experimentele cu caracter fundamental s-a utilizat un sistem AUTOLAB – Eco Chemie, Olanda, Potentiostat – Galvanostat PGStat 20, controlat de un PC Dell. Schematizarea dispozitivului experimental este dată în figura 2.1. Procesele de electrod globale (anodic, catodic, electrod mixt la circuit deschis) s-au studiat prin utilizarea următoarelor tehnici, incluse în software-urile GPES 4.4, 4.6 și 4.8, ca voltametrie liniară și ciclică:

- **Linear Sweep Voltammetry (Staircase), Current Integration și Normal;**
- **Cyclic Voltammetry (Staircase), Current Integration și Cyclic Voltammetry (linear scan), Normal, în varianta Potentiostatic;**
- **Linear Sweep Voltammetry și Cyclic Voltammetry în varianta Galvanostatic.**

respectiv cronometode:

- **Chronomethods (interval time > 1s), în variantele:**
 - o **Amperometry** - cronoamperometrie,
 - o **Potentiometry** – cronopotentiometrie (**zero current**), OCP (**open circuit potential**),
 - o **Potentiometry** – cronopotentiometrie (**galvanostatic**).

Alte detalii privind condiționarea electrochimică a electrodului de lucru și domeniile de potențial sau curent baleiate, respectiv vitezele de scanare se vor prezenta în capitolele următoare pentru situațiile concrete studiate.

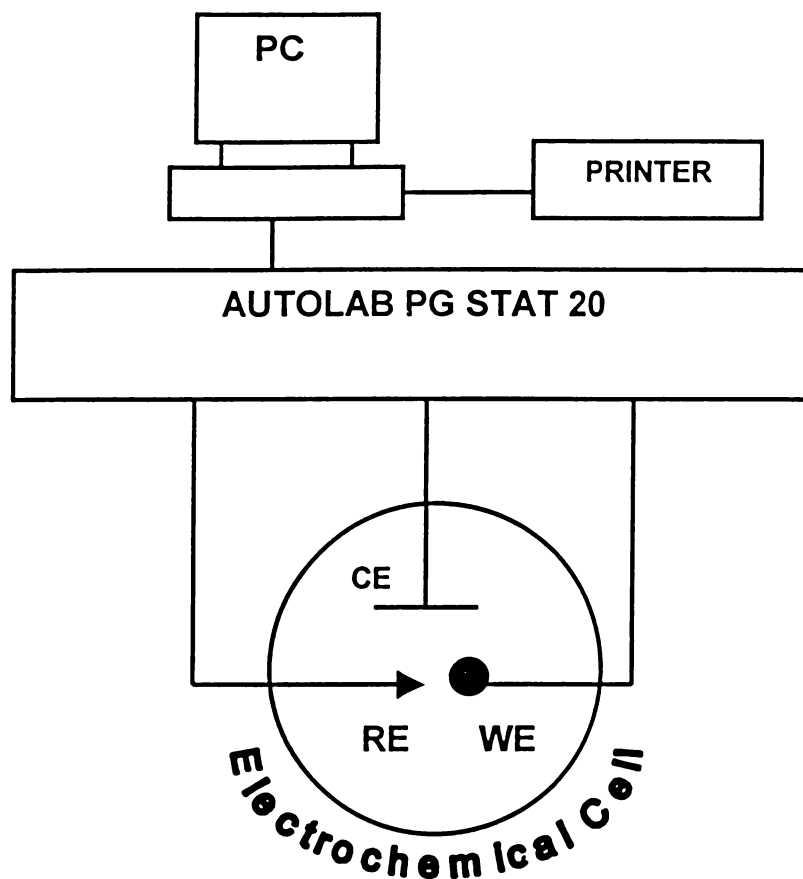


Figura 2.1. Reprezentarea schematizată a dispozitivului experimental folosit în măsurătorile voltametrice, cronopotențiometrice și cronoamperimetrice:
 WE (working electrode): electrod de lucru;
 CE (counter electrode): electrod auxiliar, contraelectrod;
 RE (reference electrode): electrod de referință;
 SCE (Saturated Calomel Electrode) – ESC, electrod saturat de calomel.

Celulele utilizate în experimentele de epurare prin electrocoagulare și electrocoagulare-electroflotație (electroflotocoagulare) au corespuns tipurilor A, B și C, schematizate în figurile 2.2. – 2.4. împreună cu schema montajului electric și lucrului în condiții galvanostatice.

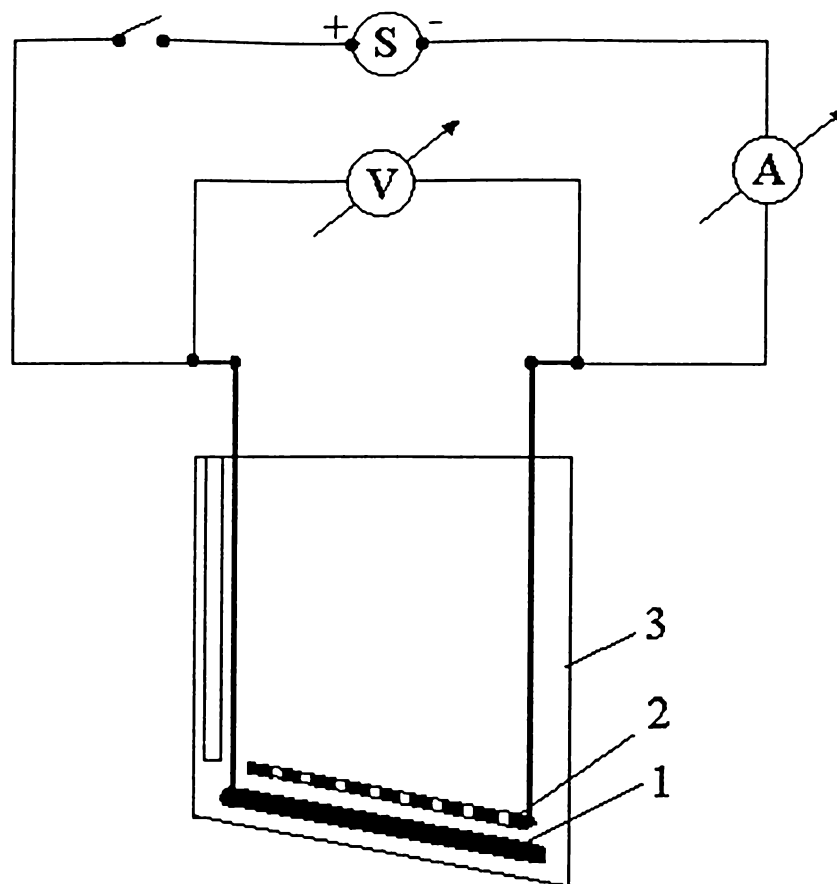


Figura 2.2. Reprezentarea schematică a celulei de electroflotocoagulare-electroflotație, respectiv electroflotocoagulare, **CELULĂ EFC**, tip A, și a montajului electric galvanostatic.

1 – anod, aria suprafeței 60 cm²; plăci de aluminiu sau de oțel carbon (fier);

2 – catod, grătar din fire de oțel cu ϕ 3 mm, în particular și fire de aluminiu cu ϕ 2,8 mm;

Separator – ramă de plexiglas;

3 – corpul celulei din plexiglas.

Raport arii suprafețe anod/catod $S_A/S_C = 1; 1,1 \div 1,2$.

Distanța anod – catod, 5 mm.

Pentru șarje de 700 mL raportul aria suprafeței anodului/volumul util al celulei = 8,6 m²/m³; S – sursă de curent continuu; A – ampermetru; V – voltmetru.

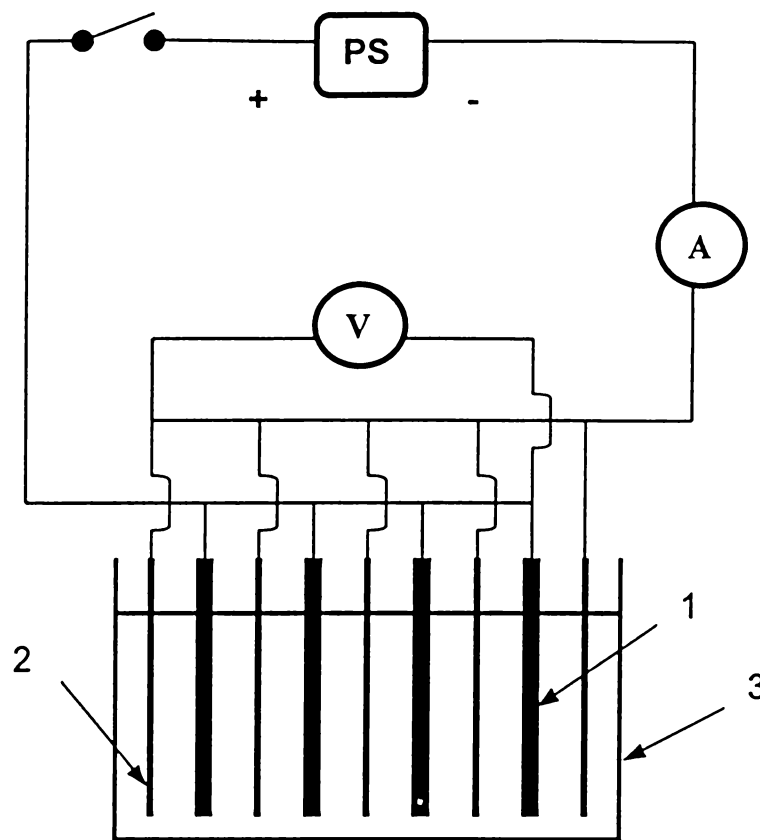


Figura 2.3. Reprezentarea schematică a celulei de electrocoagulare, CELULĂ EC, tip B, cu electrozi verticali sistem monopolar și a montajului electric galvanostatic.

1 – anodi, plăci verticale dreptunghiulare din aluminiu sau oțel carbon (fier);

2 – catodi, plăci verticale din aluminiu, oțel carbon sau oțel inoxidabil;

3 – corpul celulei;

PS – sursă de curent continuu (power source, sursă de putere);

A – ampermetru;

V – voltmetru;

$S_A = S_C = 300 \text{ cm}^2$; distanța anod – catod 5 mm.

Pentru șarje de 300 mL raportul aria suprafeței electrodului/volumul util al celulei = $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

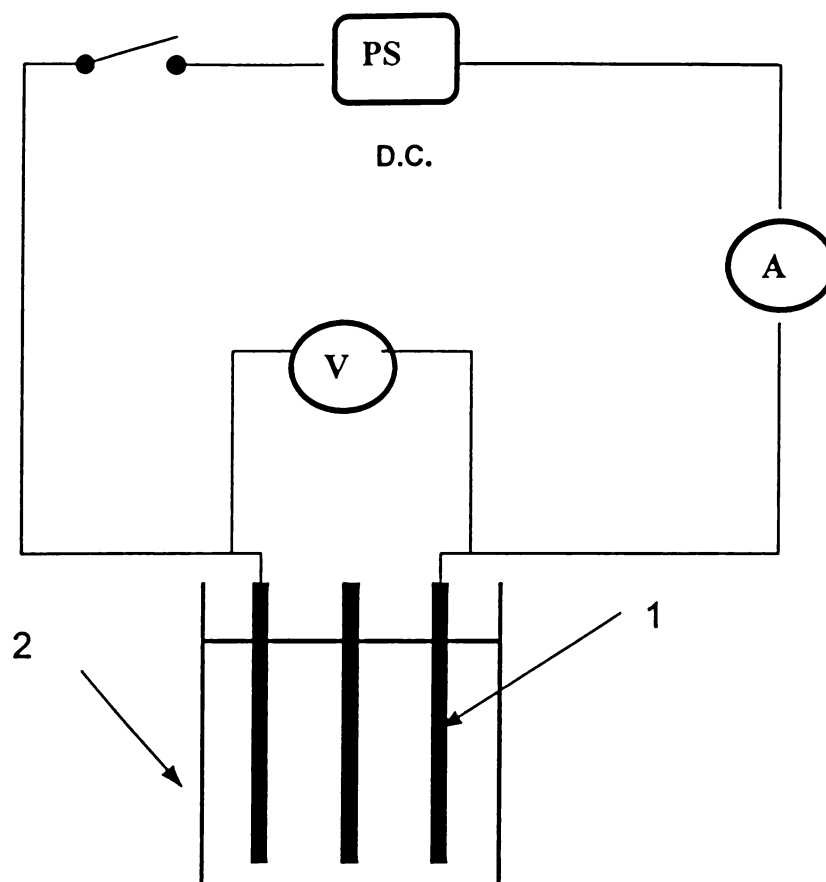


Figura 2.4. Reprezentarea schematică a celulei de electrocoagulare, **CELULE EC, tip C**, cu electrozi verticali sistem bipolar și a montajului electric (polaritatea s-a alternat periodic – la intervale de 2,5 – 5 min).

PS – sursă de curent continuu;

1 – electrozi de aluminiu sau oțel carbon (fier) plăci, în variantele de dispunere: a) Al/Al/Al; b) Fe/Fe/Fe; c) Fe/Al/Fe;

$S = 0,315 \text{ cm}^2$; distanța între electrozi = 6 mm; Densitatea de curent 25 – 200 A/m^2 . Volumul de sarjă 80 mL

(Particularizată în experimentări de separare prin electrocoagulare și adsorbție a fenolului, v.m.d – experimentări de epurare).

În experimentele de epurare prin oxidare și electroreducere – electrodepunere s-au folosit de asemenea celule cu electrozi plan-paraleli, sistem monopolar și anodi insolubili în regim de lucru galvanostatic (neredate în figuri, principial similare cu sistemul schematizat în Figura 2.3.).

Tehnicile folosite în experimentele de epurare se referă la:

- electroflotocoagulare, ca electrocoagulare asociată cu electroflotația simultană (celulă tip A cu anod solubil);
- electrocoagulare, ca dominantă a generării electrochimice de coagulant și coagulare (celule tip B și C), în asociere cu flotația parțială și decantarea ulterioară;
- electroflotație (celulă tip A cu anod insolubil);
- electroreducere indirectă și directă și electrodepunere (celule tip A, respectiv sistem monopolar, și tip B, adaptat pentru electrodepunere);

- electrooxidare (anodică) directă și indirectă (cu clor activ generat electrochimic), (celule tip monopolar cu electrozi verticali și anod insolubil).

Tehnicile analitice folosite:

Spectrofotometrie UV-VIS (Spectrofotometru JASCO V530, Japan, AAS (DDR), determinare de CCO – Cr și CCO – Mn (metode standardizate) și metode analitice clasice specifice (ex. titrări complexonometrice).

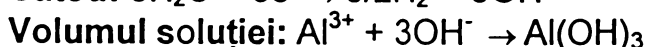
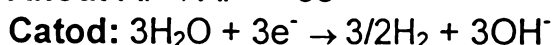
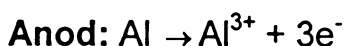
2.3. STUDIUL PROCESELOR GLOBALE DE ELECTROD (privind metodele electrochimice de tratare a apelor reziduale prin generare de coagulant și generare de reactiv redox concomitent cu interacțiuni de precipitare – coagulare).

2.3.1. Dizolvarea aluminiului (Comportarea particulară a electrodului de aluminiu în condițiile polarizării anodice și catodice. Dizolvarea anormală. Activatori și inhibitori. Modele privind dizolvarea supraactivă anormală).

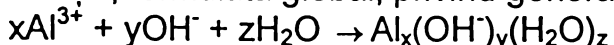
2.3.1.1. Introducere

În celulele de electrocoagulare – electroflotație, denumite simplificat celule de electroflotocoagulare (EFC) are loc dizolvarea unor electrozi solubili, în special anodi, sau după caz și catodi. În condiții selectate după criterii aplicative judicioase (dizolvare activă, raport optim de specii generate electrochimic/grad de încărcare a apei reziduale, domenii de pH și densități de curent, etc.), se pot realiza condiții de formare a unor hidroxoacuacomplecși cu arie specifică mare și proprietăți de adsorbție superioare coagulanților de tip similar generați prin utilizare de reactivi [33,222,298]. Aluminiul oferă avantajul că poate funcționa atât ca anod solubil și respectiv, în funcție de necesități, ca și catod. În mod convențional se consideră că ionii de aluminiu (Al^{3+}) se generează la anod și formarea speciilor hidrolizate decurge în volumul soluției, în asociere cu creșterea de pH datorată descărcării hidrogenului pe catod.

Reacțiile de electrod și din volumul soluției se pot schematiza simplificat astfel:



sau și reacția, formulată global, privind generarea formelor polimerice



Generarea concomitentă a bulelor de gaz (hidrogen) favorizează asocierea acțiunii coagulante (adsorbție și formare de punți polimerice) concomitent cu separarea parțială sau completă a precipitatelor coagulate, “încărcate” cu poluanții colectați din apa reziduală supusă tratării electrochimice și deci separarea poluanților.

Utilizarea rațională a metodei impune necesitatea esențială a cunoașterii particularităților comportării electrozilor în soluții având compoziții echivalente cu apele reziduale de tratat. Din acest punct de vedere, aluminiul ridică probleme deosebite, date fiind particularitățile distincte ale comportării sale electrochimice [175-277,284-287]. Raportat la potențialul său standard, aluminiul în mediu neutru - soluție

apoasă este pasivat în mod spontan. În funcție de circumstanțe, electrozii de aluminiu se pot dizolva totuși activ sau chiar supraactiv, concomitent cu o „pasivare de fond” asociată, aparent paradoxal, cu dizolvarea activă. Suplimentar, în funcție de compoziția soluției, în special de prezența speciilor anionice prezente și condițiile de polarizare, aluminiul poate rămâne sau devine pasiv pe intervale largi de potențial.

Deși s-au consacrat multe lucrări comportării electrochimice a aluminiului [277,287], elucidarea câtorva aspecte cheie ale particularităților sale rămâne în continuare deschisă pentru studiu și modelare teoretică.

Principalele aspecte privesc așa numitul „efect de diferență negativ” care, deși este caracteristic și altor metale, în circumstanțe speciale de polarizare, se manifestă deosebit de pregnant pentru aluminiu în cele mai variate condiții de dizolvare activă a acestuia [277].

Dizolvarea aluminiului decurge la polarizare anodică concomitent cu o descărcare și o degajare de hidrogen. Față de reperul corespunzător unui potențial de curent zero, la care adesea aluminiul poate fi complet pasiv, degajarea de hidrogen nu se atenuază la deplasarea spre potențiale mai pozitive (de exemplu de la E_1 la $E_2 > E_1$) ci dimpotrivă se manifestă sau se accentuează (adică, v_{H_2} la $E_2 > v_{H_2}$ la E_1) peste un anumit potențial critic, devenind apoi independentă practic de potențial. Pentru o asemenea comportare s-a folosit adesea termenul de „dizolvare chimică” respectiv denumirea de „efect de diferență negativ” (v_{H_2} , $E_2 > v_{H_2}$, E_1 pentru $E_2 > E_1$, respectiv $\Delta v_{H_2} = v_{H_2}$ la $E_1 - v_{H_2}$ la $E_2 < 0$). Un asemenea efect a fost semnalat de Thiel și Eckel încă din 1927 [299], reluând observații din secolul XIX privind abateri de la relația Faraday [300].

Odată activat, aluminiul se dizolvă, proces anodic, aparent „suprafaradaic”, la o polarizare anodică, concomitent cu o degajare de hidrogen (proces catodic). Totodată, la polarizare catodică descărcarea și degajarea de hidrogen este însoțită de o dizolvare activă paradoxală a aluminiului (proces anodic) și de fapt de o supradescărcare și degajare de hidrogen. Ambele aspecte reprezintă fațete ale aceleiași comportări anormale și ale așa numitului efect de diferență negativ. Pe de altă parte, în întreg domeniul de potențial, comportarea globală a electrodului de aluminiu care se dizolvă și starea suprafeței sale corespund prezenței concomitente a unor zone superficiale pasive și a unor filme/straturi pasive.

Pornind de la aceste premize, în cadrul unei prime serii de experimente s-a urmărit efectul compoziției anionice a unor soluții apoase (electrolit de fond sau apă reziduală model, de exemplu la adăugarea de surfactanți) și în special efectul anionilor anorganici uzuali, Cl^- și SO_4^{2-} , introduși ca clorură de sodiu și sulfat de sodiu, asupra dizolvării aluminiului. S-au avut în atenție ca și scop imediat: evaluarea aplicării electrozilor de aluminiu în celule de electroflotocoagulare (EFC) și electrocoagulare (EC), respectiv consecințele posibile ale dizolvării supraactive asupra eficienței electrocoagulării, consumului de material și de energie.

2.3.1.2. Condiții experimentale

Evaluarea comportării anodului de aluminiu și a dizolvării sale supraactive s-a efectuat pe baza unor experimente conduse direct într-o celulă de electroflotocoagulare (celulă EFC, tip A, Figura 2.2.). Anodul s-a prezentat sub formă de placă, dispusă orizontal cu o suprafață de $0,6 \text{ dm}^2$, iar catodul sub formă de grătar, fire de oțel inoxidabil cu diametrul de circa 3 mm. Raportul ariilor suprafețelor

anodică și catodică a fost de $S_A/S_C = 1,15$, iar distanța interelectrodică de 5 mm. În câteva situații particulare, când s-a urmărit și comportarea aluminiului polarizat catodic, s-a folosit și un grătar de aluminiu (fire cu diametrul de 2,8 mm) practic la același raport S_A/S_C .

Volumul util de soluție supus tratării discontinue (șarjă) în celula EFC a fost de 0,5 L. S-a lucrat în soluții quasineutre netamponate.

Dizolvarea electrodului de aluminiu s-a evaluat gravimetric și s-a exprimat convențional în termenii randamentului de curent. Electrozii au fost curățiți mecanic, tratați și activați chimic (NaOH soluție 10%, timp de 30 s, spălare cu apă deionizată și acid), spălați și uscați, respectiv cântăriți până la greutate constantă.

S-a urmărit efectul anionilor anorganici ca atare sau în asociere și cu prezența unor surfactanți (produși industriali LABS, liniar alchil benzensulfonat de sodiu, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$, ETS, eter sulfonat de sodiu, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_3\text{SO}_3\text{Na}$, AGS, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{OSO}_3\text{Na}$, ACII, $[(\text{CH}_2)_{16}-\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$ și NF, nonilfenol etoxilat, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$).

Temperatura de lucru: $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Experimentele de epurare care au însoțit studiul dizolvării au fost date în lucrările [275,277,281] și nu fac parte componentă majoră a prezentării focalizate asupra dizolvării anormale a aluminiului.

2.3.1.3. Rezultate și discuții. Modele [275,276]

a) Rezultate și discuții

În Tabelele 2.1 –2.4 se prezintă date referitoare la randamentele de curent ale dizolvării anodului de aluminiu în celulă EFC. Randamentele de curent (Tabelul 2.1), calculate convențional, în prezența Cl^- au valori mai mari decât 100% (raportat la relația Faraday) și reflectă o dizolvare aparentă “suprafaradaică”. În absența anionului Cl^- și prezența doar a anionului SO_4^{2-} (soluție de Na_2SO_4), tensiunile pe celulă sunt foarte mari, electrodul este pasivat, iar dizolvarea transpasivă decurge cu randament de curent sub 100%.

Tabelul 2.1. Influența concentrației anionilor Cl^- și SO_4^{2-} , introduși ca NaCl și Na_2SO_4 , asupra randamentului de curent la dizolvarea aluminiului (densitatea de curent anodică $i_A = 200 \text{ A/m}^2$; $Q = 0,6 \text{ Ah}$; 22°C) indicii „i” și „f” – inițial și final, Celulă EFC

Concentrația Cl^- ($n \cdot 10^{-3} \text{ M}$)	pH _i	pH _f	U _i (V)	U _f (V)	Randament de curent (%)
n = 4	7,1	9,2	9,5	9,5	107,5
8	7,1	9,2	6,3	6,3	113,1
12	7,2	9,2	4,4	4,4	120,1
17	7,2	9,2	3,6	3,6	123,0
21	7,2	9,3	3,3	3,3	126,1
25	7,2	9,3	2,9	2,9	135,2
$\frac{1}{2} \text{ SO}_4^{2-}$ ($n \cdot 10^{-3} \text{ M}$)					
17	7,2	9,7	29	14	93,0
21	7,2	9,7	37	21	67,6
15	7,2	9,7	38	20	55,0

Tabelul 2.2. Influența pH-ului inițial asupra randamentului de curent la dizolvarea aluminiului pentru concentrația anionilor Cl⁻ de 25·10⁻³ M (i_A = 200 A/m²; Q = 0,6 Ah; 22 °C), Celulă EFC

pH _i	pH _f	U _i (V)	U _f (V)	Randament de curent (%)
2,1	4,3	2,9	4,2	122,4
2,8	4,5	3,3	4,3	118,4
4,3	6,2	3,5	3,5	115,5
6,0	7,2	3,7	3,5	115,5
8,5	9,2	4,0	4,0	121,3
9,9	9,2	3,9	3,9	124,3
11,5	9,5	3,5	3,5	132,5

Tabelul 2.3. Influența raportului concentrațiilor SO₄²⁻/Cl⁻ asupra randamentului de curent la dizolvarea aluminiului (i_A = 200 A/m²; Q = 0,6 Ah; 22 °C), Celulă EFC

Conc. Cl ⁻ (10 ⁻³ M)	Conc. ½SO ₄ ²⁻ (10 ⁻³ M)	½SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	pH _i	pH _f	U _i (V)	U _f (V)	Randament de curent (%)
0	25	-	7,2	9,7	38,0	20,0	55,0
5	20	4,0	7,1	9,8	4,0	3,4	104,3
10	15	1,5	7,1	9,6	3,0	2,8	115,0
15	10	0,7	7,1	9,6	2,8	2,8	120,7
20	5	0,25	7,2	9,5	2,8	2,8	126,0
25	0	0	7,2	9,3	2,9	2,9	135,2

Tabelul 2.4. Randamente de curent anodice (RCA) și randamente de curent “sumă” (RCS) pentru dizolvarea anodică + catodică (randamentul de curent convențional al “dizolvării catodice” este RCC); RCS = RCA + RCC

I (A)	I _A (A/m ²)	Q (C)	U _i (V)	U _f (V)	pH _i	pH _f	RCA (%)	RCS (%)	RCC (%)
0,3	50	540	1,6	1,3	6,9	8,9	125,7	185,2	59,5
0,6	100	540	2,4	2,2	6,9	8,9	120,8	151,4	31,4
0,9	150	540	2,8	2,7	6,9	8,9	113,3	154,5	41,2
1,2	200	540	3,6	3,5	6,9	9,0	116,9	130,5	13,6

Din Tabelul 2.1. se observă că prezența anionului Cl⁻, chiar la concentrații mici, determină o dizolvare supraactivă a anodului de aluminiu, iar efectul se intensifică la creșterea concentrației. Tensiunea pe celulă se poate corela de asemenea cu concentrația clorurii, resimțită prin căderea ohmică în celulă și efectului activator al anionului Cl⁻. S-a regăsit astfel, aici sub forma randamentelor de curent supraunitare ($\eta_Q > 1$, $\eta_Q > 100\%$), efectul activator al anionului Cl⁻ semnalat frecvent în literatură [301,302].

Se observă totodată că pH-ul soluției crește în decursul generării de specii hidrolizate, aquahidroxocomplecșii de aluminiu simbolizați simplificat ca

$Al_x(OH)_y \cdot zH_2O$ prin reacția (2.4), rămâne totuși în limitele de 7 – 10 și deci nu se atinge un prag de alcalinizare care să modifice sensibil mecanismul dizolvării aluminiului și formarea însemnată a altor specii complexe, de exemplu, de tip aluminat.

În Tabelul 2.2. se surprinde efectul pH-ului inițial asupra randamentului de curent, cu păstrarea valorii supraunitare a acestuia. În Tabelul 2.3. se sugerează efectul pasivant parțial al prezenței anionului SO_4^{2-} în asociere cu anionul Cl^- (rândurile 2 și 3 din Tabel).

În Tabelul 2.4. se prezintă un randament echivalent de curent sumă (RCS, %) la folosirea catodului grătar de aluminiu și un randament de curent anodic (RCA, %). Diferența corespunde unui „randament de curent catodic” convențional (RCC, %) care redă dizolvarea anomală a catodului de aluminiu (electrodul grătar polarizat catodic). Acest randament denotă o dizolvare „anodică” a aluminiului polarizat catodic, care în celule cu destinație orientată poate furniza o dozare excedentară a coagulantului de aluminiu electrogenerat în condiții mai economice privind consumul specific de energie per unitate de masă de coagulant produs. Activarea „catodică” poate fi justificată ca fiind rezultatul unei alcalinizări locale și „dizolvării chimice” la descărcarea de hidrogen dată de polarizarea „catodică”. Aspectele constatate impun nuanțarea unor modele care se pot asocia apoi cu comportarea aluminiului la polarizare anodică (sau și catodică) sub forma contribuției la definirea unui background teoretic util.

Prezența unor surfactanți nu modifică sensibil situația randamentelor anodice excedentare (Tabelul 2.5) sugerând disponibilitățile dizolvării anormale ca proces util în generarea de coagulant și separarea poluanților prin electrocoagulare – electroflotație. Acest ultim aspect se certifică de fapt în exemplul dat în Tabelul 2.6. Consumurile specifice de energie mici pot fi corelate cu dizolvarea supraactivă anomală. Cantitatea utilă de coagulant poate fi suficientă chiar la Q mici, iar tensiunile pe celulă la o dizolvare activă sunt relativ mici, chiar la densități de curent și volumice mari și regim de lucru intensiv.

Tabelul 2.5. Influența concentrației anionului Cl^- și surfactanților asupra randamentelor de curent la dizolvarea aluminiului ($i_A = 200 A/m^2$; $Q = 0,6 Ah$; $22^\circ C$), Celulă EFC

Surfactant	Conc. surfactant (g/l)	Conc. Cl^- ($\cdot 10^3$)	U_m (V)	pH _i	pH _f	Randament de curent (%)
LABS	0,1	17	4,1	7,1	9,3	115,8
	0,2	17	4,1	7,1	9,3	113,9
	0,5	17	4,1	7,1	9,3	112,0
	0,7	17	4,1	7,1	9,3	114,3
	0,5	21	3,7	7,1	9,3	118,0
	0,5	25	3,6	7,1	9,3	118,5
AGS	0,5	17	3,7	7,2	9,2	112,3
	0,5	25	3,6	7,2	9,2	112,6
ACII	0,5	17	5,5	5,8	9,0	117,3
	0,5	25	5,4	5,8	9,0	118,9
NFnEt n = 4	0,5	17	4,5	6,8	9,1	116,5
	0,5	25	4,3	6,8	9,1	117,2

Tabelul 2.6. Exemplu privind evoluția procesului de separare prin electroflotocoagulare a LABS ($COD_{\text{inițial}} = 405 \text{ mg O}_2/\text{L}$; $i_A = 50 \text{ A/m}^2$; $pH_i = 7,1$; $\text{NaCl } 1 \text{ g/L}$)

Q (Ah)	U_m (V)	COD (mg O ₂ /L)	Eficiență COD (%)	pH _f	Consum specific de energie W_{sp} (kWh/m ³)
0,05	1,90	290	28	7,2	0,13
0,10	1,80	151	63	7,4	0,24
0,15	1,80	140	65	7,5	0,36
0,20	1,65	89	78	7,7	0,44
0,25	1,60	78	81	8,2	0,53
0,50	1,60	51	87	8,7	1,10

b) Modele propuse pentru interpretarea comportării aluminiului la polarizare anodică în soluții apoase quasineutre

După cum deja s-a semnalat, deși potențialul standard al aluminiului este foarte negativ (-1,69 V, vs. ESH) [303] și acesta trebuie să prezinte o instabilitate termodinamică mare, el se pasivează foarte ușor [304]. În soluții apoase quasineutre, în absența activatorilor și polarizării, aluminiul rămâne pasiv și acoperit superficial cu o peliculă de oxid hidratat format spontan. În circumstanțele adecvate (pH, anioni activatori, potențial de electrod și polarizare), aluminiul se poate depasiva parțial superficial și se dizolvă activ interacționând cu apa. Adesea această dizolvare, de exemplu la polarizare anodică, este asociată cu o degajare de hidrogen și corespunde unor randamente de curent mai mari de 100%, cum s-a prezentat și discutat în paragraful anterior [33,300].

Comportarea particulară de tip dizolvare anormală a generat preocupări intense pentru investigare și interpretare în această direcție [300,304], iar termenii consacrați de “efect de diferență negativ” și “dizolvare chimică” nu acoperă sau nu explică suficient dizolvarea activă “suprafaradaică”. Tangențial se poate menționa că o asemenea comportare anormală s-a întâlnit și în cazul altor metale, ca de exemplu Mg [306], respectiv fierul (acesta în mediu acid), ș.a. [300,307] și aspectul “anormal” este de obicei asociat cu randamente de curent anodice mai mari decât 100%.

Trăsătura cea mai relevantă se referă la faptul că degajarea hidrogenului, proces catodic, care decurge la polarizarea anodică a aluminiului se asociază cu dizolvarea activă (proces anodic) sau supraactivă (suprafaradaică) a acestuia. Pe de altă parte degajarea hidrogenului pe aluminiul polarizat catodic se asociază de asemenea cu o dizolvare excedentară a aluminiului (abatere de la un model Wagner – Traud, respectiv “efectul de diferență pozitiv”, normal), deci un proces de tip anodic, motivat uneori ca o dizolvare chimică a stratului de oxid și reformarea sa [300].

În paragraful anterior s-a semnalat și influența mică a densității de curent asupra excesului de randament de dizolvare la polarizare anodică.

În tentativa de motivare a acestei comportări în lucrările noastre [276,277] au fost propuse două modele teoretice, care pot fi considerate ca succesive și care pot fi completate prin câteva considerente teoretice ipotetice suplimentare.

“Efectul de diferență pozitiv” corespunde comportării normale, dizolvarea suplimentară la polarizare anodică se adaugă normal la curentul anodic impus ca un proces de coroziune cu depolarizare de hidrogen. Viteza excedentară scade când

potențialul este deplasat spre potențiale mai pozitive. În mod analog se poate motiva și un anumit domeniu al dizolvării aluminiului la polarizare catodică față de situația de potențial de curent zero (PCZ aproximat cu potențialul la circuit deschis, PCD sau OCP – “open circuit potential”).

Dizolvarea cu degajare concomitentă de hidrogen decurge anormal dacă viteza excedentară față de curentul impus (exemplu la polarizare anodică) crește, rămâne constantă, sau mai exact păstrează aproximativ un același raport, de exemplu un excedent de 15-20% randamentul de curent (cum s-a verificat gravimetric și prin evaluări volumetrice, la polarizare anodică și activator Cl⁻).

Un prim model propus de noi [ISE Meeting Paris] se referă la o activare progresivă în decursul polarizării anodice, de exemplu, cu suprapunerea unei condiții de coroziune la suprafața curățită/dezvelită progresiv peste polarizarea impusă. Schematizarea din Figura 2.5a. și lucrarea [277] este bazată pe diagrame Wagner-Traud. În acest context se poate face o aproximare suplimentară și anume ca I^* , curentul suplimentar de dizolvare, este proporțional cu creșterea ariei suprafeței active reale, adică $I^* = K_1 \cdot S$ iar S variază cu I , curentul impus la polarizarea electrodului, adică $S = K_2 \cdot I$. Rezultă $I^* = K_1 \cdot K_2 \cdot I$ și posibilitatea păstrării unui raport constant I^*/I respectiv a unui randament aproximativ constant: $(I^* + I)/I$, constant, sau $I^*/I =$ randament excedentar, constant.

Modelul ar sugera situarea sistemului metal – soluție în domeniul potențialelor suficient de negative încât să justifice degajarea hidrogenului ceea ce nu se mai regăsește explicit pe un domeniu extins de polarizare, adică la potențiale sensibil mai pozitive, deși efectul dizolvării supraactive se manifestă tocmai în aceste domenii (v. mai departe curbe de polarizare, potențialul de breakdown, E_{bd} [281], asociat cu ruperea filmului superficial și atacul metalului – pitting).

Cel de al doilea model ia în considerare o componentă suplimentară și anume așa numitul “efect de chunk” (“chunk-effect”, chunk pulbere de metal până la grupări de câțiva atomi [307]). Într-adevăr la polarizarea anodică a aluminiului, în prezență activatorului clorură, se poate adesea observa în jurul anodului o pulbere gri în suspensie, împreună cu gelul albicios de hidroxid. Pe această pulbere detașată de electrod continuă să se degaje hidrogen. În suprafața electrodului rămân zone atacate profund.

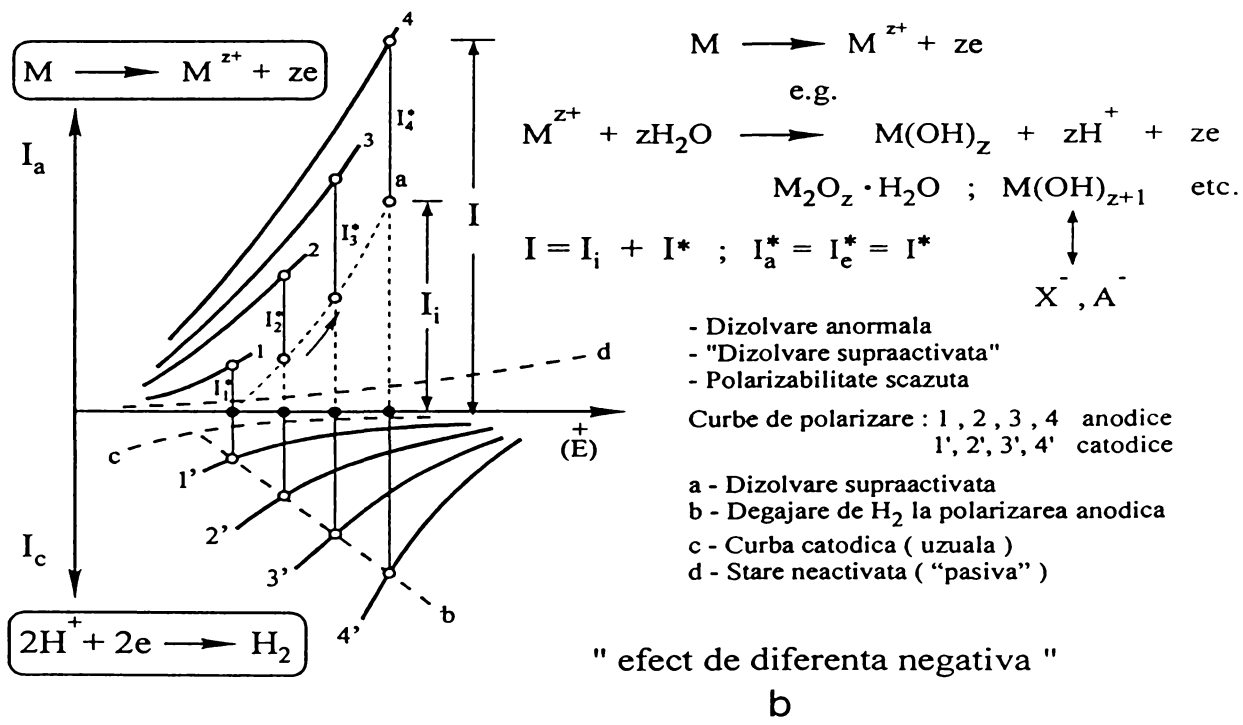
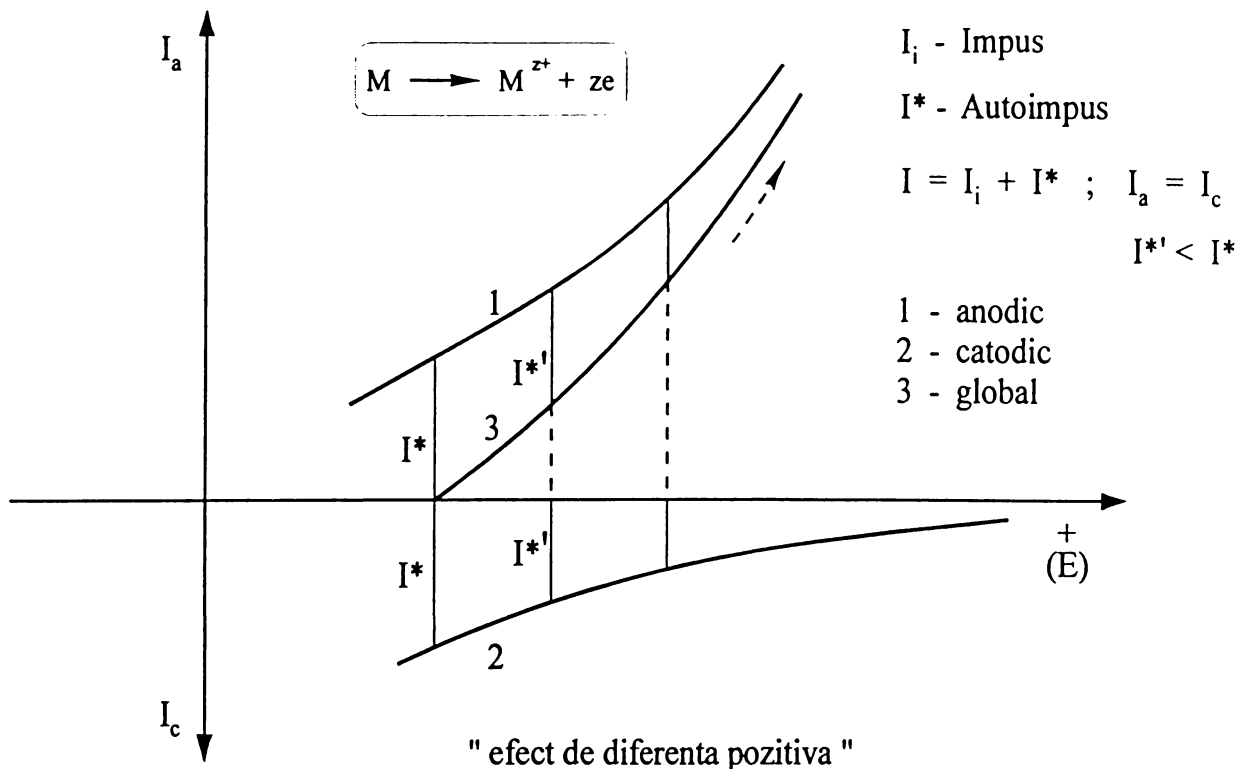


Figura 2.5a. Modelul dizolvării active și supraactive; "efectul de diferență negativ", varianta Meeting of ISE Paris'97, MODELUL IPOTETIC I privind dizolvarea aluminiului

Se poate afirma atunci că hidrogenul se degajă pe fragmentele de tip “chunk” detașate parțial sau total de pe suport, într-un domeniu distinct de potențial (Figura 2.5.) la condiția $I_1 = I_1'$ (vezi figura) și potențialul E_1 , pe dizolvarea impusă a aluminiului decurge atât la potențialul E_2 (dizolvare impusă) cât și la potențialul E_1 (dizolvare suplimentară a metalului în regim de coroziune omogenă) când $E_1 < E_2$. Dizolvarea la E_1 , apropiată de domeniul potențialului dizolvării active a aluminiului corespunde dizolvării suplimentare supraactive prin “chunk effect”. O asemenea relație de curent anodic egal cu curent catodic se poate echivala cu o “dizolvare chimică”. Particule de tip chunk pot fi privite ca microelectrozi și pot satisface și ele condiția $I = K_1 \cdot K_2 \cdot S$ deja menționată.

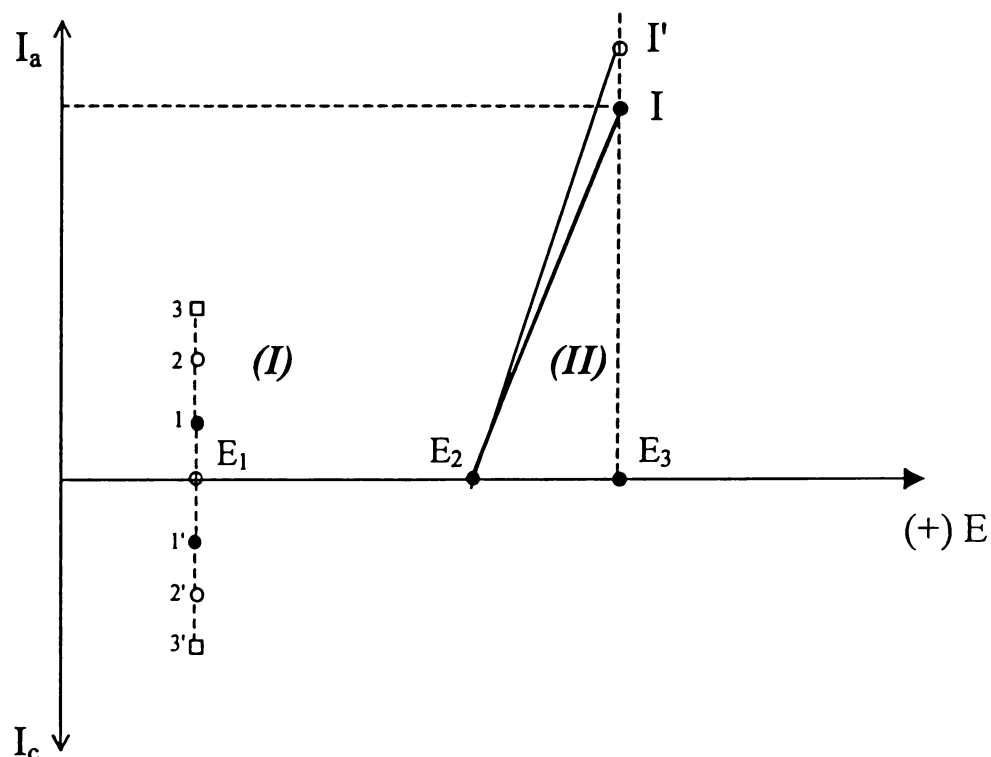


Figura 2.5b. MODELUL IPOTETIC II privind dizolvarea supraactivă a aluminiului [].
 Domenii de potențial: I – potențiale negative, dizolvare autoimpusă, E_1 – potențial mixt, I_1 – dizolvarea aluminiului, autoimpusă, I_1' – degajarea hidrogenului, $I_1 = I_1'$ (1-3 → 1-3', activare); II – potențiale pozitive, dizolvare activă impusă; E_2 – potențial de start al dizolvării (E_{bd}), E_2 dizolvare la curent I ; $I' > I$ activare $I_1' = I + I_1$

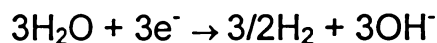
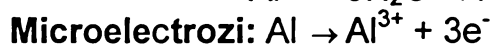
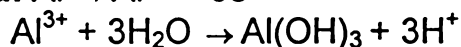
Dizolvarea supraactivă s-a considerat astfel că se datorează formării “microelectrozilor – pulbere”, cu arie superficială specifică mare și energie liberă superficială mare. Asemenea microelectrozi au rezultat din dezintegrarea aluminiului, au corespuns efectelor de chunk și au devenit izolați din punct de vedere electric sau detașați de macroelectrodul propriu-zis. În Figura 2.5., curenții de dizolvare la microelectrozi I_1, I_2, I_3 sunt egali cu curenții de degajare a hidrogenului I_1', I_2', I_3' . Este sugerată astfel dizolvarea supraactivă la un potențial mixt E_1 , pentru $I = i \times S$ care crește progresiv (S – aria suprafeței active), adică $I_3 > I_2 > I_1$ când $S_3 > S_2 > S_1$ prin creșterea cantității de pulbere – chunk, sau curățirea suprafeței, pe seama accentuării dezintegrării superficiale a macroelectrodului. Curbele de polarizare

virtuale referitoare la microelectrozi, care nu sunt accesibile măsurătorilor, ar trece prin punctele 1–3 pentru aluminiu și 1'–3' pentru hidrogen.

Domeniul II, cel al potențialelor mai pozitive corespunde acum unei dizolvări active a macroelectrodului polarizat anodic pornind de la potențialul E_2 (potențial de activare, de ruperea filmului superficial de "breakdown" [281]). Această dizolvare, de tip pitting, va corespunde curenților I sau I' ($I' > I$, adică o dizolvare progresiv mai activă la un potențial E_3). Curbele de polarizare sunt reprezentate simplificat prin linii drepte. În acest context, randamentul de curent supraunitar (> 1 sau $> 100\%$) se poate descrie, de exemplu, prin raportul de forma $(I_1 + I)/I$. Dacă I_1 și I urmăresc o lege similară de creștere cu creșterea suprafeței active (v. comentariul corespunzător de la primul model), randamentele de curent supraunitare pot să nu fie dependente de variația de potențial. O asemenea situație ar motiva denumirea convențională de "dizolvare chimică" pentru dizolvarea anormală supraactivă, deși, în condițiile modelelor propuse apare a fi proces electrochimic exclusiv. Apa, ioni H^+ (H_3O^+) și OH^- pot avea un rol catalitic pentru activare.

O situație intermediară, între extremele corespunzătoare modelelor de curățire a suprafeței și de dezintegrare cu formare de microelectrozi ar putea sta la baza unui al 3-lea model încă insuficient elaborat de noi.

Reacțiile de la electrod și de lângă electrod pot fi scrise acum sub forma:



cu formarea suplimentară de $Al(OH)_3$, respectiv a formelor polimerice de aquahidroxocomplecși. Experimental s-a observat formarea unui gel alb – lăptos în jurul macroelectrodului concomitent cu persistența unor bule de hidrogen pe pulberea gri rezultată prin dezintegrare și prinsă în acest gel.

2.3.1.4. Concluzii

- Dizolvarea aluminiului polarizat anodic poate decurge supraactiv în prezența activatorilor cum este anionul Cl^- și corespunde unor randamente de curent aparente globale situate în jurul valorii de 120%.
- Aluminiul se poate dizolva activ și la polarizare catodică.
- Cele două aspecte sunt surprinse în randamentele de curent anodic, catodic și sumă.
- S-au elaborat două modele (un al 3-lea a fost doar sugerat) care motivează dizolvarea supraactivă prin curățirea progresivă a suprafeței electrodului. Această curățire este completată cu formarea de microelectrozi – pulbere, detașați, rezultați la dezintegrarea superficială a macroelectrodului polarizat. Asociind creșterea suprafeței active cu creșterea curentului se poate motiva formal constanța randamentului la variația de potențial. O dizolvare auxiliară de tip activ, modelată electrochimic, poate însoți dizolvarea impusă.

Speciile prezente, anioni sau poluanți (cazul apelor reziduale de tratat) se pot implica în procesele parțiale sau globale cât și în formarea sau distrugerea filmelor electrodice.

Mentiune. Asemenea modele generale privind dizolvarea anormală supraactivă se pot aplica și la interpretarea altor situații. Astfel, de exemplu, dizolvarea fierului pur sau slab aliat (oțel carbon) în mediu acid și în prezența activatorilor (anion clorură, mediu acid, crom (VI)) poate decurge supraactiv (v.m.d. reducerea cromului (VI)). Dizolvarea anormală a fierului în mediu acid a fost semnalată în literatură [307] inclusiv cu referire la “chunk effect” și reluată recent în discuție [308] ca “dizolvare chimică” suplimentară.

2.3.2. Evoluția potențialelor mixte în sisteme electrochimice de reducere a cromului (VI)

2.3.2.1. Introducere

În cele ce urmează ne vom referi direct la reducerea cromului (VI) deoarece această problemă devine centrală ca un “studiu de caz” în cadrul tezei.

După cum este cunoscut [3,5,6,148,309] îndepărtarea cromului (VI) din ape reziduale necesită două etape, care pot decurge succesiv sau concomitent: reducerea cromului (VI) la crom (III) și precipitarea cromului (III) ca hidroxid care poate fi separat și scos din sistem.

Reducerea electrochimică a cromului (III) ca alternativă accesibilă și eficientă, la rândul său se poate realiza în două variante distincte:

- a) În absența unei surse externe de curent și respectiv la condiția de electrod mixt sau element galvanic scurtcircuitat;
- b) La utilizarea unei surse externe de curent și folosirea unor celule cu anod solubil și generare de reducător sau/și coagulant, respectiv în celule cu catod selectat pentru reducerea directă. Evident și în aceste variante electrozii “activi” de lucru sunt electrozi micști.

2.3.2.2. Potențialul de circuit deschis (PCD-OCP, open circuit potential). Modelul general

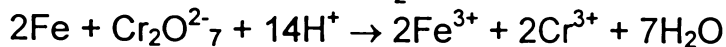
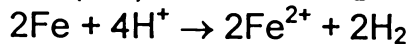
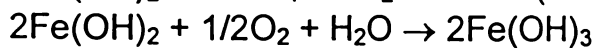
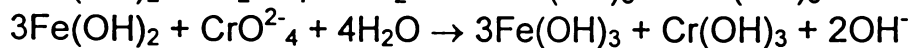
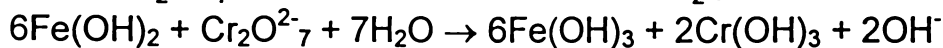
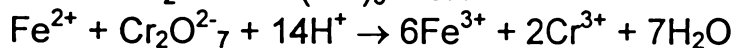
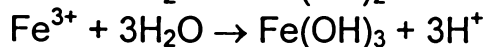
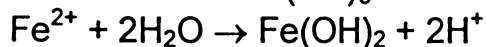
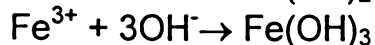
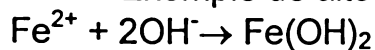
Prima variantă se poate modela simplu în concordanță cu diagrame de tip Wagner – Traud [288,310,311], în maniera discutării situațiilor de coroziune omogenă și electrod mixt la circuit deschis. La limită, dacă pe suprafața metalului se instituie zone anodice și catodice distincte, electrodul mixt (EM) trece în element galvanic scurtcircuitat (EGSC), adică în situația de “celulă de coroziune”, disipativă de energie, conform clasificării Bonciocat [312]. În cele ce urmează vom enunța direct, în formă foarte simplă, backgroundul teoretic pentru modelul electrodului mixt și dispunerea potențialului de circuit deschis, PCD, adică OCP – Open Circuit Potential, conform tehnicii de urmărire în timp, oferită de sistemul AUTOLAB.

Cromul (VI) poate fi redus în mediu acid pe câteva metale “active”, de exemplu fier sau cupru, care acționează, direct sau indirect prin speciile ionice generate, ca reducători. Potențialele de electrod standard oferă un prim ghid pentru evaluarea termodinamică a acestor posibilități și în egală măsură diagramele Pourbaix ale sistemelor implicate [139,303]. În acest fel se poate lua ca un reper orientativ general, datele de potențial exemplificate în Tabelul 2.7.

Tabelul 2.7a. Potențiale standard și reacții [139,303]

Nr.	Reacția	E° vs. ESH(V)
1	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,477
2	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,330
3	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-} = 18,2-127,5$)	+0,366
4	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,410
5	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,910
6	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,740
Domeniul de pH și speciile de Cr(VI): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pH≤6, CrO_4^{2-} pH>6		
7	$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{CrO}_3 + 2\text{OH}^-$	-0,200
8	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130
9	$\text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,270
10	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,480
11	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,410
12	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,441
13	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,036
14	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
15	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,230
16	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	+0,401
17	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,0
18	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
19	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,337
20	$\text{Cu}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,521
21	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,153
22	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Al}$	

Exemple de alte reacții posibile în volumul soluției și la suprafața electrozilor:



Poate fi selectată reacția de reducere a cromului (VI) în mediu acid (reacția 2 din Tabelul 2.7.) care corespunde potențialului standard $E^\circ = +1,330$ V vs. ESH ca un prim proces catodic în asociere cu dizolvarea Fe la Fe^{2+} ($E^\circ = -0,441$ V vs. ESH) sau Fe^{3+} ($E^\circ = -0,036$ V vs. ESH ($E^\circ = -0,441$ V vs. ESH) sau cu dizolvarea cuprului dacă se folosește cupru ca material metalic activ. Este convenabil de a discuta reducerea cromului (VI) cuplată direct cu oxidarea fierului în mediu acid la Fe^{2+} sau ca o eventualitate suplimentară oxidare directă a fierului la Fe^{3+} . Modelul poate fi particularizat apoi și pentru alte metale considerate ca materiale, prezumtiv active, de electrod.

Situația poate fi descrisă prin reprezentarea conceptuală, de tip Wagner – Traud, dată în Figura 2.6. [282,288].

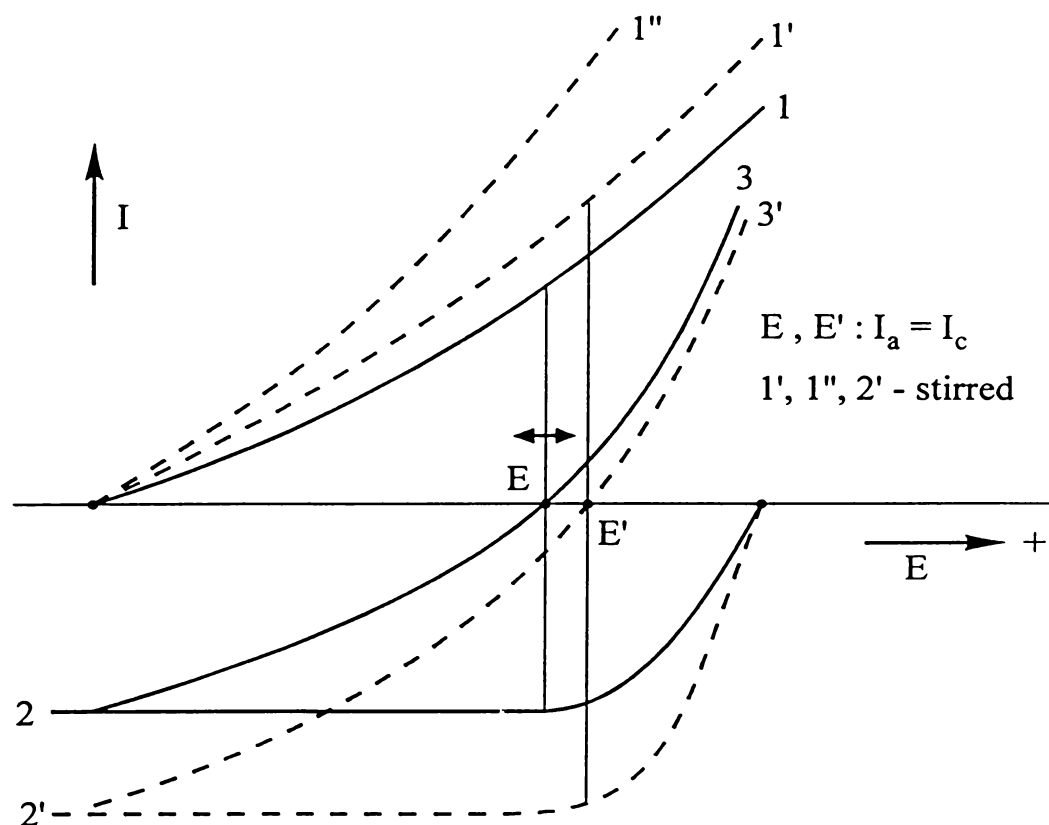


Figura 2.6. O asociere între dizolvarea activă de metal (de exemplu, fier) și reducerea cromului (VI) din soluție diluată; Un model teoretic Wagner – Traud: 1, 1', 1''- curbe de polarizare anodice; 2, 2' – curbe de polarizare parțială catodice cu curent limită; 3, 3' – curbe de polarizare rezultante, E, E' – potențiale mixte accesibile experimental; efectul agitării (agitarea soluției: curbele 1', 1'', 2', 3', potențialul E')

Curbele teoretice se referă astfel la un electrod mixt, al cărui potențial se poate deplasa în stânga sau în dreapta în funcție de reactanți, evoluția concentrației speciilor electrochimic active în timp, natura metalului electrodului mixt, starea suprafeței sale, și respectiv condițiile hidrodinamice (de ex. agitatea soluției sau absența sa). În egală măsură dispunerea curbelor și a lui E va fi afectată de evoluția pH-ului în timp, dacă această variație însoțește procesele sumă (de exemplu, pentru mediu slab acid sau quasi-neutru). Dacă decurge pasivarea metalului sau cromul (VI) are o concentrație mai mare potențialul E se poate deplasa spre valori mai pozitive. O deplasare în sens opus, spre potențiale mai negative, decurge pentru o dizolvare activă de metal (acesta poate impune situarea potențialului E), concentrație mai mică a cromului (VI), în corelație și cu pH-ul și prezența activatorilor (de exemplu Cl^-). Acțiunile opozite ale factorilor implicați guvernează procesul global și evoluția în timp a potențialului E (mixt) accesibil. Această evoluție poate fi impusă, după caz, de către "amprenta" electrochimică a metalului electrodului (potențial standard, curent de schimb, starea activă sau pasivă a suprafeței, alte particularități de comportament electrochimic) sau de către speciile de crom (VI), în corelație cu compoziția soluției și supratensiunile de reducere pe metalul (metalele) electrodului.

2.3.2.3. Condiții experimentale

Metalele utilizate ca material de electrod pentru studierea cuplării dizolvării lor cu reducerea cromului (VI) au fost: oțel carbon, fier, cupru și aluminiu (date de compoziție sunt menționate în paragraful 2.2). Aceste materiale s-au considerat disponibile prezumtiv, atât pentru sisteme de reducere electrochimică în absența unei surse externe, cât și ca materiale de electrod pentru celule de reducere și electroflotocoagulare sau electrocoagulare.

Folosind sistemul AUTOLAB PGstat 20 s-au utilizat următoarele tehnici: **Chronomethods – Potentiometry, OCP – open circuit potential; - potentiometry și galvanostatic**, time > 0,1 s, cu alternarea periodică a polarizării; **linear sweep voltammetry, galvanostatic** cu varierea vitezei de scanare și selectarea vitezei de 0,0001 A/s.

2.3.2.4. Date experimentale

2.3.2.4.1. Date de potențial de circuit deschis (PCD)

Electrolizii folosiți într-o primă serie de experimentări au fost: electrolitul A, $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + Na_2SO_4 2 mM, pH 1,7; electrolitul B, la 1/10 din concentrația electrolitului A și pH 2,4; electrolitul C, $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + $NaCl$ 2 mM, pH 1,7; electrolitul D, la 1/10 din concentrația electrolitului C.

Potențialele de circuit deschis care sunt prezentate în Figurile 2.7.-2.14 și se referă la materialele de electrod menționate.

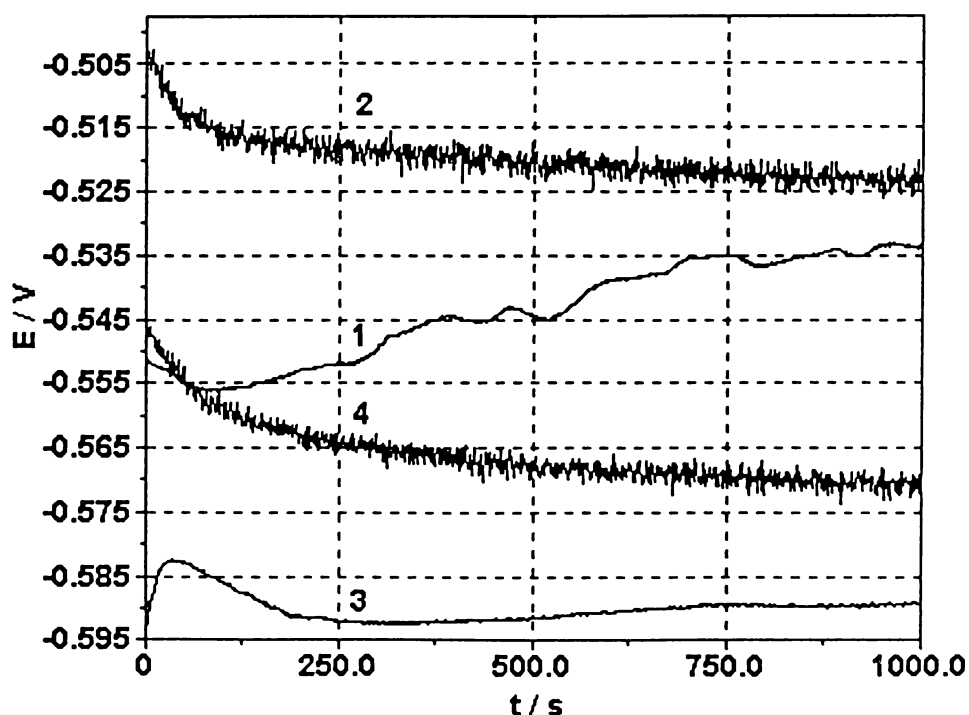


Figura 2.7. Evoluția PCD; electrod – oțel carbon: 1, 2 – $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + Na_2SO_4 2 mM, pH 1,7; 3, 4 – $K_2Cr_2O_7$ 0,025 mM + Na_2SO_4 0,2 mM, pH 2,4; 1, 3 – soluție neagitată; 2, 4 – soluție agitată

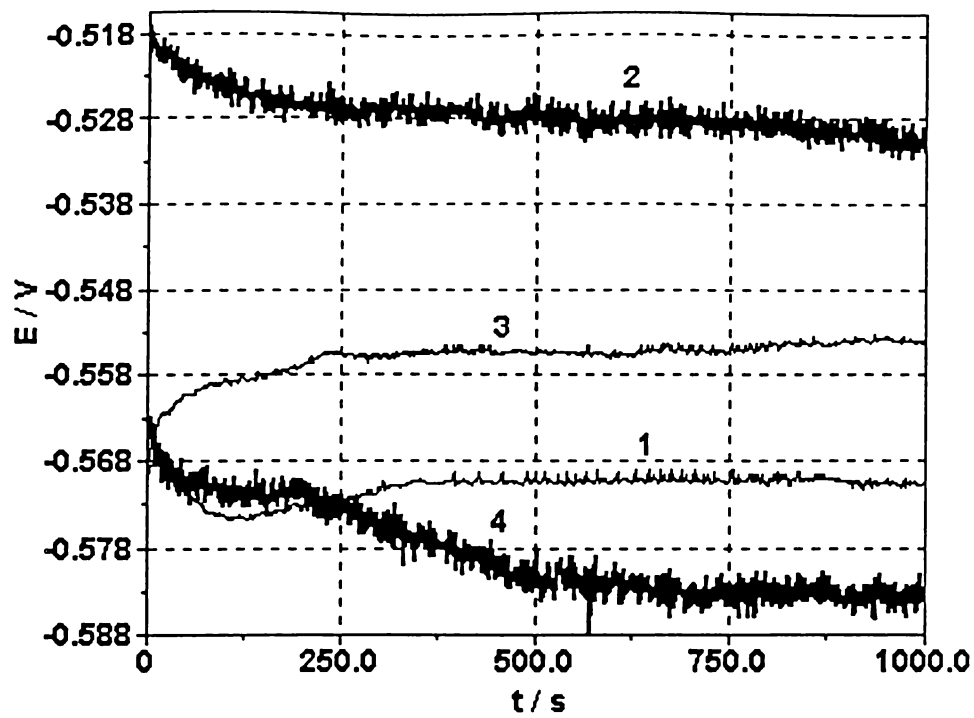


Figura 2.8. Evoluția PCD; electrod – fier: 1, 2 – $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + Na_2SO_4 2 mM, pH 1,7; 3, 4 – $K_2Cr_2O_7$ 0,025 mM + Na_2SO_4 0,2 mM, pH 2,4; 1, 3 – soluție neagitată; 2, 4 – soluție agitată

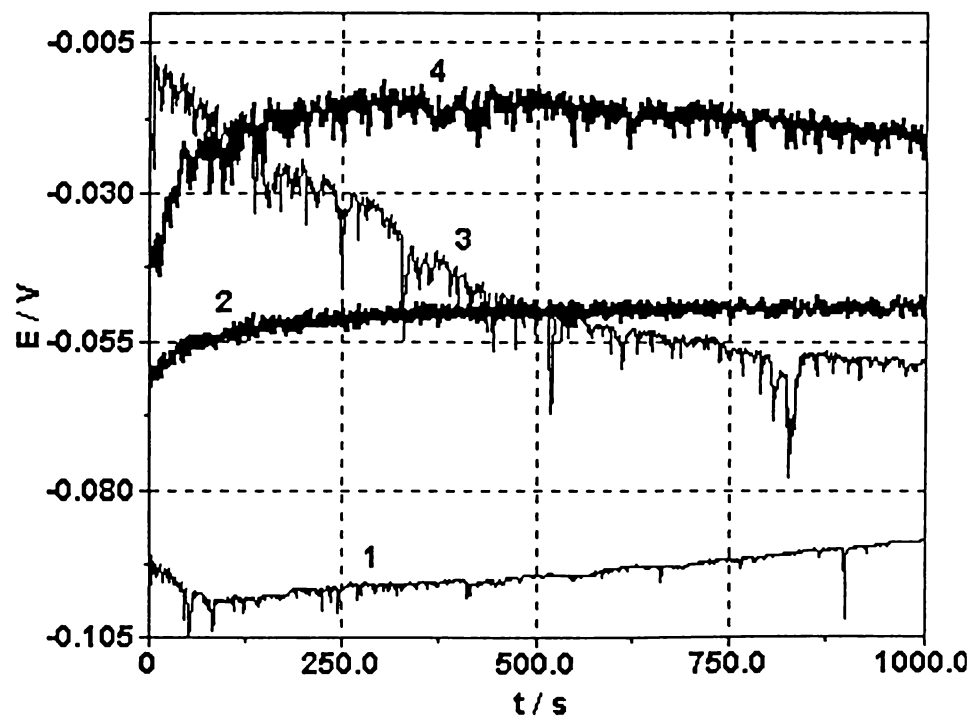


Figura 2.9. Evoluția PCD; electrod – cupru: 1, 2 – $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + Na_2SO_4 2 mM, pH 1,7; 3, 4 – $K_2Cr_2O_7$ 0,025 mM + Na_2SO_4 0,2 mM, pH 2,4; 1, 3 – soluție neagitată; 2, 4 – soluție agitată

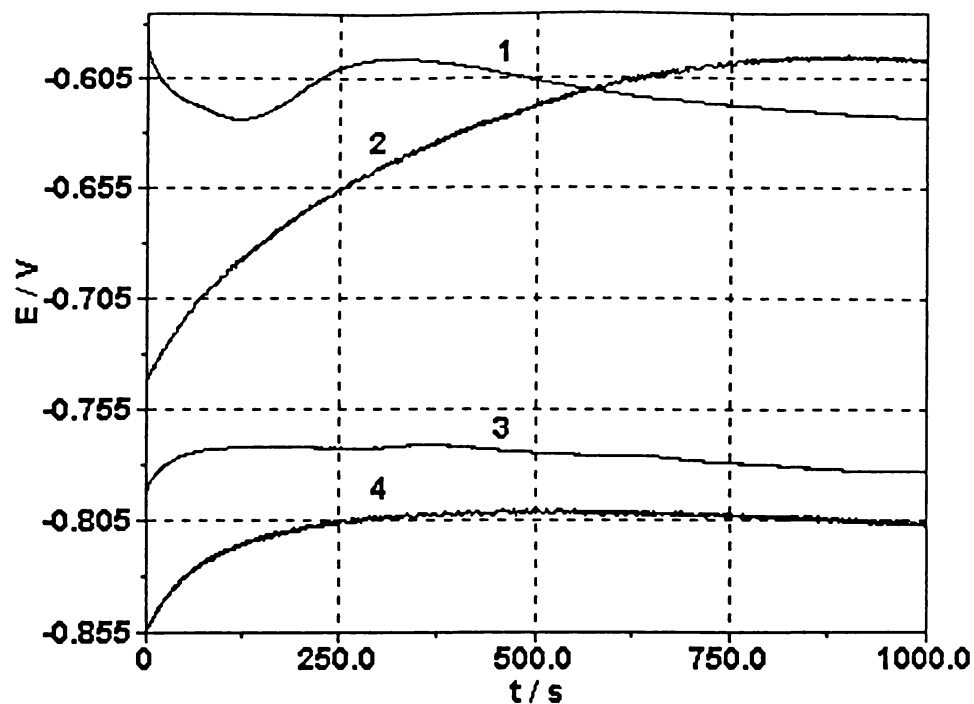


Figura 2.10. Evoluția PCD; electrod – aluminiu: 1, 2 – $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + Na_2SO_4 2 mM, pH 1,7; 3, 4 – $K_2Cr_2O_7$ 0,025 mM + Na_2SO_4 0,2 mM, pH 2,4; 1, 3 – soluție neagitată; 2, 4 – soluție agitată

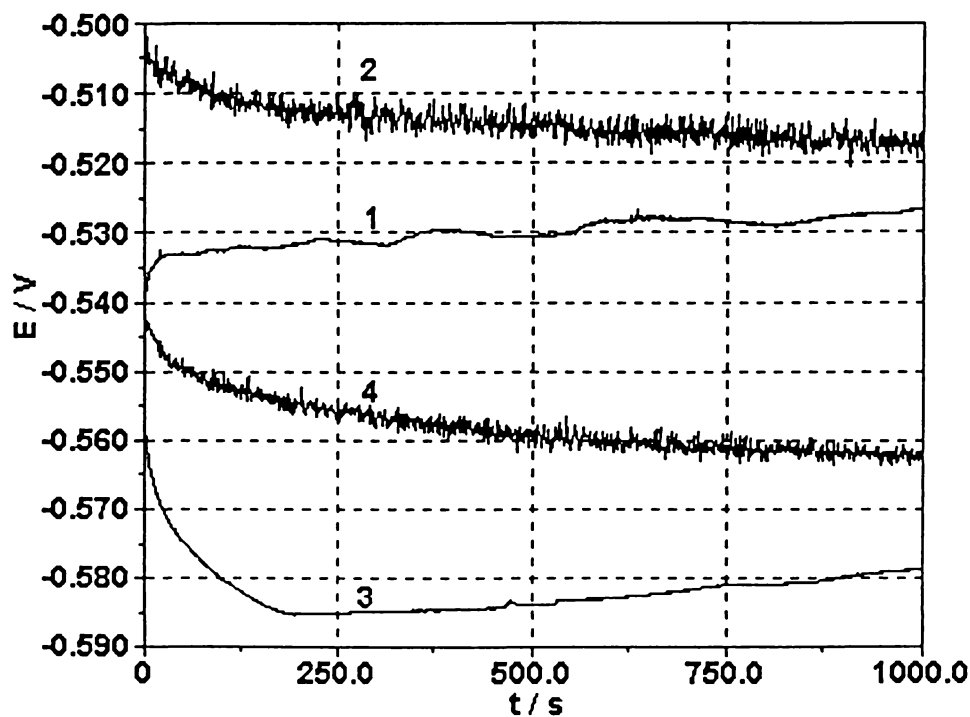


Figura 2.11. Evoluția PCD; electrod – oțel carbon: 1, 2 – $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + $NaCl$ 2 mM, pH 1,7; 3, 4 – $K_2Cr_2O_7$ 0,025 mM + $NaCl$ 0,2 mM, pH 2,4; 1, 3 – soluție neagitată; 2, 4 – soluție agitată

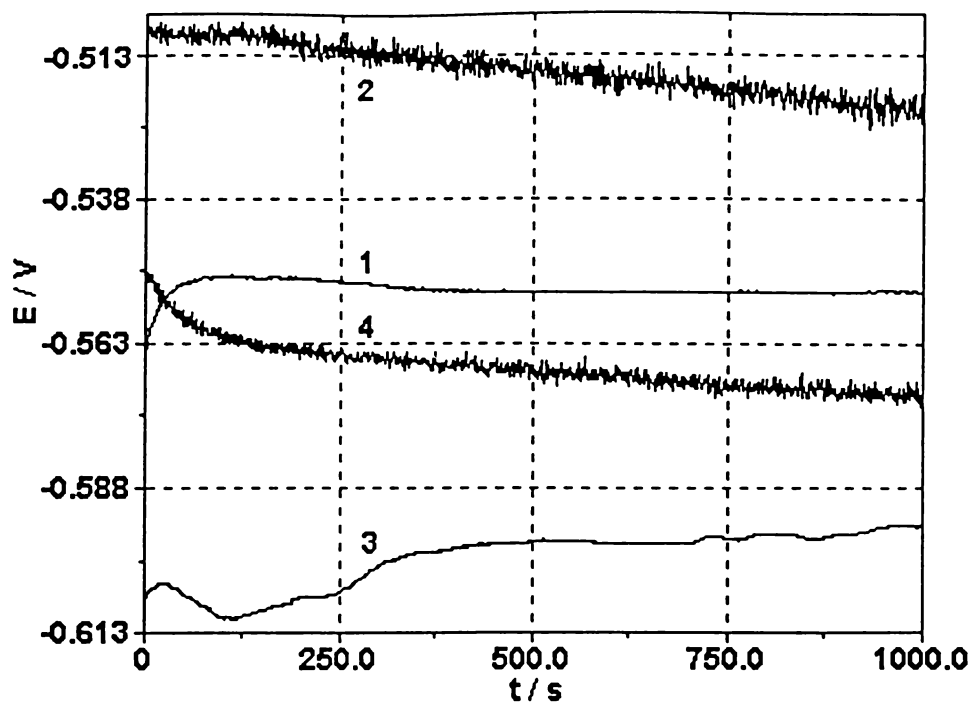


Figura 2.12. Evoluția PCD; electrod – fier: 1, 2 – $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + NaCl 2 mM, pH 1,7; 3, 4 – $K_2Cr_2O_7$ 0,025 mM + NaCl 0,2 mM, pH 2,4; 1, 3 – soluție neagitată; 2, 4 – soluție agitată

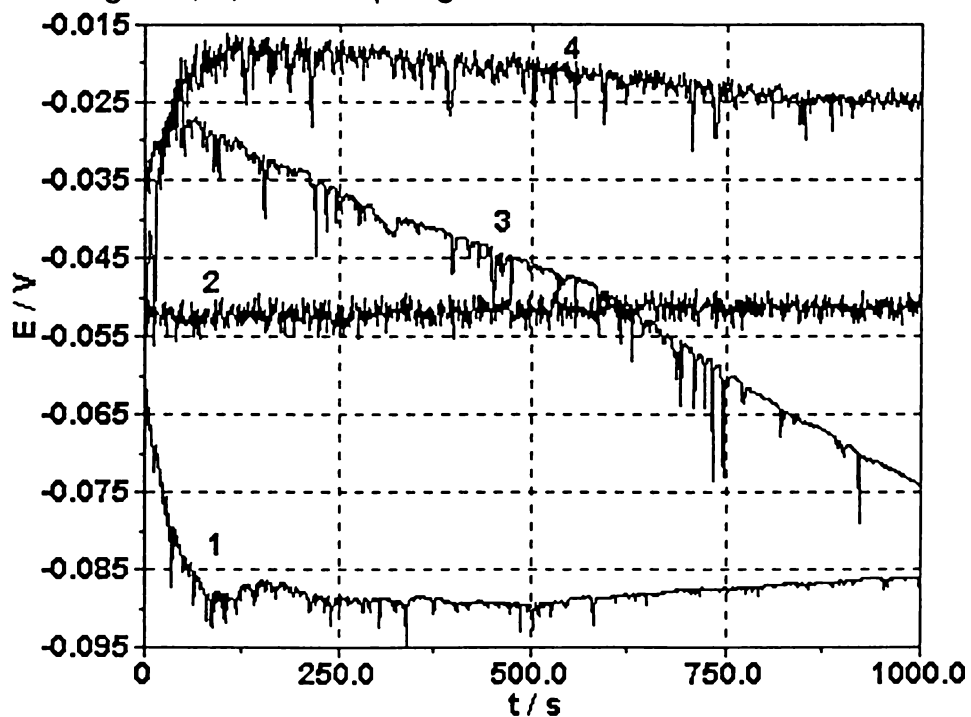


Figura 2.13. Evoluția PCD; electrod – cupru: 1, 2 – $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + NaCl 2 mM, pH 1,7; 3, 4 – $K_2Cr_2O_7$ 0,025 mM + NaCl 0,2 mM, pH 2,4; 1, 3 – soluție neagitată; 2, 4 – soluție agitată

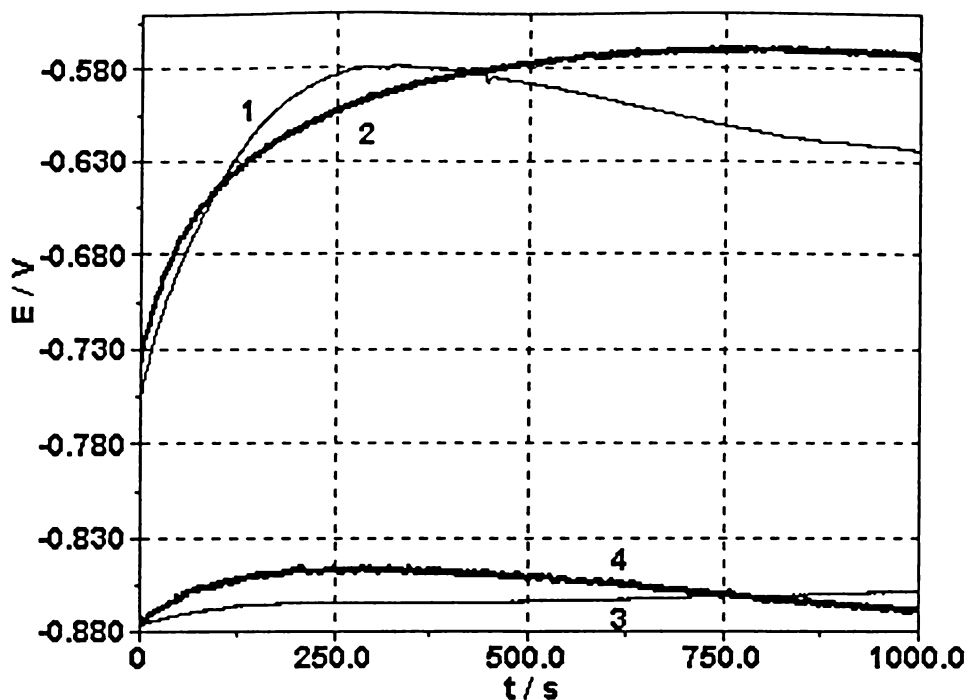


Figura 2.14. Evoluția PCD; electrod – aluminiu: 1, 2 – $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + NaCl 2 mM, pH 1,7; 3, 4 – $K_2Cr_2O_7$ 0,025 mM + NaCl 0,2 mM, pH 2,4; 1, 3 – soluție neagitată; 2, 4 – soluție agitată

Curbele PCD-OCP, E-t, arată evoluția potențialelor mixte în timp pentru mediu acid sau slab acid cu surprinderea concentrației cromului (VI) și a regimului hidrodinamic (agitarea soluției).

Procesele globale de electrod au fost controlate prin difuziune și probabil chimic deoarece a existat posibilitatea formării unor compuși (de exemplu de fier) mai mult sau mai puțin solubili chiar pe suprafața metalului electrodului. Reducerea cromului (VI) decurge în mod cert în sistemele cu fier și oțel carbon (v.m.d. experimentele de reducere, evaluarea gradului de reducere). Evoluția potențialelor PCD (OCP) prezentată în Figurile 2.7. – 2.8. surprinde următoarele aspecte: a) situarea în domeniului potențialelor negative care evidențiază o dominantă impusă de fier și nu de cromul (VI) atât pentru oțelul slab aliat cât și pentru fierul pur; b) efectul agitării soluției, oscilațiile și sensul evoluției potențialelor (scădere) ceea ce se poate corela cu o curățire periodică a suprafeței, intensificarea proceselor și o posibilă activare a dizolvării fierului. Deplasarea spre potențiale mai negative poate sugera și efectul consumării cromului (VI), respectiv rezultatul reducerii sale în funcție de timp. În Figurile 2.11. și 2.12. se prezintă dependențe similare pentru electroliți cu conținut de clorură. În toate situațiile suprafețele de electrod curățite proaspăt s-au acoperit în timp cu straturi brun-închis spre negru, date de producții de reacție.

În Figurile 2.9. și 2.13 este arătată evoluția PCD (OCP) pentru electrodul de cupru. Cuprul este cunoscut ca un material activ pentru reducerea cromului (VI). Variațiile mai mari și oscilațiile foarte mari de potențial confirmă de asemenea date din literatură [313,314] privind dizolvarea și comportarea oscilatorie a cuprului. Domeniul în care se situează potențialele, mult mai pozitive decât în cazurile anterioare, sunt impuse de natura metalului electrodului. Trecerea de la SO_4^{2-} la Cl^- nu modifică semnificativ evoluția potențialelor. La scăderea concentrației cromului (VI) potențialele se deplasează spre valori mai pozitive, această dominantă impusă

de metalul electrodului având rolul esențial. Și în acest caz pe suprafața electrodului s-au format straturi de culoare închisă, spre negru.

În Figurile 2.10. și 1.14. se prezintă evoluția în timp a potențialelor PCD (OCP) pentru aluminiu. Din dispunerea acestor dependențe se observă următoarele:

1. Electrodele de aluminiu este puternic pasivat, atât în absența clorurii de sodiu cât și în prezența sa. Potențialele de circuit deschis în absența cromului (VI) și prezența clorurii de sodiu se situează, de exemplu, în jurul valorii de $-1,000$ V vs. ESC, pe când dependențele prezentate în Figurile 2.11. și 2.15. sunt situate în domenii de potențial sensibil mai pozitive.
2. Domeniul potențialelor de circuit deschis este mai pozitiv la concentrații mai mari de crom (curbele 1 și 2 din figuri).
3. Evoluția potențialelor este afectată relativ puțin de agitare, în special la concentrațiile mai scăzute de crom. Pentru concentrații mai mari efectul agitării se poate asocia parțial cu blocarea suprafeței prin producerea de interacțiuni primară aluminiu-crom (VI) respectiv cu o intensificare a pasivării la timpuri de expunere mai mari și în aceste cazuri domeniul potențialelor de circuit deschis este impus de amprenta materialului electrodului deosebit de sensibil la pasivare spontană și cu tendință clară de a deveni inactiv pentru reducerea cromului (VI).

2.3.2.4.2. Date galvanostatice. Exemple

În Figura 2.15. se prezintă exemple de voltamograme galvanostatice de tip LVG (viteză de scanare $0,0001$ A/s) pentru tipurile de materiale de electrod avute în atenție.

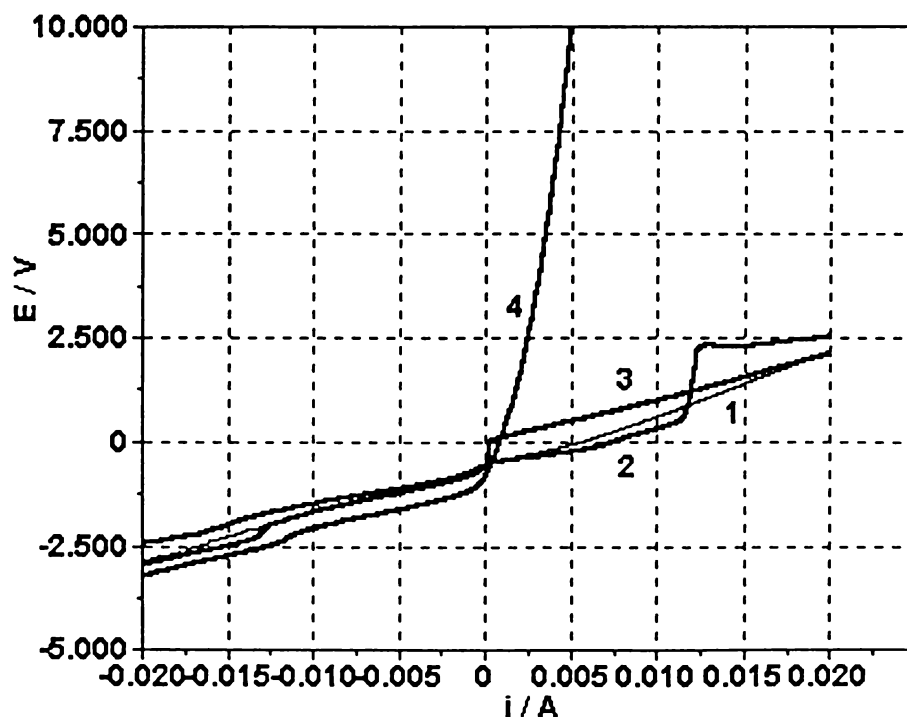


Figura 2.15. Voltamograme galvanodinamice, LVG (galvanostatic); $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM + Na_2SO_4 2 mM, pH 1,7; soluție neagitată: 1 – oțel carbon; 2- fier; 3 – cupru; 4 – aluminiu; $0,0001$ A/s.

Curbele au fost trasate galvanodinamic în sensul de la catodic spre anodic, respectiv de la $-0,02$ spre $+0,02$ A, după un pretratament preliminar catodic al electrozilor la $-0,02$ A, timp de 180 s. În aceste condiții de polarizare foarte lentă toate materialele exceptând aluminiul se dizolvă activ chiar la concentrație relativ mare de crom, absența Cl^- și soluție neagitată. Doar pe curba fierului pur (curba 2) apare un curent limită succedat probabil de o dizolvare transpasivă sau sau și degajare de oxigen. Pasivarea aluminiului îl arată inadecvat ca anod sau electrod solubil în procesarea soluțiilor reziduale cu conținut de crom. Comportarea cuprului se prezintă ca material activ disponibil dar este puțin probabilă economicitatea aplicării sale ca electrod pentru depoluare. Materiale fier, în varianta fier slab aliat, oțel carbon, se prezintă ca materiale active disponibile ca și anod și catod chiar și în absența anionului Cl^- , cunoscut activator al dizolvării anodice a fierului [315].

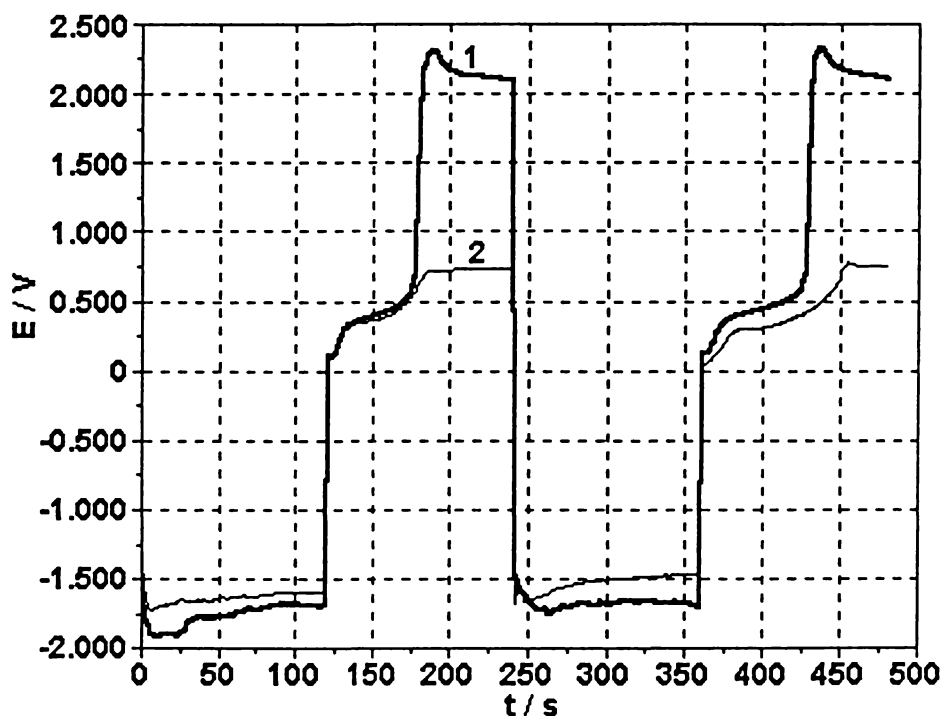


Figura 2.16. Cronopotentiograme; electrod – fier: soluții neagitate, alternare catodic/anodic, 4 nivele, curenți $0,01$ A ($0,01$ A/cm²), măsurare la 1 s: 1 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,25$ mM + Na_2SO_4 2 mM, pH $1,7$; 2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,25$ mM + NaCl 2 mM, pH $1,7$

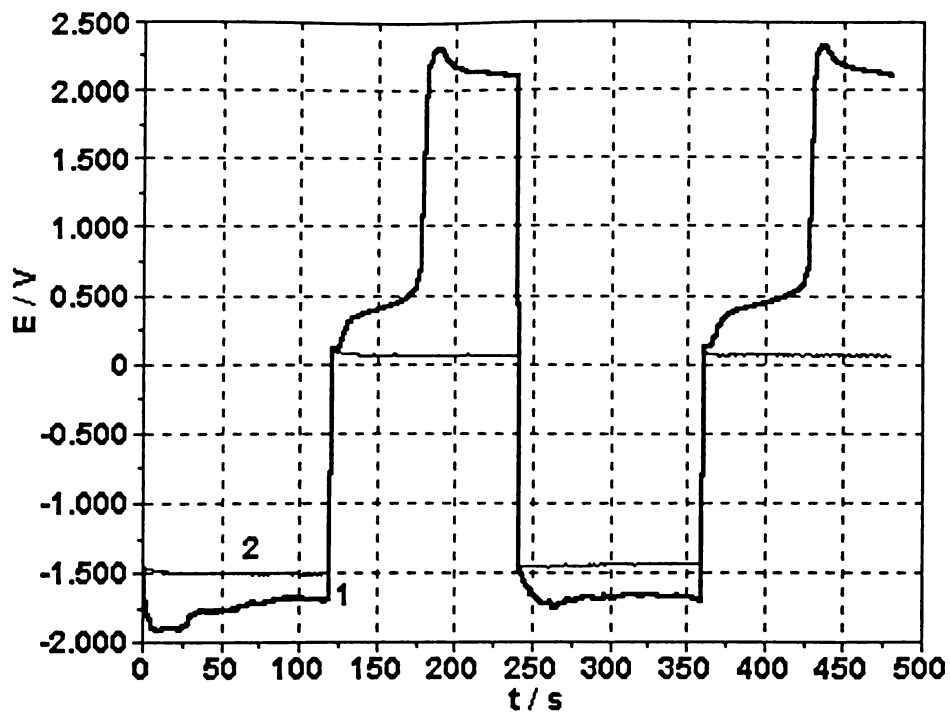


Figura 2.17. Cronopotentiograme; electrod – fier, alternare catodic/anodic, 4 nivele, curenți 0,01 A ($0,01 \text{ A/cm}^2$): 1 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 mM + Na_2SO_4 2 mM, pH 1,7, soluție neagitată; 2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 mM + Na_2SO_4 2 mM, pH 1,7, soluție agitată

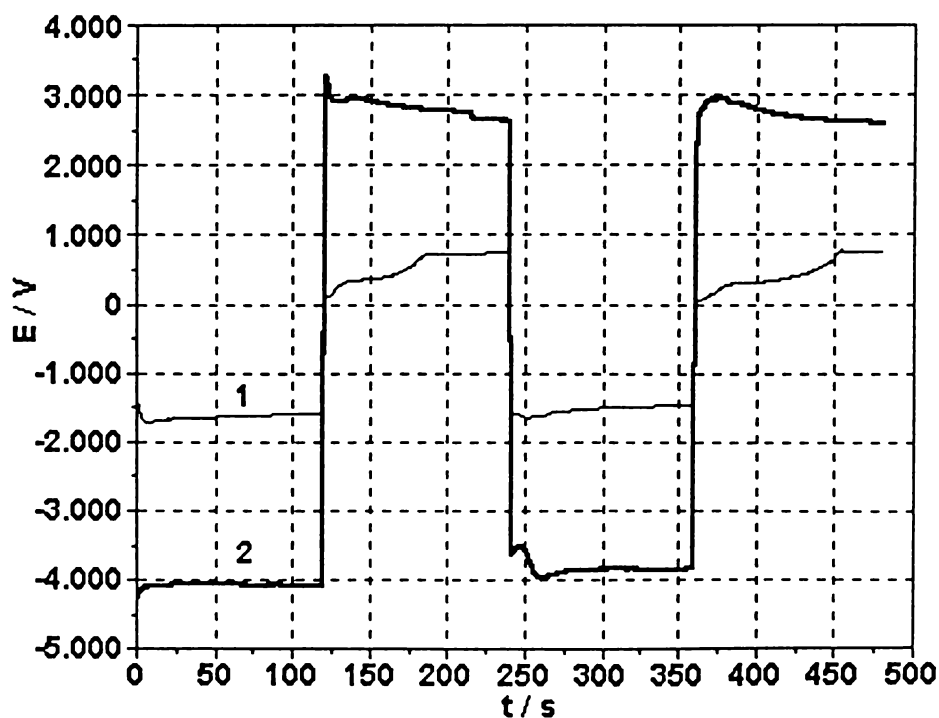


Figura 2.18. Cronopotentiograme; electrod – fier: soluții neagitate, alternare catodic/anodic, 4 nivele, curenți $0,01 \text{ A/cm}^2$: 1 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 mM + NaCl 2 mM, pH 1,7; 2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 mM + NaCl 2 mM, pH 4,8

În Figurile 2.16-2.18. se exemplifică câteva cronopotentiograme pentru electrodul de fier cu 4 nivele ale densității de curent și alternare catodic/anodic (-/+) situate într-un domeniu de densități utilizabile la aplicarea electrozilor în celule pentru

procesarea apelor reziduale cu conținut de crom (VI). Date similare obținute pentru fier slab aliat, oțel carbon, au arătat o dizolvare anodică sensibil mai activă, în strânsă concordanță cu curba 1, LVG, din Figura 2.16. (nu sunt prezentate cronopotentiogramele pentru acest caz).

Evident, comparativ cu fierul slab aliat, capabil de a dizolva activ și disponibil ca material activ ieftin, fierul pur rămâne un material neindicat în scop aplicativ, scump și cu tendințe de pasivare, dar interesant ca și caz limită reper pentru discutarea comportării fierului și aliajelor sale.

Din cronopotentiogramele pentru fier se observă următoarele comportări: clorura acționează ca activator chiar la soluții neagitate (Figura 2.16, curba 2 față de 1); pasivarea fierului este limitată chiar și în absența clorurii, fiind succedată de o activare transpasivă și degajare de oxigen; agitarea soluției favorizează depasivarea, probabil cea de tip "salting film" suprapus peste stratul de oxid pasivator (Figura 2.17., curba 2 față de 1); creșterea pH-ului favorizează pasivarea chiar și în prezența clorurii (Figura 2.18, curba 2 față de 1), ceea ce sugerează hidroliza ionilor de fier și crom (III) sau formarea directă a unor filme superficiale relativ greu solubile.

2.3.2.5. Concluzii

O serie de materiale metalice, fier, fier slab aliat (oțel carbon), cupru și aluminiu s-au evaluat ca materiale de electrod disponibile pentru reducerea cromului (VI) în regim de electrod mixt sau element galvanic scurtcircuitat (EM sau EGSC). Pentru materiale de tip fier s-au efectuat și estimări în vederea evaluării aplicațiilor lor în celule EFC și EC pentru reducerea cromului (VI) și separarea cromului (III) prin coprecipitare-coagulare.

Potențialele de circuit deschis ("open circuit potential") PCD-OCP au evoluat în timp diferențiat.

Situarea lor a fost dictată de natura materialului de electrod și s-a corelat principial cu un model Wagner-Traud pentru asocierea dizolvării de metal cu reducerea cromului (VI). În câteva situații s-a semnalat formarea unor straturi superficiale de culoare închisă spre negru.

S-au evaluat diferențiat efectul concentrației cromului (VI), prezenței clorurii, agitării și pH-ului.

Datele de tip LVG, curbe de polarizare obținute în condiții dinamice galvanostatice și absența Cl^- , au arătat o dizolvare activă, singurul material puternic pasivat fiind aluminiul.

Datele de tip cronopotentiogramă la polarizare galvanostatică alternată au arătat de asemenea condiții de dizolvare activă chiar pentru fierul pur într-un domeniu prezumtiv de lucru al electrozilor pe bază de fier în celule EFC și EC și în condiții galvanostatice.

Criteriile urmărite privind comportarea materialelor de electrod prezumtive sugerează disponibilitatea materialelor fier, fier aliat și cupru ca adecvate pentru reducerea cromului (VI) în regim de EM, EGSC sau în celule de tratare prin electroliză a soluțiilor/apelor reziduale cu conținut de crom, EFC, EC sau chiar celule pentru reducere catodică directă.

Criteriile de dizolvare activă și economicitate impun utilizarea fierului slab aliat (oțel carbon) ca material adecvat în scop aplicativ, fierul pur ca atare rămânând doar un reper util pentru interpretarea comportării materialelor feroase și a proceselor implicate în reducerea Cr(VI).

2.3.2.6. Reducerea cromului (VI). Tendințe în tratarea electrochimică a soluțiilor reziduale și apelor reziduale cu conținut de crom

2.3.2.6.1. Introducere

Apele uzate reziduale (uzate) cu conținut de Cr(VI) reprezintă o categorie de ape cu probleme deosebite datorită implicațiilor asupra mediului înconjurător:

- prin cantitatea rezultată din procesele industriale;
- prin compoziția și concentrația poluanților toxici (Cr (VI) și alte metale grele, pH, etc.).

Între metalele grele toxice pentru mediu, cromul, îndeosebi sub forma de crom hexavalent, intră în categoria poluanților deosebit de nocivi. Se consideră că din formele ionice stabile ale cromului, specia crom (III) ca atare nu manifestă un risc major pentru sănătatea mamiferelor, fiind chiar indispensabilă în doze mici. Cromul (VI) în schimb corespunde unor compuși extrem de toxici, iritanți, corozivi și cancerigeni (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_3). Totodată cromul (VI) este mult mai mobil în apă și sol comparativ cu cromul (III). Acesta din urmă formează ușor compuși cu solubilitate limitată capabili de a se fixa, de exemplu în sol și sedimente. Pe de altă parte cromul (III) oferă un pericol potențial, în măsura în care poate fi oxidat în sol la crom (VI), de exemplu de către MnO_2 și regăsit în continuare sub forma mobilă și toxică [3,5,6,316-319].

2.3.2.6.2. Surse de poluare

Sursele antropogenice de efluenți cu conținut de crom, în special sub forma crom (VI) sunt foarte variate și destul de numeroase [3,6,9].

Cromul, predominant ca și crom (VI), se vehiculează în diverse sectoare industriale și tehnologii, din care se pot menționa următoarele exemple:

- a) Electrodepuneri galvanice de crom din băi de acid cromic, când rezultă ape de spălare și soluții reziduale, cu conținut de crom (VI), de tip băi de galvanizare epuizate;
- b) Soluții epuizate cu conținut de crom (VI) și crom (III) de la gravarea și respectiv de la pasivarea metalelor;
- c) Ape reziduale de la turnuri de răcire încărcate cu crom (VI), acesta fiind folosit ca și inhibitor de coroziune;
- d) Ape și soluții reziduale de la producerea electrochimică a cloratului de sodiu, unde cromul (VI) împiedică reducerea catodică a ClO^- și acționează ca tampon;
- e) Soluții reziduale și ape de spălare cu agenți de tanare de la tăbăcării;
- f) Soluții reziduale și ape de spălare de la sinteze organice care folosesc ca agent oxidant crom (VI);
- g) Soluții reziduale, ape de spălare și reziduuri solide de la producerea industrială a compușilor de crom;

Ținând cont de complexitatea acestor surse de poluare și de cantitățile destul de mari de crom (VI) vehiculate, se necesită abordarea focalizată și atentă a soluționării problemelor de protecție a mediului și a celor economice. Orientarea primordială de prevenire a poluării și de depoluare poate și trebuie să fie asociată cu recuperarea și reciclarea cromului sub o formă reutilizabilă, metalul și compușii săi având o valoare economică ridicată.

2.3.2.6.3. Direcții în prevenirea poluării cu crom (VI) și depoluare

Din analiza datelor literaturii [3,5,6,9,81,135,137-139,142,143] rezultă fără echivoc, două direcții principale, existente ca realizări sau tendințe actuale. Ele pot fi abordate separat iar uneori pot fi corelate. Aceste direcții se pot detalia sub forma :

1. Regenerarea și reciclarea cromului sub forma crom (VI) din soluții reziduale sau din concentrate rezultate prin separarea cromului (III) din ape reziduale;
2. Reducerea cromului (VI) la crom (III), imobilizarea sa ca și crom (III) sau, după caz, realizarea unor concentrate de crom care pot fi valorificate ulterior sub formele utile de crom (VI), oxizi de crom sau aliaje cu crom.

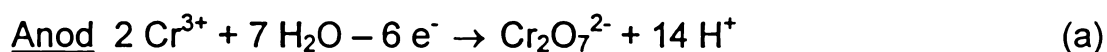
În categoria procedeele de recuperare și reciclare sunt disponibile și experimentate câteva procedee de tratare consacrate:

- a) Concentrarea soluțiilor cu conținut de crom (VI) prin evaporare, osmoză inversă sau înghețare;
- b) Concentrare prin schimb ionic, extracție lichid– lichid, flotație;
- c) Precipitarea chimică a hidroxidului de crom (III) după reducerea preliminară a cromului (VI);
- d) Electrodializă, procedeu care implică concentrarea soluțiilor de crom (VI) concomitent cu îndepărtarea metalelor impurificatoare;
- e) Oxidarea electrochimică a cromului (III) la crom (VI) pentru a regenera soluțiile de crom (VI), alternativă cunoscută și sub denumirea “regenerarea acidului cromic”, asociată sau nu cu purificarea soluțiilor în celule compartimentate și cu membrane (depuneri de metale, degradarea organicelor).

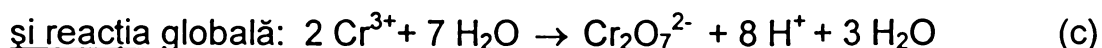
În prezent sunt soluționate mai multe aspecte tehnologice, începând cu faze de laborator, pilot, design de celule și instalații.

Chimismul procedeele de recuperare prin regenerare electrochimică se poate rezuma sub forma:

-oxidarea anodică a cromului (III) la crom (VI) folosind anod de PbO₂ /Pb sau PbO₂/Ti în celule cu sau fără diafragmă (separare anod – catod; raport marea arie suprafață anod, S_A, pe arie suprafață catod); reacții la



în asociere cu procesul catodic selectat, de exemplu prin densitatea de curent și compoziția catolitului,



Dacă se realizează în prealabil o precipitare a cromului (III) ca oxid (Cr₂O₃) sau hidroxid, regenerarea cromului (VI) se realizează ulterior din soluții acide concentrate după dizolvarea oxidului



Legat de această direcție prezintă interes regenerarea cromului (VI) concomitent cu îndepărtarea cationilor impurificatori [9].

Reciclarea ionilor cromat se poate realiza eficient și printr-un procedeu EDIP ("electrochemical deionizing process") [3-6]. Particularizat pentru cazul cromului (VI) procedeul permite o concentrare de până la 8 ori în celule compartimentate prevăzute cu membrane (tip electrodializă) compartimentul anodic fiind umplut cu rășină schimbătoare de cationi iar cel catodic cu rășină schimbătoare de anioni. Efluentul de crom tratat este concentrat iar cationi impurificatori sunt eliminați.

Cea de a doua direcție de tratare a soluțiilor și apelor reziduale, implică căi care asigură reducerea cromului (VI) la crom (III) urmată de precipitarea cromului (III) ca hidroxid singur sau în amestec, de exemplu cu Fe(III) coprecipitat și imobilizarea sa [3-6,9,220]. Cromul este adus astfel într-o formă care nu mai este nocivă direct sau care poate fi revalorificată ulterior.

În practică se utilizează în mod uzual, reducerea chimică a cromului (VI) la crom (III) în mediu acid (pH 2-3) cu SO₂ sau compuși cu sulf (sulfid, bisulfid, piro-sulfid), cu sulfat feros sau alți reducători. În continuare se asigură condiția de pH (pH 8-10) pentru precipitarea hidroxidului de crom (III) și separarea sa prin decantare, sau coprecipitarea sub forma unor ferite (pH 8-11) separabile prin decantare, filtrare, sau care pot fi condiționate și separate magnetic [3,220,322].

Cromul (VI) poate fi redus la crom (III) și electrochimic [141,142] folosind electrozi de tip "graphite felt" sau "fibrous carbon" sub forma electrozilor pat ("electrode bed"), când după precipitarea ca hidroxid se pot atinge în efluent concentrații de sub 25 p.p.b. S-a elaborat și o variantă de celulă de tip G.B.C. "galvanic bed cell" [20] constituită din pat de particule de carbon și electrod de difuziune de gaz care prezintă avantajul satisfacerii condiției termodinamice pentru reducerea cromului cu hidrogen.

Se studiază în prezent și reducerea cromului (VI) pe electrozi modificați chimic cu filme de polipirol [145,323], respectiv fotocatalitic [324].

O alternativă foarte eficientă și aplicată deja la scară mare ca variantă de procedeu (denumit procedeul Andco) constă în generarea electrochimică de ioni feroși care apoi servesc la reducerea cromului (VI) [3-6,9,140].

Procesele care decurg într-o celulă cu anodi de fier sau aliaje de fier constau în generarea anodică a ionilor Fe²⁺, reducerea cromului (VI), generarea catodică a ionilor OH⁻ și precipitarea Cr(OH)₃ și Fe(OH)₃. Procesele se pot schematiza astfel:



în volumul electrolitului :



Se poate postula și posibilitatea unei reacții directe, în special în mediu acid, între Fe și Cr (VI) cu stoechiometrie 1/1, sau intermediară între 3/1 și 1/1.

Coprecipitatul Cr(OH)₃ și Fe(OH)₃ se poate separa prin decantare sau flotație parțială, de preferat după adăugarea unui flocculant sau se poate separa magnetic. Procedeul Andco a fost pilotat sub girul U.S. EPA începând cu anul 1963, se aplică și în prezent [5,6,9,140], fiind generalizat pentru separarea ionilor de metale grele.

Raportat la costul variantei electrochimice cu electrozi de fier (0,6 USD/1000 galoni), costurile reducerii și recuperării cromului ar reveni la 2,5 ori mai mare pentru reducerea cu sulfat feros, 1,2 ori pentru schimbul ionic și de 5 ori pentru osmoza inversă.

2.3.2.7. Considerații privind chimismul epurării electrochimice la reducerea cromului (VI)

Îndepărtarea electrochimică a Cr(VI) din apele reziduale contaminate este un proces complex în comparație cu cea a altor contaminanți metalici toxici deoarece depunerea trebuie precedată de reducerea la Cr³⁺, un proces care este sensibil dependent de pH. Reducerea cromului, ca proces catodic, poate fi descrisă prin reacțiile și potențialele de echilibru (E° vs. ESH) prezentate în Tabelul 2.7.b și în discuția de mai jos:

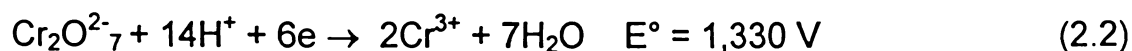
Tabelul 2.7.b. Potențiale standard: reducerea speciilor ionice ale cromului; descărcarea oxigenului și hidrogenului [139,303]

Nr.	Reacția	E° vs. ESH (V)
1	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,477
2	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,330
3	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-} = 18,2-127,5$)	+0,366
4	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,410
5	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,910
6	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,740
Domeniul de pH și speciile de crom (VI): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pH≤6, CrO_4^{2-} pH>6		
7	$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{CrO}_3^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,200
8	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130
9	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,270
10	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,480
11	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,410
12	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,230
13	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	+0,401
14	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,0
15	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828

În acid cromic concentrat:



În dicromat în mediu acid sau acid cromic la pH = 0:



În cazul unor concentrații mari de crom și raport mare $\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-}$ de 18,2-127,5 este posibilă următoarea reacție:

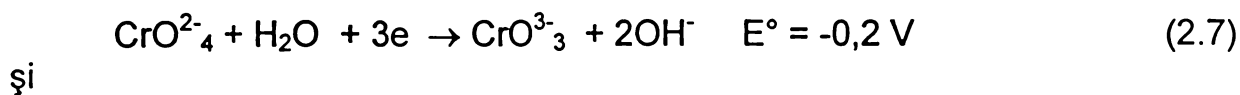


Alte reacții posibile sunt:



În funcție de pH, pentru o sare de crom (VI), de exemplu dicromat de potasiu sau sodiu, pot exista speciile $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , cu predominanța $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ la $\text{pH} \leq 6$ și CrO_4^{2-} la $\text{pH} > 6$. În cazul acidului cromic formulat ca H_2CrO_4 la concentrație mare (nedisociat) sau ca $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ respectiv HCrO_4^- (la $\text{pH} > 0$ până la $\text{pH} = 6$) reacțiile se pot exprima sub forma (2.1) și (2.2).

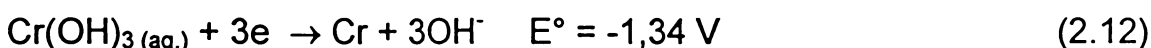
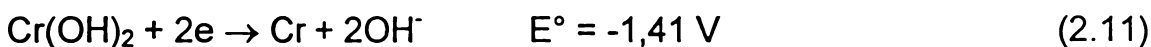
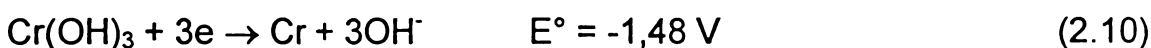
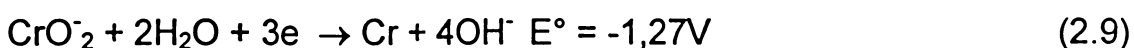
Pentru mediu alcalin reducerea Cr(VI) se poate formula:



și



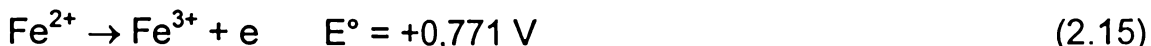
iar reducerea Cr(III) și Cr(II) în mediu alcalin sub forma:



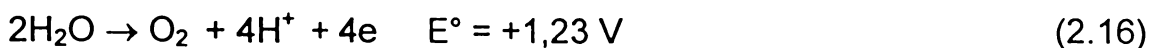
Aceste reacții sunt posibile termodinamic, dar nu obligatoriu și cinetic.

În celula de electroseparare (electrocoagulare sau electroflotocoagulare) se pot considera reacțiile de tipul (2.1)-(2.4) și (2.7)-(2.9) și puțin probabile reducerile până la crom.

Alte procese posibile implicate la electrosepararea cu electrozi de fier sau oțel pot fi procesele anodice principale sau paralele:



În mediu acid:



În mediu alcalin:



Aceste reacții, (2.16) și (2.17), descriu descărcarea oxigenului pe fier pasivat (sau pe anod insolubil).

În mod excepțional pe anod insolubil sau pasiv ar putea decurge anodic, din punct de vedere termodinamic, dar puțin probabil cinetic și reacțiile inverse (2.1)-(2.2) și (2.7)-(2.9). Ele necesită anodi speciali și condiții selectate de supratensiune și pH (cazul regenerării acidului cromic [9]).

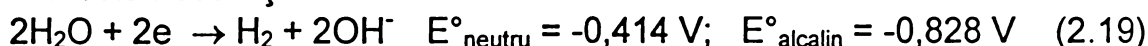
Reacțiile catodice care se pot asocia celor principale de reducere a speciilor cu conținut de crom pot fi:

- descărcarea și degajarea hidrogenului

în mediu acid:



în mediu neutru și alcalin:



respectiv reducerea oxigenului, descrisă prin inversa reacțiilor (2.16) pentru mediu acid și respectiv (2.17) pentru mediu alcalin.

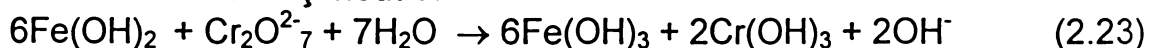
În viziunea tradițională la folosirea anozilor de fier, în volumul soluției, dependent de pH, sunt posibile următoarele reacții [3,5,6,9]:



În mediu acid:



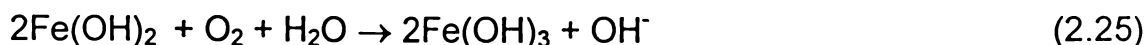
În mediu slab acid și neutru:



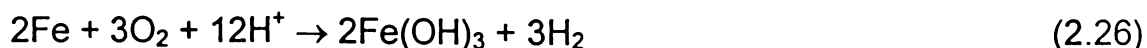
În mediu alcalin sau slab alcalin:



respectiv reacția competitivă posibilă de oxidare cu oxigenul dizolvat:



Date privind reducerea cu fier sugerează și alte reacții posibile chiar pe fier, cum ar fi:

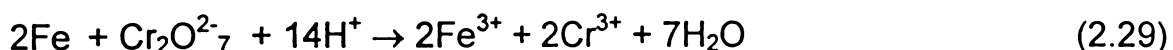


sau în viziunea noastră, la $\text{pH} < 2$ (din analiza diagramei Pourbaix):

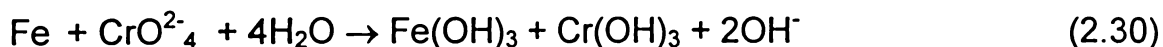




adică corozia fierului în mediu slab acid prin depolarizare cu oxigen și în mediu puternic acid ($\text{pH} < 2$) când depolarizarea cu hidrogen poate duce nu doar la formarea Fe^{2+} ci chiar la formarea Fe^{3+} și respectiv, în prezența Cr(VI) și a reacțiilor de tipul:



în mediu puternic acid, respectiv a reacției de tipul:



la limita domeniului acid.

Fierul metalic reacționează eficient cu Cr(VI) în mediu acid printr-o reacție complexă. Cinetica reacției este dependentă de concentrația ionilor de hidrogen, concentrația cromului hexavalent și de aria suprafeței fierului [309,325]. Expresia matematică este următoarea:

$$\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = -k[\text{Cr(VI)}]^{0,5}[\text{H}^+]^{0,5} (\text{Aria suprafeței Fe}) \quad (2.31)$$

Valoarea constantei de viteză este de $5,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ [325].

2.3.2.8. Date de polarizare privind implicarea cromului (VI) în procese de electrod, obținute în regim potențiodinamic

2.3.2.8.1. Condiții de lucru

Procesele de electrod implicate în reducerea Cr(VI) la Cr(III) s-au studiat prin măsurători curent-potențial folosind electrozi confecționați din grafit, fier(oțel slab aliat) și oțel inoxidabil. Curbele de polarizare, I-E, au fost trasate în condiții potențiostatice folosind sistemul EcoChemie Autolab-PGSTAT 20 la viteza de scanare de 0,02 V/s și după caz la viteze cuprinse între 0,002-2 V/s.

Suprafața aparentă utilă (1 cm^2) a electrozilor de lucru utilizați la trasarea curbelor de polarizare s-a delimitat prin manșoane de cauciuc siliconic în asociere cu teflon. Electrozii au fost fixați într-un dispozitiv de susținere special, confecționat din titan. Contraelectrodul utilizat, confecționat din grafit, a fost de suprafață mare și poate fi considerat ca electrod stabil în mediul electrolitic luat în lucru.

Ca electrod de referință s-a utilizat un electrod saturat de calomel (ESC) și o punte de sare (KCl saturată) cu agar-agar. S-a lucrat la temperatura de 22 °C.

Soluțiile de Cr(VI) folosite pentru trasarea curbelor de polarizare s-au preparat din $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a. și CrO_3 p.a. (Fluka) în concentrații de 0,00125; 0,0025 și în particular 0,025 M. Pentru experimentele de epurare prin electroflotocoagulare s-au folosit soluții situate în aceleași limite de concentrație. Concentrația Cr(VI) s-a exprimat și în mg/L. Volumele de soluții supuse epurării au fost cuprinse între 0,5-0,7 L, precizate la experimentele corespunzătoare. În experimentele de trasare a

curbelor de polarizare soluțiilor de Cr(VI) li s-a adăugat NaCl și Na₂SO₄ în concentrații de 0,02 M pentru asigurarea tăriei ionice, verificându-se totodată și activarea electrozilor în prezența ionilor Cl⁻ sau SO₄²⁻.

2.3.2.8.2. Curbe de polarizare potențiodinamice

La trasarea curbelor de polarizare folosirea unui electrod de lucru de grafit (grafit tip A) s-a bazat pe considerentul că pe un asemenea electrod, relativ inert, se manifestă explicit reducerea Cr(VI). Electroful de lucru din grafit a servit practic exclusiv ca și catod, pe el urmărindu-se reducerea cromului.

Reducerea cromului s-a urmărit și pe oțel inoxidabil, având în vedere că un asemenea catod se folosește în celula de electroseparare.

Electroful de lucru de fier (oțel slab aliat) s-a studiat atât în calitate de anod (echivalându-se folosirea sa în celula de electroseparare) cât și catod. Dubla ipostază și-a propus să caracterizeze: a) comportarea fierului în sistem de celulă de coroziune, cu zone anodice și catodice și curent autoimpus, fără sursă externă sau cumulativ autoimpus plus impus, la suprapunerea unui curent extern (sursă externă) peste curentul autoimpus (de coroziune) ca o coroziune stimulată; b) comportarea fierului ca și catod în celula de electrocoagulare; c) aspecte de bază privind desfășurarea proceselor pe suprafața electrozilor (anod, catod) și în volumul soluției, vizând atât mecanismul global al procesului sumă cât și consecințe asupra blocării sau deblocării electrozilor cu produși de reacție; d) corelarea caracterului polarizării și interpretarea sa eventuală în corelație cu stoechiometria proceselor individuale și asociate care decurg la electrod chiar pe suprafața sa sau în imediata vecinătate a suprafeței.

Folosirea unei soluții de concentrație mai mare în Cr(VI), soluția de 0,025 M, a avut ca scop exprimarea netă și mai exactă a domeniilor decurgerii reacțiilor succesive și asociate precum și a situațiilor de activare și inhibare. O asemenea situație poate surprinde și aspecte limitative dictate de concentrația mai mare Cr(VI) (trecerea de la apă reziduală-soluție diluată la o soluție mai puțin diluată) în asociere cu procesele de reducere-coagulare-separare.

Pe de altă parte, în analiza datelor de polarizare s-a ținut seama de faptul că în celula de electrocoagulare-electroflotație densitățile de curent anodică și catodică se situează în limitele 50-200 A/m², adică 0,005-0,02 A/cm².

În figurile următoare se exemplifică selectiv curbe de polarizare pe întreg domeniu de potențial baleiat sau, după caz, unele detalii.

În Figura 2.19. este prezentat un detaliu la reducerea Cr(VI) pe oțel inoxidabil. Detaliul evidențiază un curent limită de reducere, probabilă a Cr(VI), care revine la circa 28-30 A/m². Se poate estima că la densități de curent de peste 50 A/m², de exemplu la 200 A/m², potențialul catodului corespunde valorii de aproximativ 1,25 V, ESC. Corelat cu polarizarea anodului de fier în condiții similare (de circa -0,125 V, ESC) se poate estima o tensiune de lucru pe celula de electrocoagulare-electroflotație de circa 1,5 V ceea ce se confirmă pentru mediu puternic acid și concentrație mare de crom.

Figurile 2.20 și 2.21 redau curbe de polarizare catodice obținute pe grafit la viteză de scanare de 0,02 V/s și 0,1 V/s. Se delimitează un palier lung situat la aproximativ 0,005 A care se instituie după potențialul de + 0,5 V, ESC, care se poate atribui, ca și în cazul anterior, reducerii Cr(VI) la Cr(III), urmat de ramura ascendentă corespunzătoare descărcării de hidrogen, care poate include și o altă treaptă de

reducere. Agitarea soluției, Figura 2.21., duce la creșterea curentului limită care succede peak-ul de reducere. Aceasta indică un control al procesului prin difuziune. Pe de altă parte, oscilațiile de curent de pe curba soluției agitate poate indica un efect de curățare a suprafeței. Procesul de reducere (reacțiile 2.1 și 2.2) decurge cu consum de ioni H^+ local se poate realiza condiția intrării în domeniul formării parțiale de hidroxid insolubil chiar pe suprafața catodului. Agitarea curăță suprafața prin dizolvarea peliculelor posibil formate. În mod similar, se poate considera formarea unor săruri insolubile de crom chiar pe suprafața catodului și dizolvarea parțială a acestora la agitarea. Efecte similare se pot concepe și pe alt tip de catod, de exemplu oțel inoxidabil sau chiar fier.

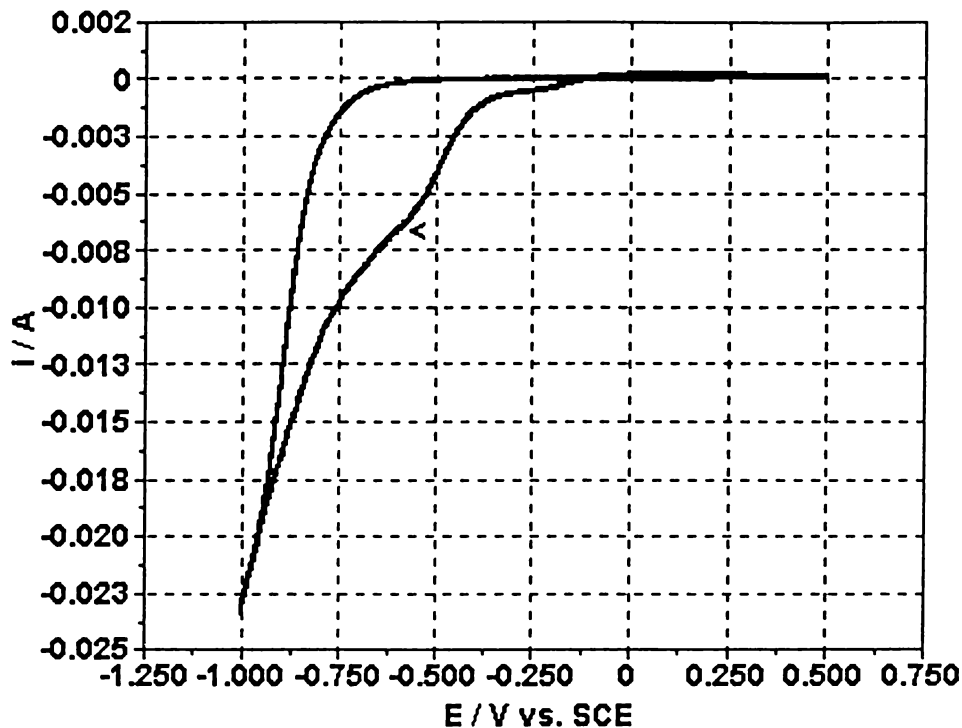


Figura 2.19. Voltamogramă ciclică potențiodinamică, CVL, electrod de oțel inoxidabil; $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 0,02 V/s.

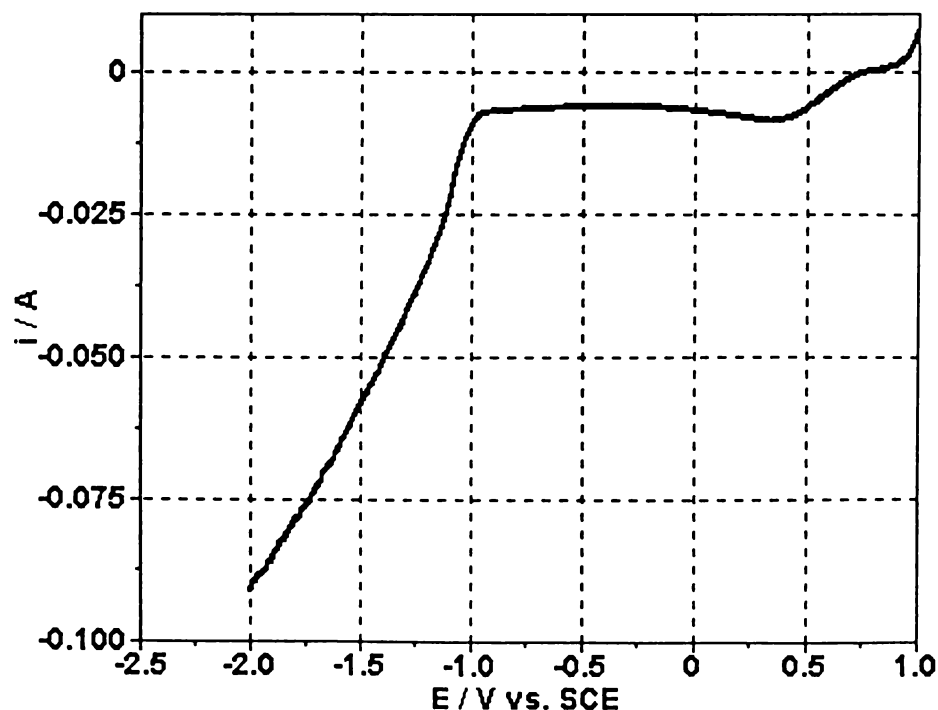


Figura 2.20. Voltamogramă liniară, LSV, electrod de grafit (I), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 0,02 V/s (1 → -2 V)

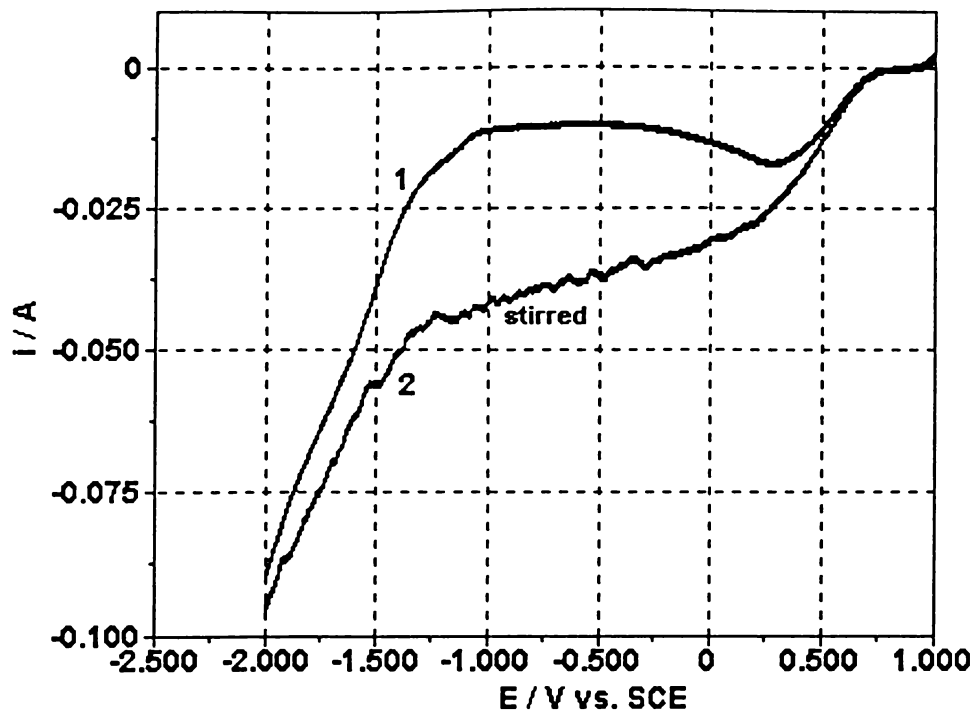


Figura 2.21. Voltamograme liniare, LSV, electrod de grafit (I), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 0,1 V/s ($1 \rightarrow -2$ V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată.

Creșterea pH-ului la 4,6 determină împingerea reducerii la potențiale mai negative, atât datorită scăderii potențialului de electrod cu creșterea pH-ului (relația Nernst) cât și unei posibile accentuări a blocării electrodului. Efectele agitării sunt neglijabile și comparabil mai slabe decât în cazul anterior.

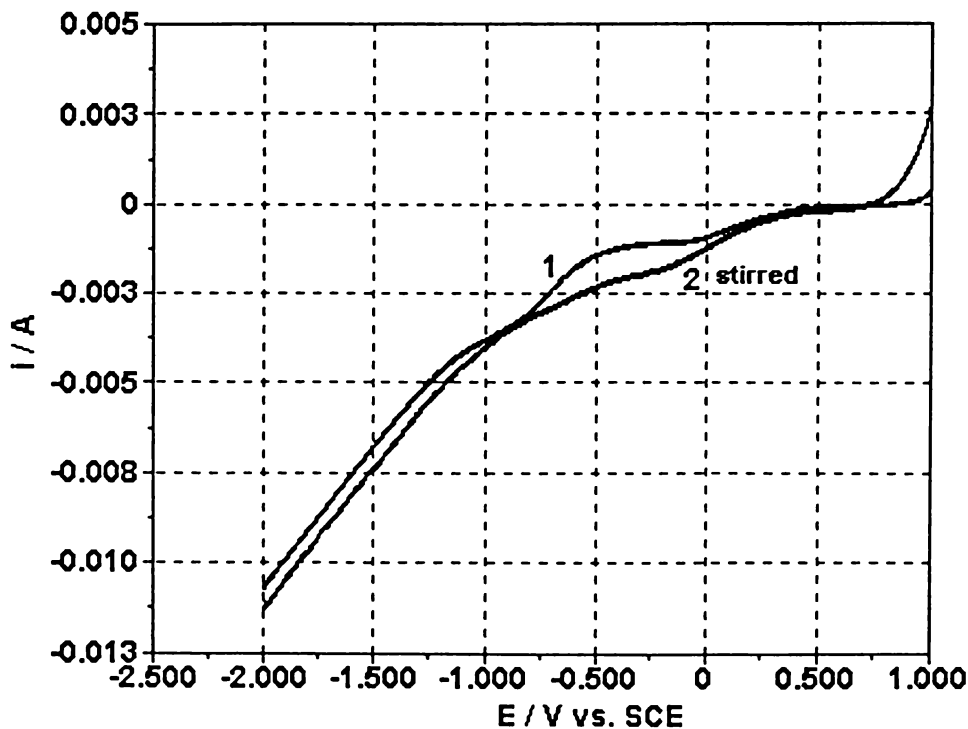


Figura 2.22. Voltametrie liniare, LSV, electrod de grafit (I), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 4,6; 0,1 V/s ($1 \rightarrow -2$ V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată.

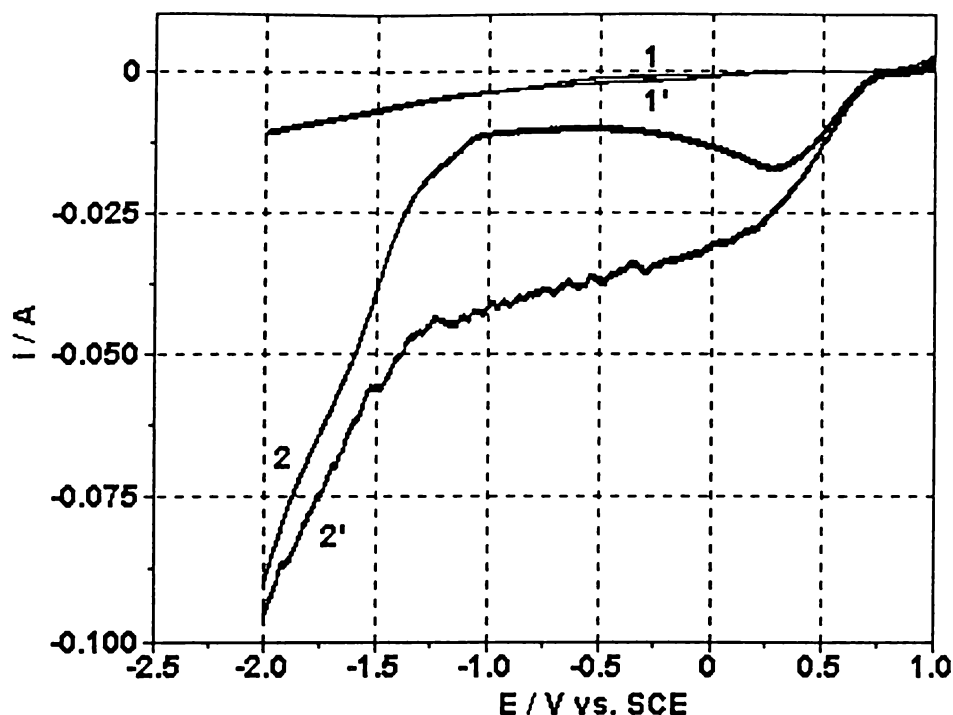


Figura 2.23. Voltamograme liniare, LSV, electrod de grafit (I), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, 0,1 V/s ($1 \rightarrow -2$ V); 1,1' - pH 1,6; 2, 2' pH 4,6; 1,2 – soluție neagitată, 1', 2' – soluție agitată.

Situația descrisă este redată în Figurile 2.22. și 2.23. Electroful este puternic polarizat chiar la densități de curent relativ mici, de exemplu de aproximativ -2V, ESC pentru circa $0,01 \text{ A/cm}^2$ (100 A/cm^2). Un rezultat similar este de așteptat și pe un alt catod, fiind dictat de pH-ul electrolitului și modificări de suprafață care măresc și supratensiunea proceselor. În cazul anterior agitarea mărește curentul, ceea ce se poate atribui pH-ului acid și solubilizării produșilor de reducere de pe electrod. La pH-ul mai mare, curenți mici și efectul neglijabil al agitării converge spre atribuirea unei blocări parțiale a suprafeței prin produși de tip hidroxid (sau săruri) insolubili în electrolit.

Comportarea catodică și anodică a fierului la pH 1,6 și în prezență de clorură, în soluție concentrată de dicromat, permite delimitarea unui domeniu în care agitarea soluției curăță suprafața catodică (ca și în cazul anterior). - Figurile 2.24. și 2.25. Procesul anodic (Figura 2.25) scoate în evidență limitarea sa la densități de curent foarte mari prin produșii de dizolvare ai fierului și de reducere a cromului chiar pe suprafață, deoarece domeniul de potențial o permite, polarizarea relativ mică și doar o ușoară limitare în domeniul densităților de curent de pînă la $0,025 \text{ A/cm}^2$, efectul agitării atît în ramura anodică cît și catodică cu deplasarea potențialului de coroziune, E la $I_{net} = 0$, spre valori mai pozitive la agitare cu circa 100 mV. Acest ultim aspect este deplin concordant cu faptul că în domeniul de potențial care corespunde la $I = 0$, fierul interacționează cu Cr(VI) direct, tip celulă de coroziune.

Modelul coroziunii motivează și deplasarea de potențial la agitare, prin creșterea curenților parțiali și satisfacerea condiției curent anodic, curent catodic egali la potențialul comun, mixt, de coroziune. Există toate condițiile privind instabilitatea termodinamică a fierului (diagrama Pourbaix) și cinetică pentru decurgerea proceselor fără curent, respectiv în sistem cu curent autoimpus. La

creșterea pH-ului la 4,6 s-a observat scăderea curenților catodici și anodici în același domeniu de potențial cu circa un ordin de mărime (Figurile 2.26., 2.27. și 2.28.); un efect relativ mic al agitării pentru curba catodică, respectiv un efect de depolarizare anodică urmat de o inversare, o creșterea a polarizării la agitare la densități de curent mai mari.

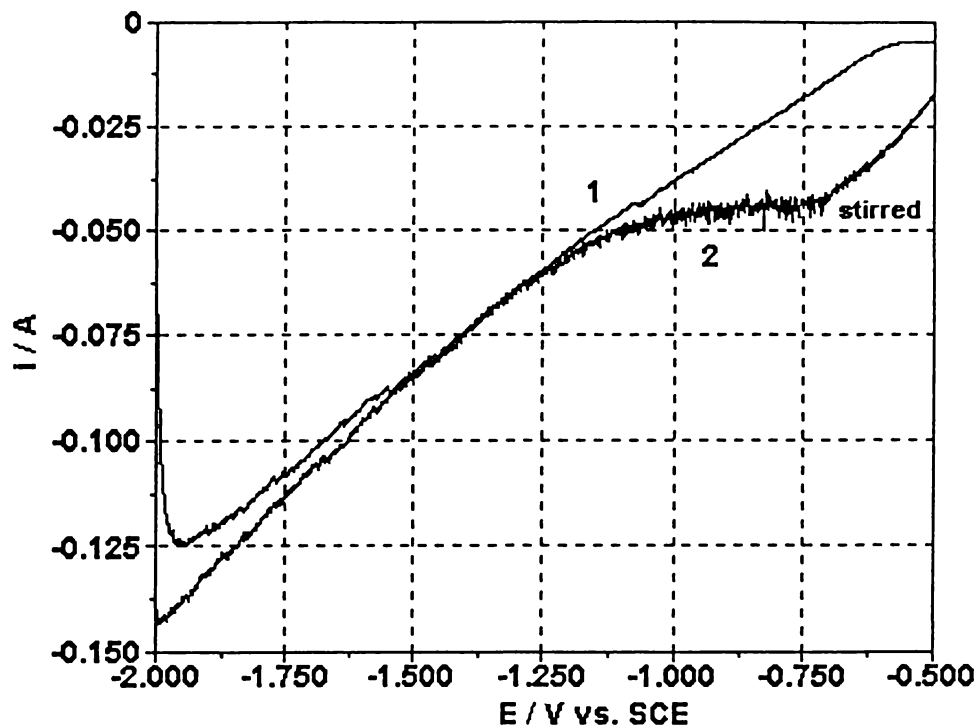


Figura 2.24. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 0,002 V/s (-2 → -0,5 V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată.

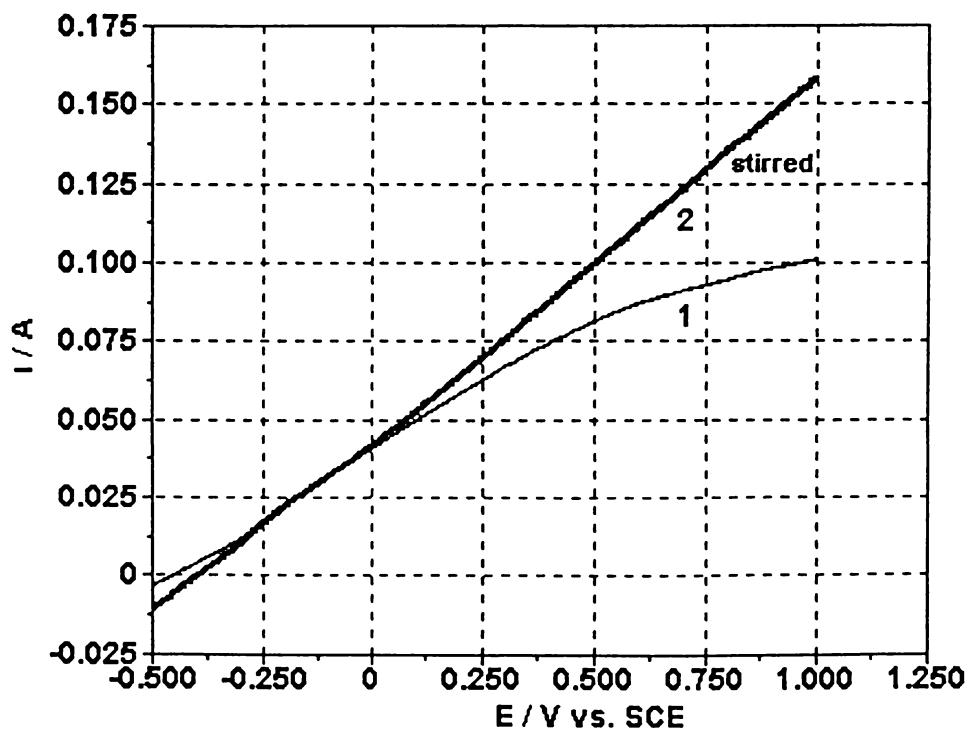


Figura 2.25. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 0,02 V/s (-0,5 → 1 V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată.

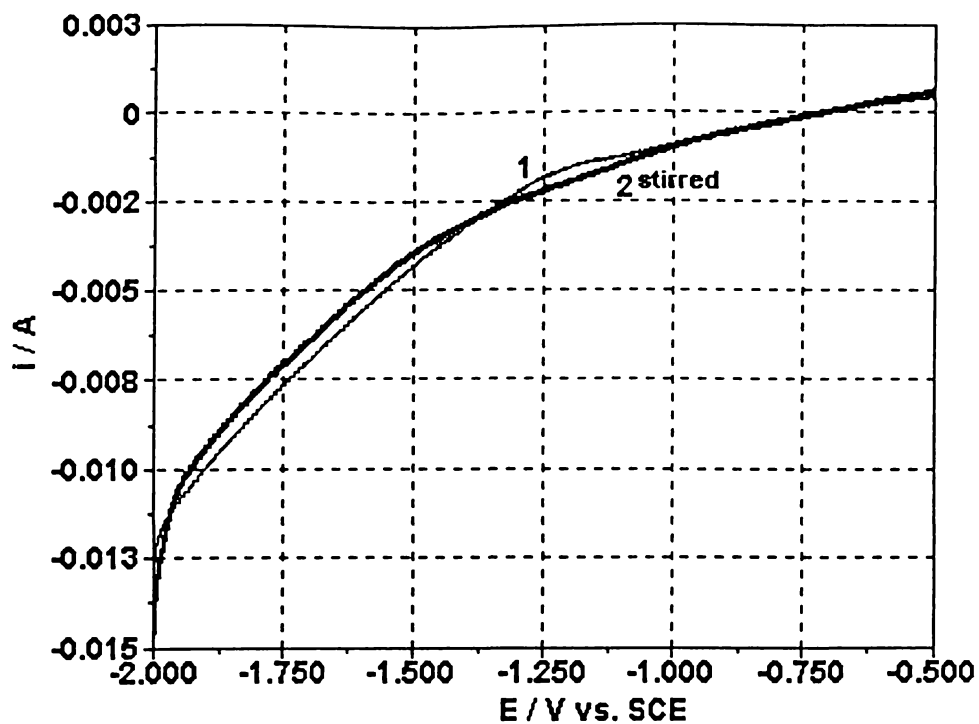


Figura 2.26. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 4,6; 0,02 V/s (-2 → -0,5 V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată.

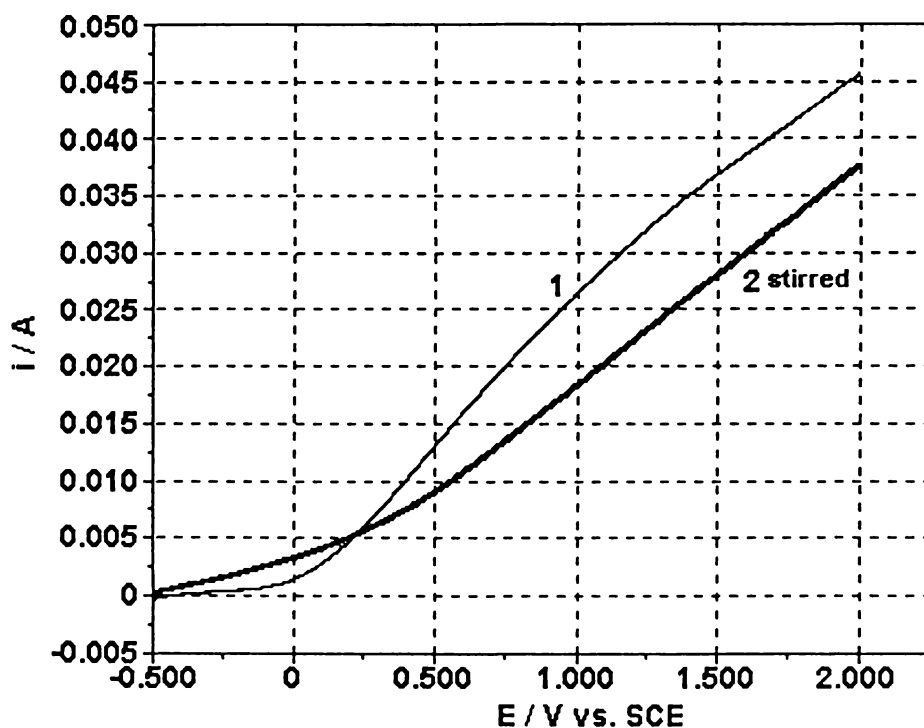


Figura 2.27. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 4,6; 0,02 V/s (-0,5 → 2 V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată.

Din punct de vedere practic orice blocare a suprafeței electrodului este de așteptat să ducă la creșterea densităților de curent reale și la polarizarea mai mare a

acestui. În mod uzual, în domeniul densităților de curent folosite în celula de electroseparare, polarizarea anodului corespunde la un potențial de circa 750 mV (pînă la 1250 mV la agitare). Din nou efectele constatate relevă efecte de suprafață și decurgerea unor reacții de reducere chiar pe suprafață cu formare de pelicule insolubile care acoperă parțial electrozii.

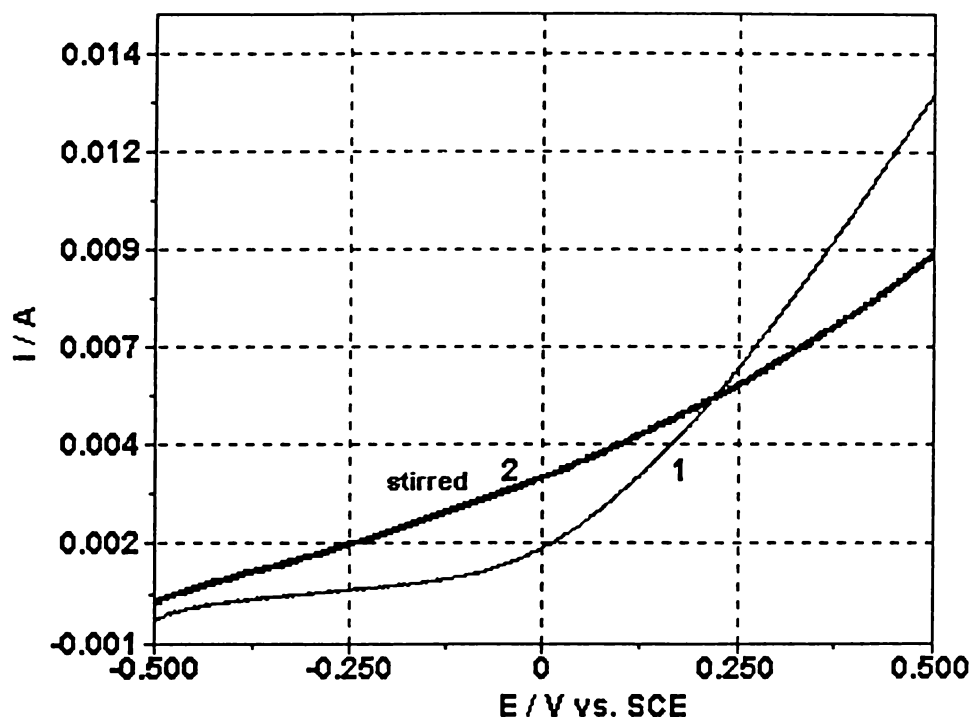


Figura 2.28. Curbe de polarizare, voltametrie liniară, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 4,6; 0,02 V/s (-0,5 → 2 V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată; detaliu.

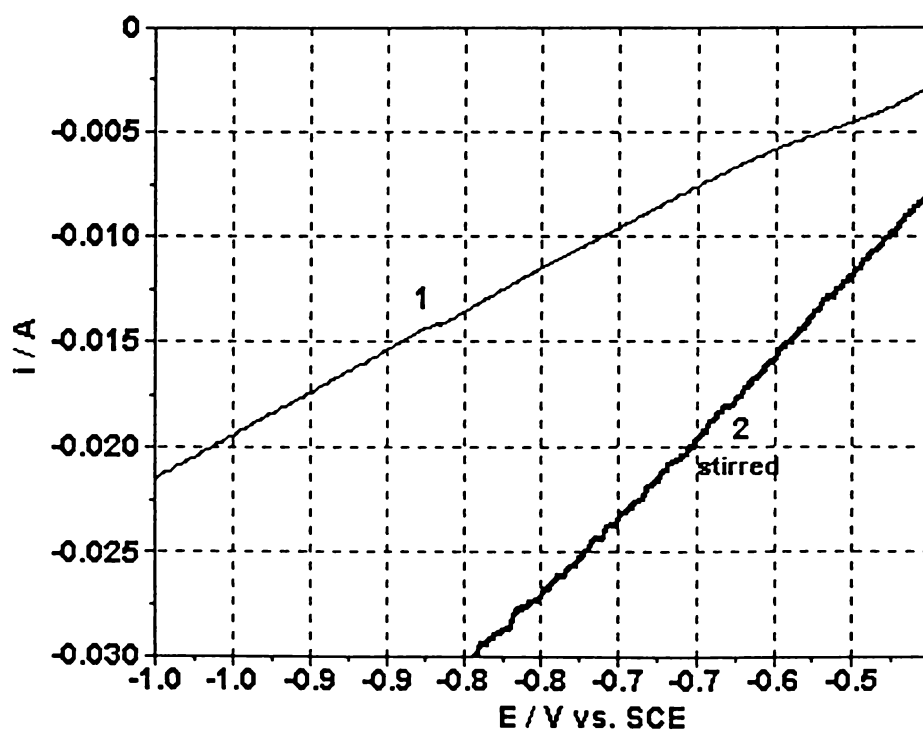


Figura 2.29. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 0,02 V/s (-2 → -0,5 V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată; detaliu.

Trasarea curbelor de polarizare în condiții similare de concentrație și pH, dar în prezența Na_2SO_4 , a arătat următoarele aspecte:

- curenți comparabili la reducerea pe grafit și legități similare ca și în cazul clorurii;
- efecte pregnante de depolarizare prin agitare la pH 1,6 (Figura 2.29.);
- la polarizarea anodică a electrodului de fier se observă că la densități de curent mari fierul se poate bloca mecanic cu produși de dizolvare la pH 1,6; agitarea deblochează sau accentuează deblocarea dependent de domeniu (Fig. 2.30.) în domeniul densităților de curent de lucru în celula de electrocoagulare-electroflotație anodul se dizolvă activ, curenții sunt mai mici decât la folosirea de clorură și efectul agitării este diferit (Figura 2.31.);

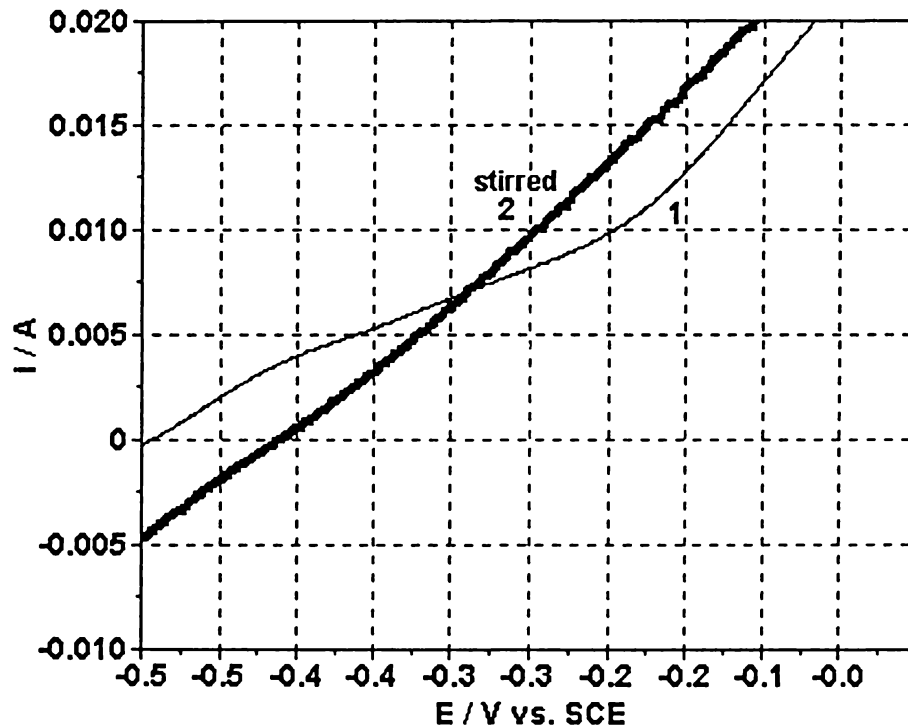


Figura 2.30. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 0,02 V/s (-0,5 → 2 V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată; detaliu.

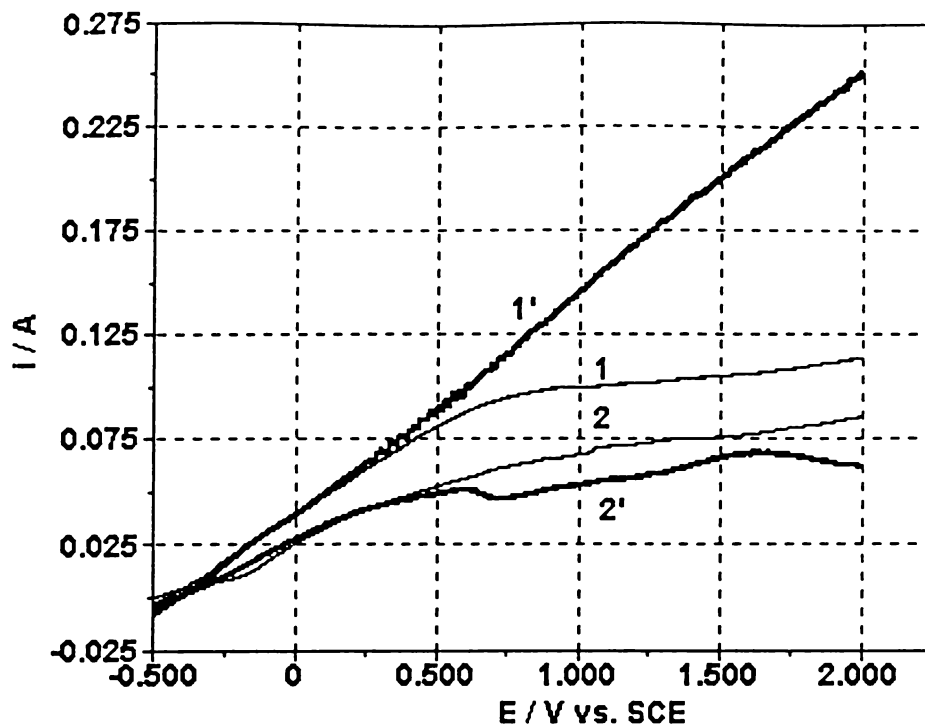


Figura 2.31. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), 1,1'- $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 2,2'- $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + Na_2SO_4 0,02 M, pH 1,6; 0,02 V/s (-0,5 → 2 V); 1,2 – soluție neagitată, 1',2' – soluție agitată

- trecerea la pH 4,6 are un efect similar ca și în cazul clorurii pentru procesul catodic pe fier, efectul agitării fiind totuși mai mare;

- la pH 4,6 în prezența SO_4^{2-} procesul anodic al dizolvării fierului asociat cu reducerea cromului pe fier decurge cu o polarizare mare în absența agitării, dar la agitare anodul se activează (Figura 2.32.);

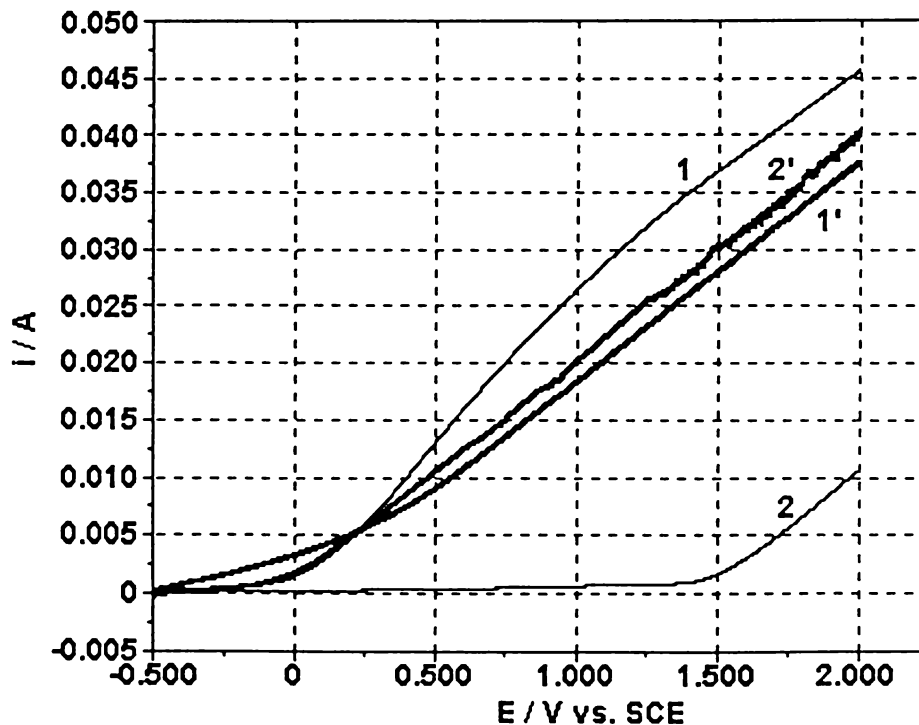


Figura 2.32. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), 1,1'- $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 4,6; 2,2'- $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + Na_2SO_4 0,02 M, pH 4,6; 0,02 V/s (-0,5 → 2 V); 1,2 – soluție neagitată, 1',2' – soluție agitată

- o comparație între procesul catodic la pH 1,6 și 4,6, în prezență de sulfat, este detaliată în Figura 2.33. și prezintă similitudini cu aceea din cazul clorurii.

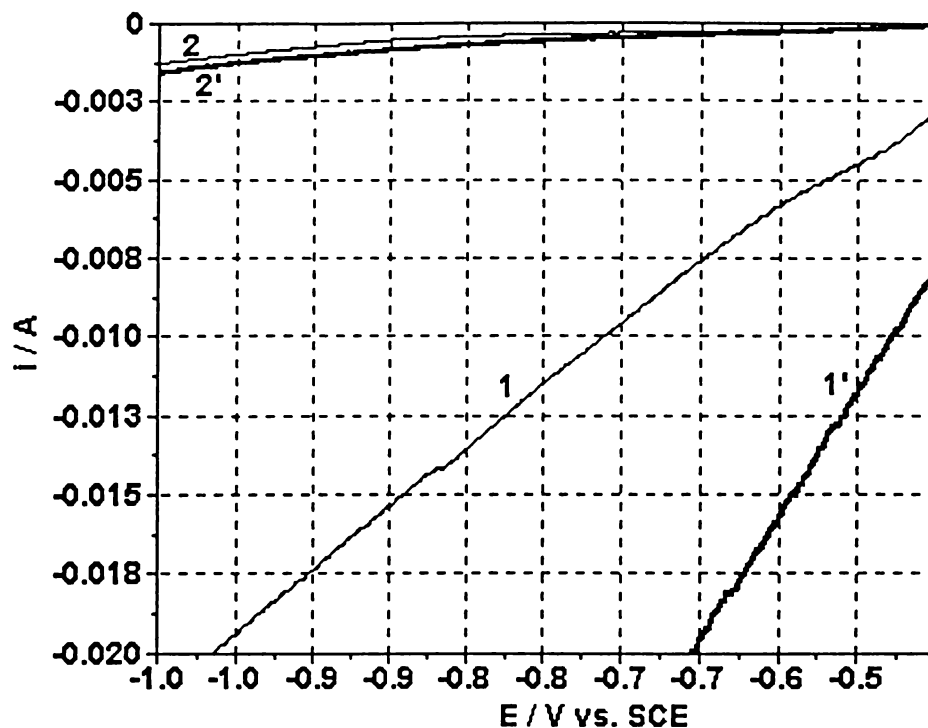


Figura 2.33. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + Na_2SO_4 0,02 M, 1,1'- pH 1,6; 2,2'- pH 4,6; 0,02 V/s (-0,5 → 2 V); 1,2 – soluție neagitată, 1',2' – soluție agitată

Curbele de polarizare trasate pentru soluții de 10 și 20 de ori mai diluate de $K_2Cr_2O_7$ și H_2CrO_4 (0,0025 și 0,00125 M) au relevat, în condiții similare cu cele anterioare, dependențe comparabile cu cele cunoscute exceptând curenți sensibili mai mici la curbele catodice în domeniul de reducere precum și la dizolvarea fierului. În Figura 2.34.-2.41. sunt redată selectiv câteva exemple. În Figura 2.34. se compară curenții de peak și limită, evidențiindu-se prima treaptă de reducere și controlul prin difuziune la concentrații de 0,0025 și 0,025 M. La concentrația de 0,0025 M potențialul de peak este situat la $E_p \approx 0,555$ V, ESC. Figura 2.35. redă dizolvarea fierului și efectul agitării (blocare ușoară, reacție chiar pe suprafață). Pentru domeniul de lucru al celulelor de electroseparare se poate evalua o tensiune minimă de circa 1 V dacă procesele se desfășoară pe electrozi activi.

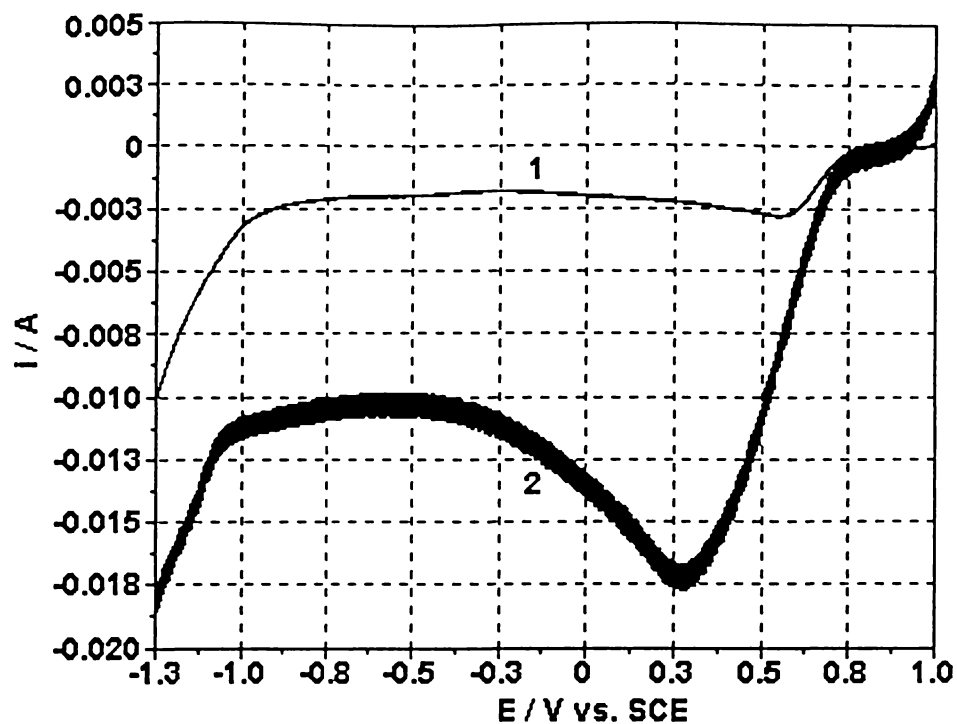


Figura 2.34. Voltamograme liniare, LSV, electrod de grafit (I), 1 - $K_2Cr_2O_7$ 0,0025 M + Na_2SO_4 0,02 M, 2 - $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + Na_2SO_4 0,02 M, pH 1,6.

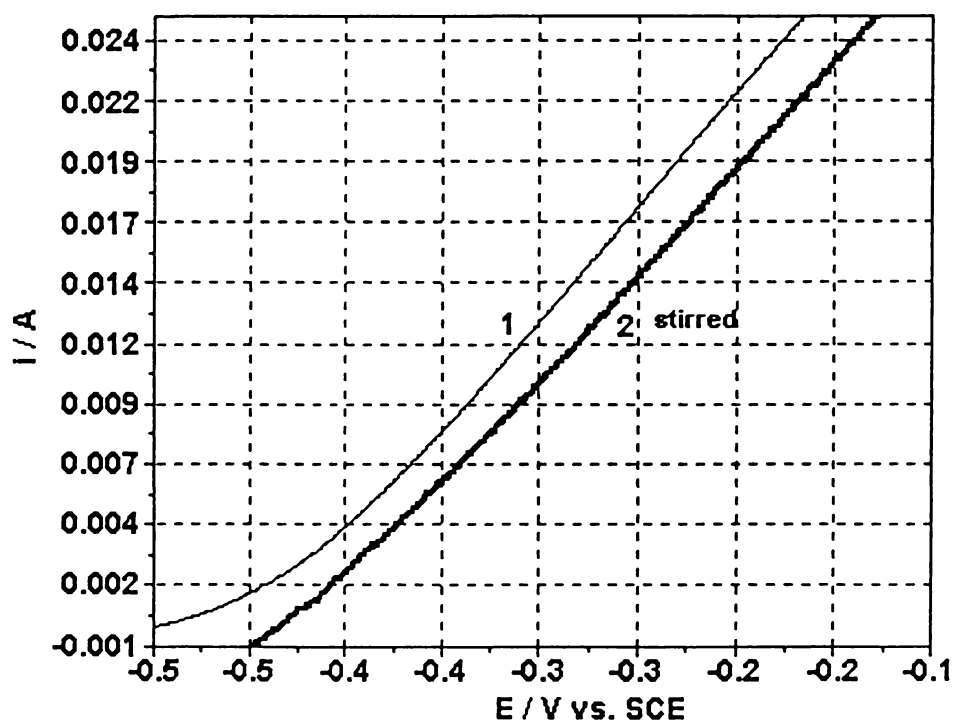


Figura 2.35. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,0025 M + $NaCl$ 0,02 M, pH 1,6; 0,02 V/s (-0,5 → 3 V); 1 – soluție neagitată, 2 – soluție agitată; detaliu.

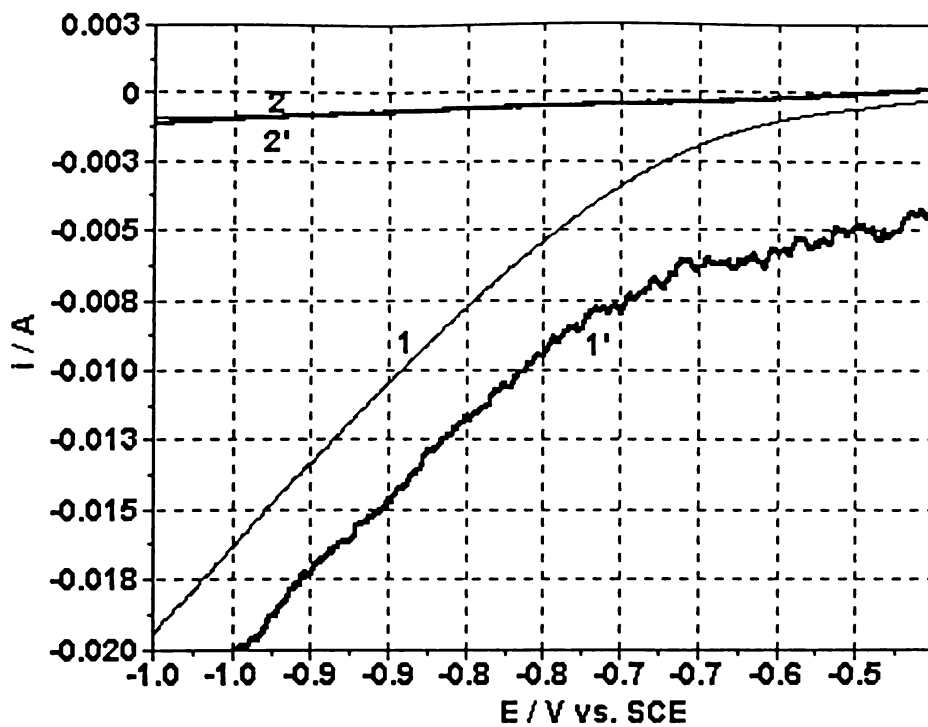


Figura 2.36. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, 1,1' - pH 1,6; 2,2' – pH 4,6; 0,02 V/s (-0,5 → -2 V); 1,2 – soluție neagitată, 1',2' – soluție agitată; detaliu.

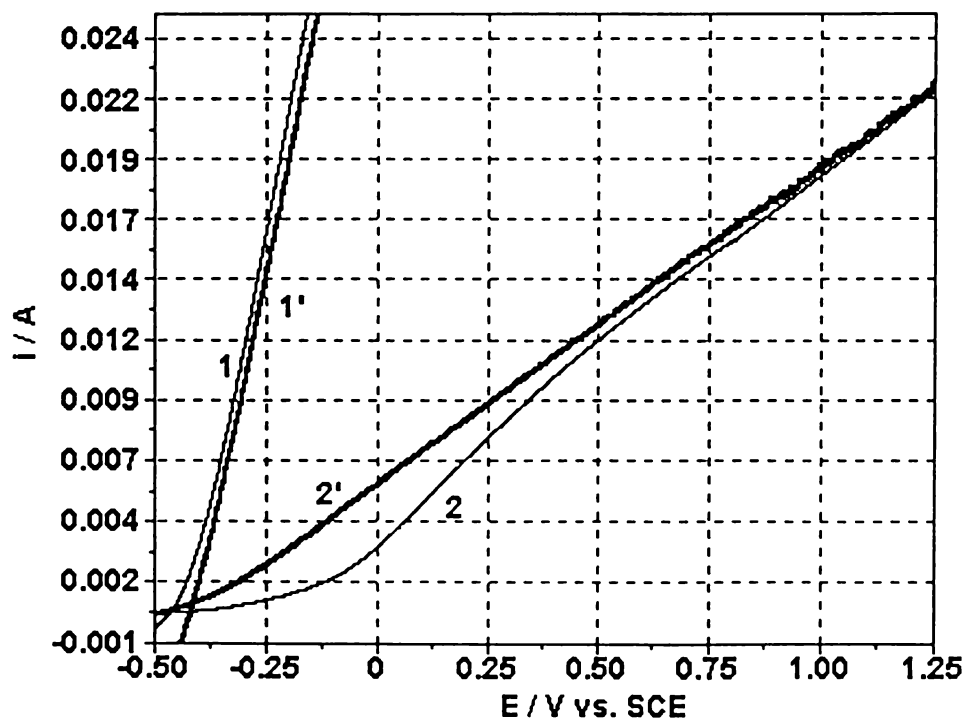


Figura 2.37. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, 1,1' - pH 1,6; 2,2' – pH 4,6; 0,02 V/s (-0,5 → 3 V); 1,2 – soluție neagitată, 1',2' – soluție agitată; detaliu.

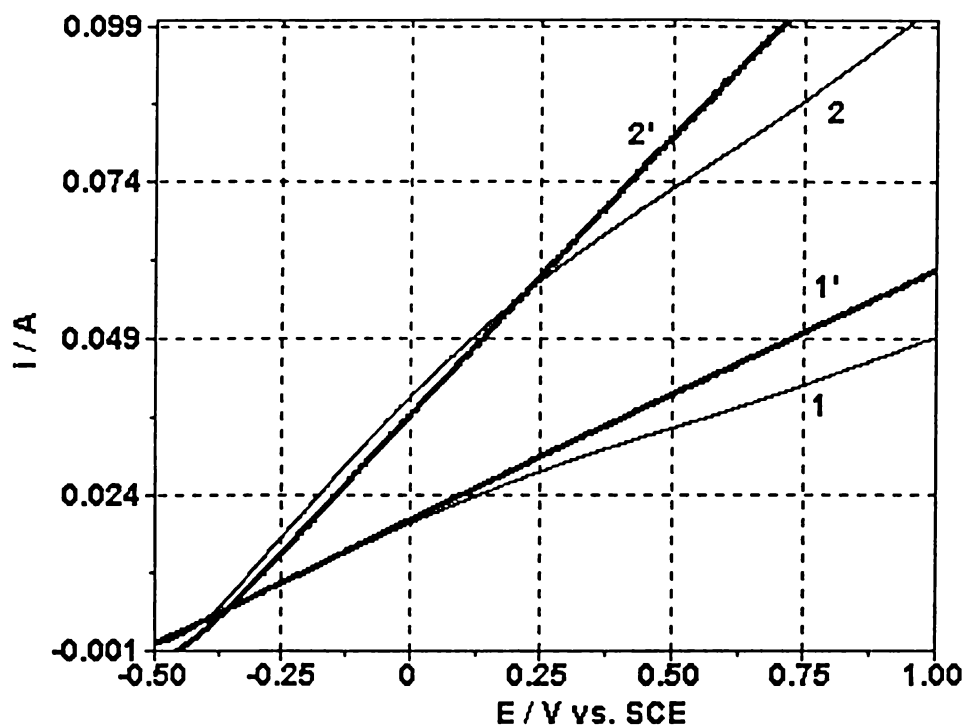


Figura 2.38. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), 1,1' - $K_2Cr_2O_7$ 0,0025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 2,2' $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; 0,02 V/s (-0,5 → 3 V); 1,2 – soluție neagitată, 1',2' – soluție agitată; detaliu.

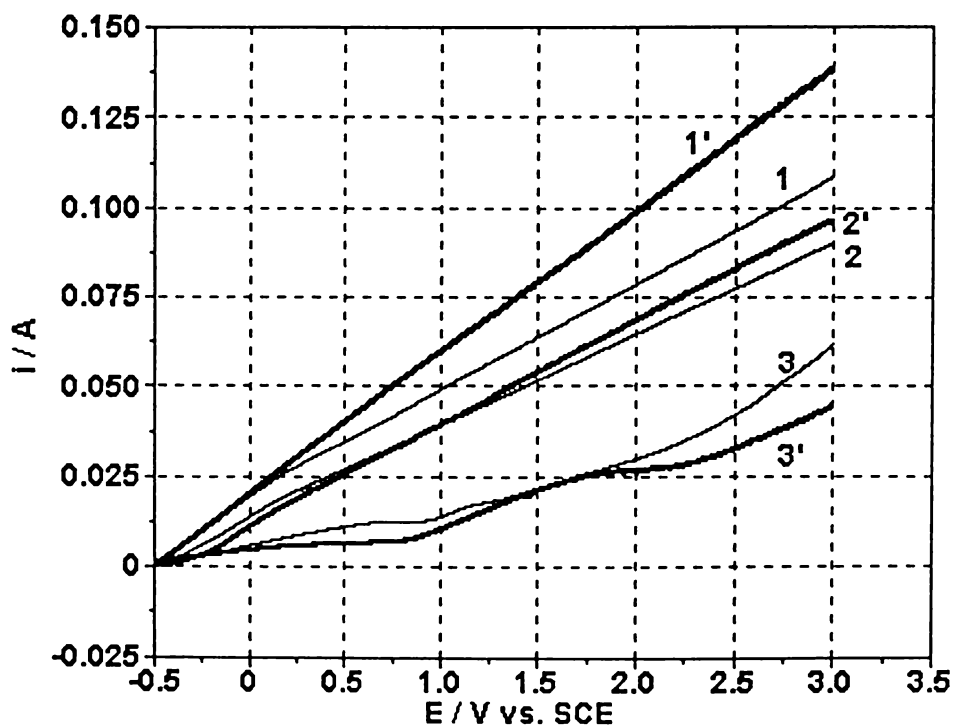


Figura 2.39. Voltamograme liniare, LSV, electrod de fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,00125 M + Na_2SO_4 0,02 M, 1,1' - pH 1,6; 2,2' – pH 4,6; 3,3' – pH 10,2; 0,02 V/s (-0,5 → 3 V); 1,2,3 – soluție neagitată, 1',2',3' – soluție agitată.

Este interesant de comparat curbele catodice de polarizare pe fier și grafit la pH 4,6 și în prezență de NaCl (Figura 2.40.). Domeniul reducerii este împins spre potențiale mai negative ca urmare a scăderii potențialului sistemului Cr(VI)-Cr(III). Aspecte similare apar și la reducerea Cr(VI) pe grafit la pH-urile 1,6; 4,6 și 10,2 exemplificate în regim de agitare prin curbele din Figura 2.41.

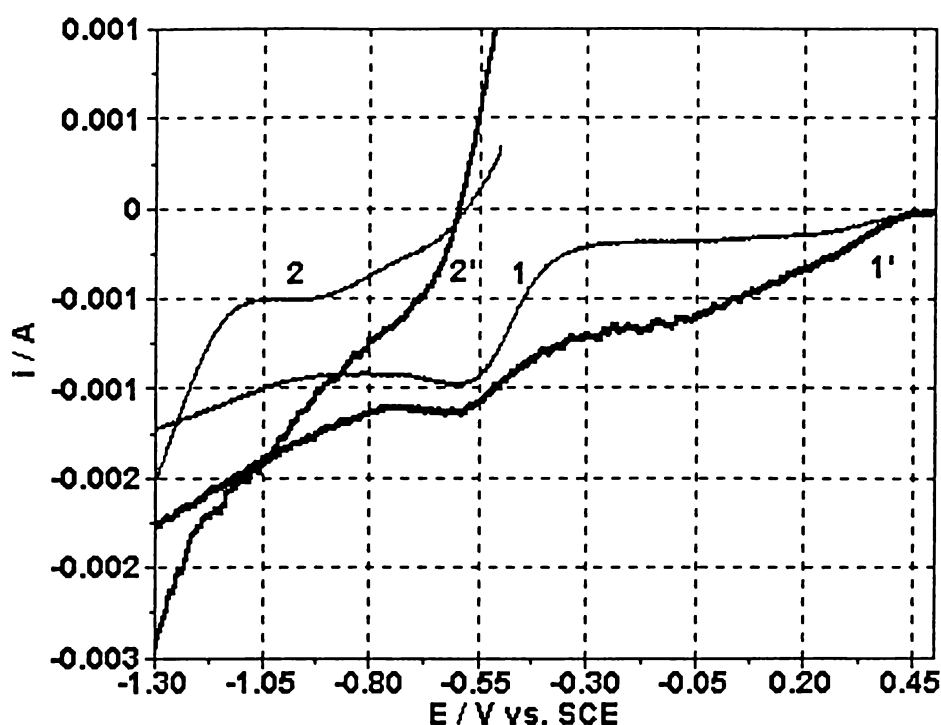


Figura 2.40. Voltamograme liniare, LSV, electrozi de grafit (I) și fier (oțel carbon), $K_2Cr_2O_7$ 0,00125 M + NaCl 0,02 M, pH 4,6; 0,02 V/s (1 → -2 V); 1,1'- grafit, 2,2'-fier; 1,2 – soluție neagitată, 1',2' – soluție agitată.

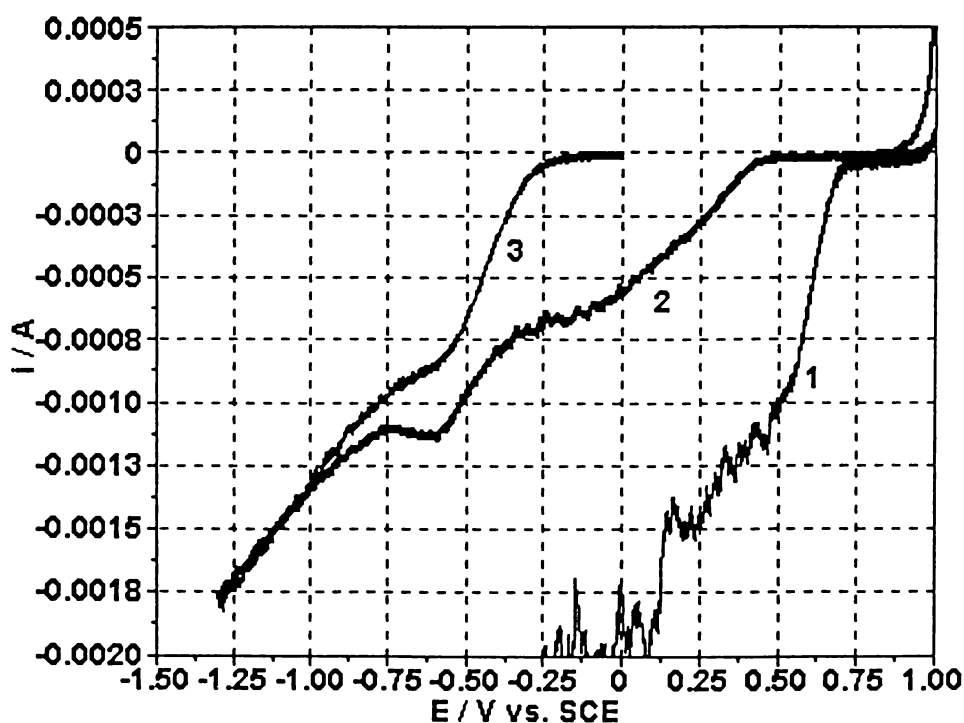


Figura 2.41. Voltamograme liniare, LSV, electrod de grafit (I), $K_2Cr_2O_7$ 0,00125 M + NaCl 0,02 M, 1- pH 1,6; 2 – pH 4,6; 3 – pH 10,2; 0,02 V/s (1 → -1,3; 0 → -1,3 V); soluție agitată.

2.3.2.8.3. Concluzii

Datele de polarizare redade prin curbele voltampermetrice au evidențiat următoarele aspecte:

- Reducerea directă a cromului decurge, în toate domeniile de pH urmărite, cu împingerea sa spre potențiale mai negative la creșterea pH-ului pe seama creșterii corespunzătoare a potențialului Cr(VI)-Cr(III) și desfășurării reacției de electrod la pH mai ridicat;

- Dizolvarea fierului decurge activ atât în prezența clorurii cât și a sulfatului. Efecte de inhibiție și pasivare se pot manifesta la pH slab acid tinzând spre neutru, când se intră ușor în domeniul inactivării superficiale a fierului. Există premise critice la care blocarea parțială a anodului sau istoria electrodului (cazul celulelor de electroseparare) să permită instituirea unor densități de curent reale mari și a blocării progresive a anodului.

- Disponerea curbelor de polarizare și efectele agitării influențează controlul proceselor prin transport de masă și efecte de suprafață, adică blocări parțiale cu produși de reacție (săruri sau hidroxizi) și deblocări parțiale, fluctuante, prin dizolvarea acestora (oscilații);

- Disponerea curbelor de polarizare pe fier a evidențiat implicarea proceselor autoimpuse (tip coroziune) în prezență de Cr(VI) cu cele impuse. Această interpretare este susținută și de deplasarea potențialului de trecere prin curent zero la sistemul neagitat și agitat;

- Corelat cu datele de reducere cu fier (v. m. d.) în mediu acid s-ar putea postula că la $\text{pH} < 2$, reducerea cromului și dizolvarea fierului în condiții autoimpuse ar corespunde la început unei stoichiometrie Fe/Cr de 1/1, adică oxidării directe a fierului la Fe(III) în asociere cu reducerea Cr(VI) la Cr(III) chiar pe electrod; disponerea potențialelor de curent zero (v. cronopotentograme) nu certifică univoc aceasta ipoteză.

- Peak-urile și palierele de reducere ale Cr(VI) de pe curbele de polarizare sunt în majoritatea cazurilor evidente. Alte trepte de reducere nu au fost evidențiate clar, deoarece se intră și în domeniul descărcării hidrogenului.

- Curbele de polarizare permit o evaluare orientativă a regimului de tensiune electrică în celulele de electrocoagulare-electroflotație.

Observație: Alte aspecte sunt detaliate în paragraful următor.

2.3.2.9. Câteva detalieri referitoare la datele voltametrice privind implicarea speciei electrochimic active Cr(VI) [278,282,289]

În cele ce urmează ne vom referi la următoarele situații: a) electrodul de fier slab aliat (oțel carbon) și b) electrozi de grafit, detaliind date de voltametrie liniară și ciclică (variantele potențiostatică) obținute în prezența cromului (VI).

a) **Electrodul de fier (oțel carbon)**. Exemplul selectat se referă la compararea curbelor de polarizare obținute în mediu slab acid ($\text{pH} = 3$) și soluție foarte diluată de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,025 mM, sugerând o etapă limită în evoluția reducerii cromului (VI) și evaluarea posibilităților de continuare a sa la condiția unei polarizări impuse.

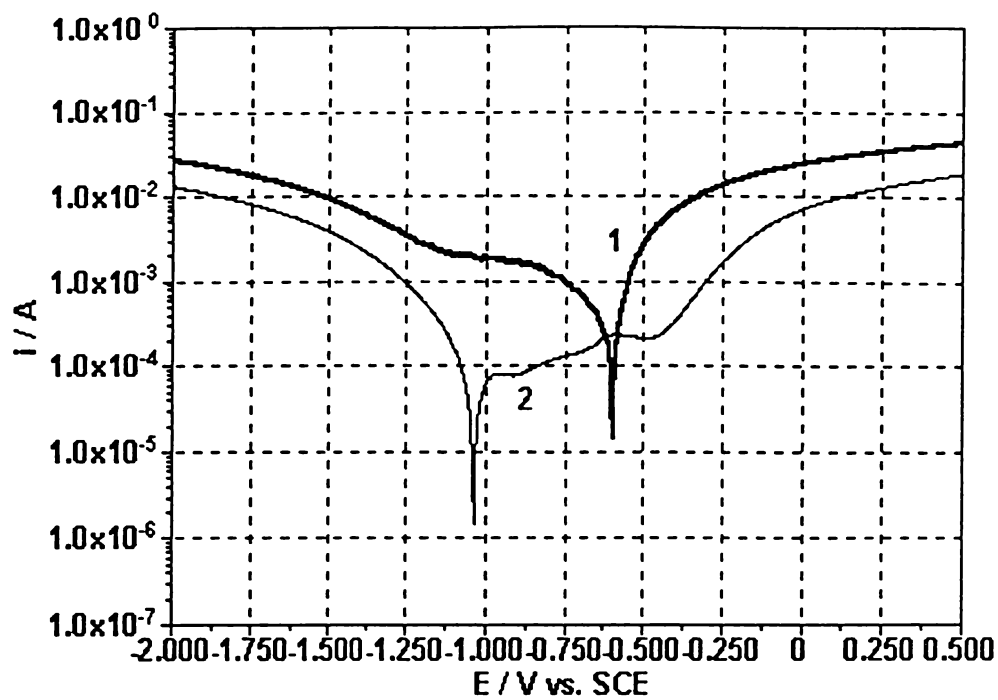


Figura 2.42. Voltamograme potențiodinamice (LSV) pentru electrod de fier (oțel carbon): (1) Na_2SO_4 0,1 M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,025 mM, pH 3; (2) Na_2SO_4 0,1 M pH 3, soluție agitată; 0,02 V/s.

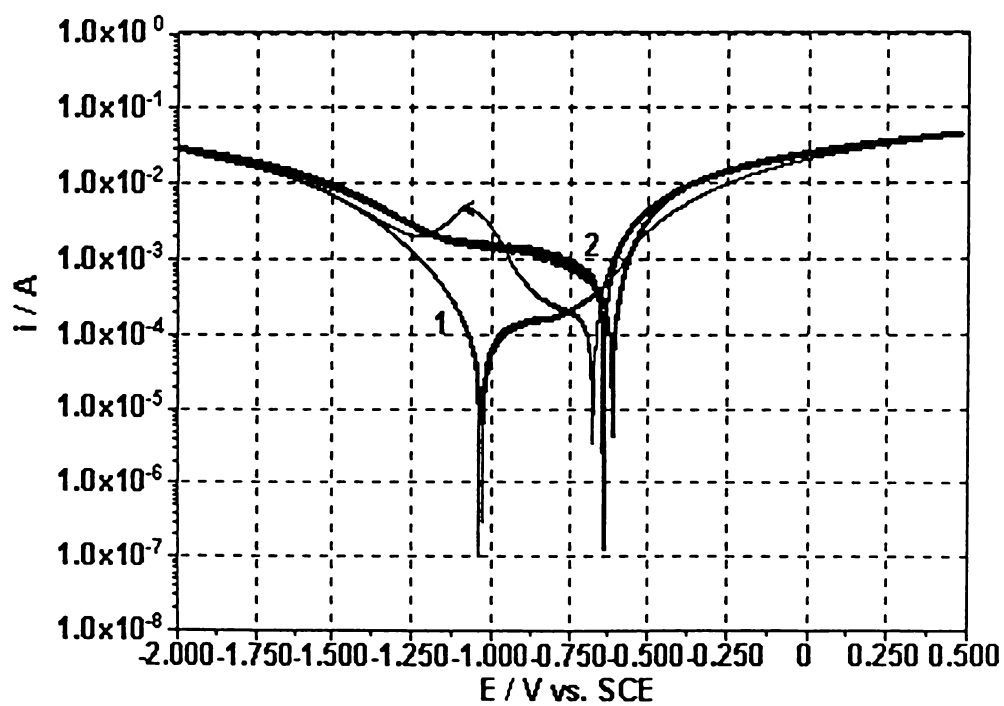


Figura 2.43. Voltamograme ciclice (CVL) pentru electrod de fier (oțel carbon) în Na_2SO_4 0,1 M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,025 mM, pH 3; (1) soluție neagitată; (2) soluție agitată; 0,02 V/s.

Polarizarea s-a realizat în sensul -2 la $+0,5$ V, vs. ESC. Se observă că luând ca reper prezența exclusivă a electrolitului de fond, Na_2SO_4 0,1 M la același pH (pH = 3) curba de polarizare LSV a fierului a manifestat o deplasare a potențialului său de trecere prin curentul zero spre potențiale mult mai pozitive în prezența Cr(VI). Totodată se observă sectorul de reducere pe ramura catodică și respectiv cel de dizolvare activă pe ramura anodică. Evident sistemul lucrează în condițiile de potențial mixt, potențialul de trecere prin zero este ca atare un potențial mixt care corespunde condiției $I_a = I_c$ (curenți anodic și catodic egali, v. Figura 2.6), respectiv curba de polarizare 1 este o curbă rezultantă.

Voltamogramele ciclice (CVL) obținute la aceeași viteză de polarizare (Figura 2.43.) pentru soluția cu conținut de crom evidențiază o componentă catodică (curba 1) pe curba reversă, care se poate atribui stratului superficial de Fe(III) și cromat-cromit format chiar pe electrod. La agitarea soluției acest sector catodic este practic identic pentru sensurile forward și revers, sugerându-se o situație staționară a suprafeței electrodului la îndepărtarea produsului de reacție. Agitarea soluției împinge și potențialul de curent zero spre valori mai pozitive, reducând totodată histerezisul între curbele directă și reversă.

b) **Electrozii de grafit.** S-au utilizat electrozii de grafit de tip A și B, menționați în capitolul privind modul de lucru (A – grafit pur, B – grafit tehnologic). Câteva aspecte generale au fost deja semnalate în capitolul anterior la utilizarea grafitului de tip A. În Figurile 2.44 – 2.52. se detaliază voltamograme liniare (LSV) și ciclice (CVL), trasate, în general, de la potențialul $+1$ spre -1 , respectiv $-1,5$ V, vs. ESC.

Voltamogramele au fost obținute în absența agitării soluției, pentru diferite concentrații de Cr(VI), introdus ca dicromat sau acid cromic, respectiv pentru diferite viteze de scanare.

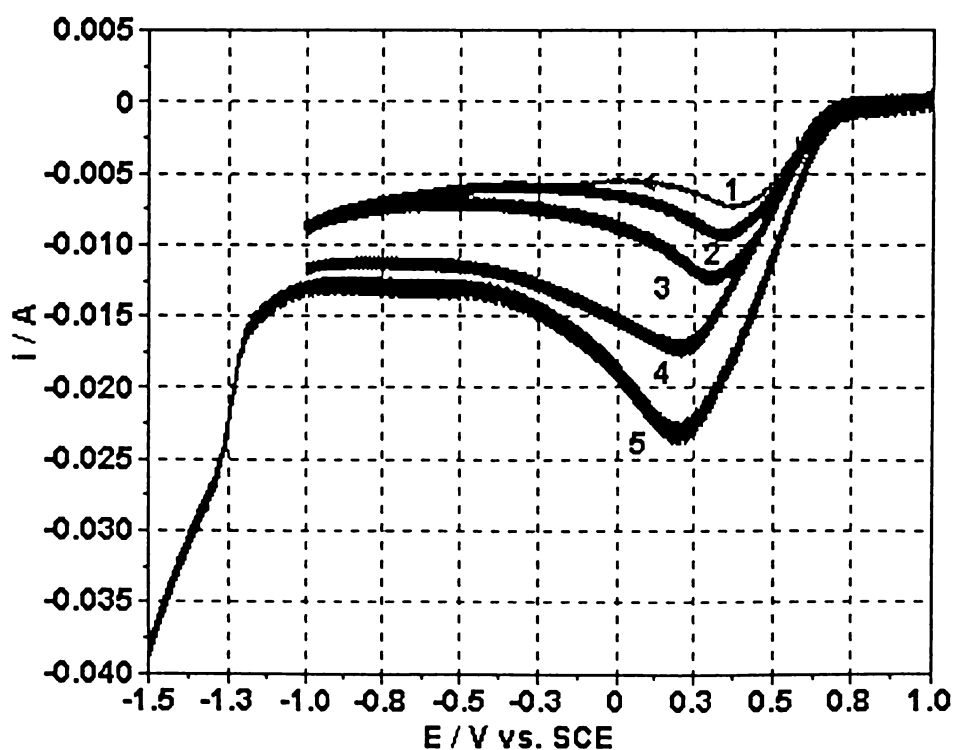


Figura 2.44. Voltamograme potențiodinamice (LSV), electrod de grafit tip A, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,025 M + NaCl 0,02 M, pH 1,6; viteză de scanare: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,04; 4 – 0,1; 5 – 0,2 V/s.

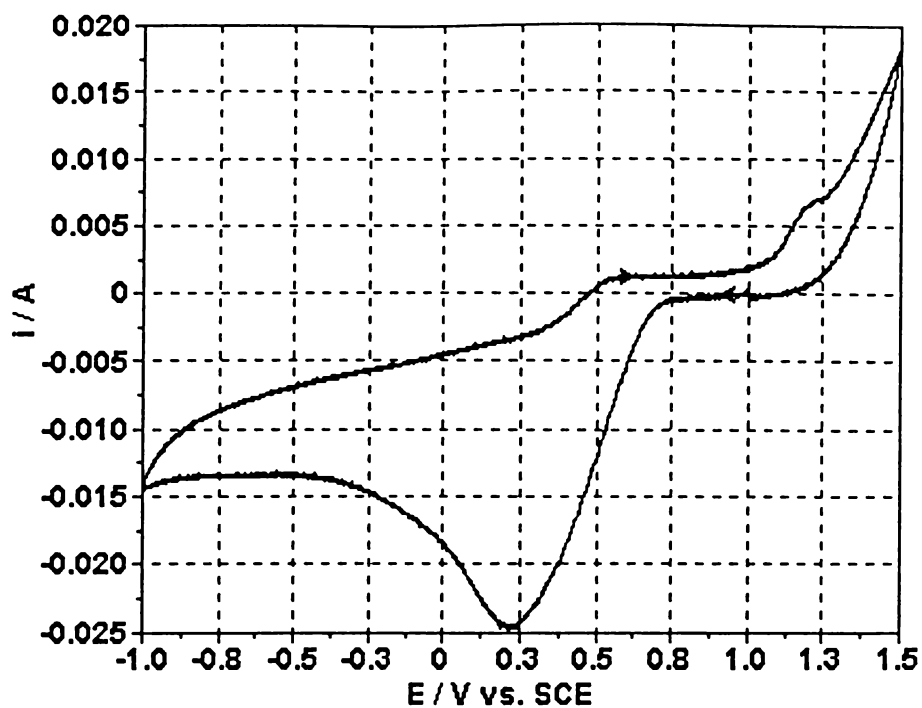


Figura 2.45. Voltamogramă ciclică (CVL), electrod de grafit tip A, $K_2Cr_2O_7$ 0,025 M + Na_2SO_4 0,02 M, pH 1,6; viteză de scanare 0,2 V/s.

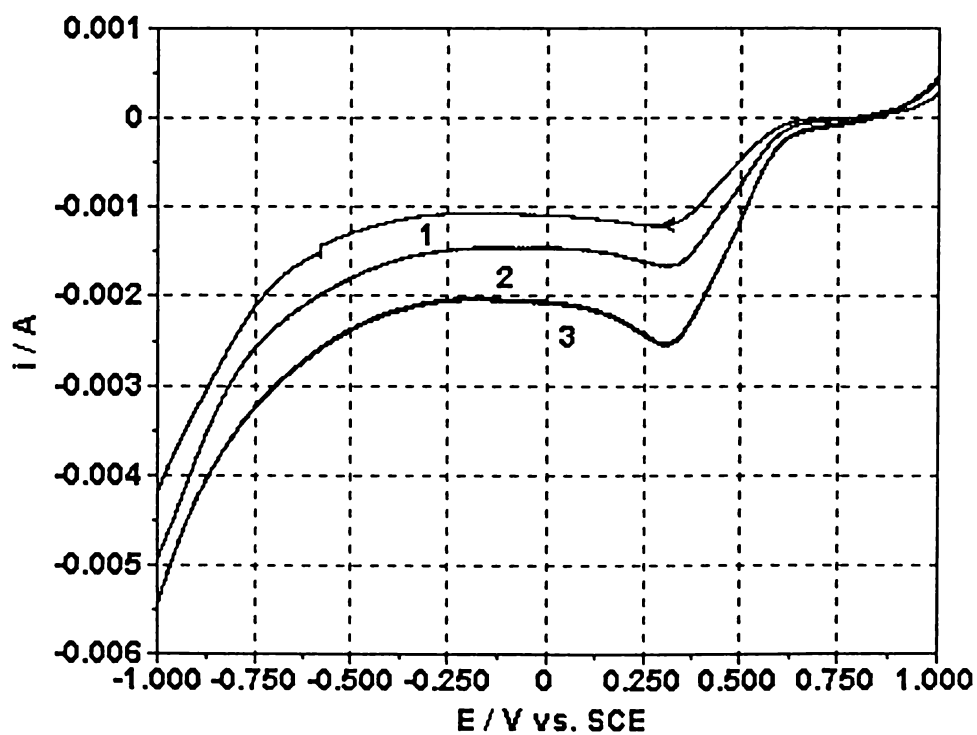


Figura 2.46. Voltamogramă (LSV), electrod de grafit tip A, $K_2Cr_2O_7$ 0,005 M + Na_2SO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,05 M; viteze de scanare: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,04 V/s.

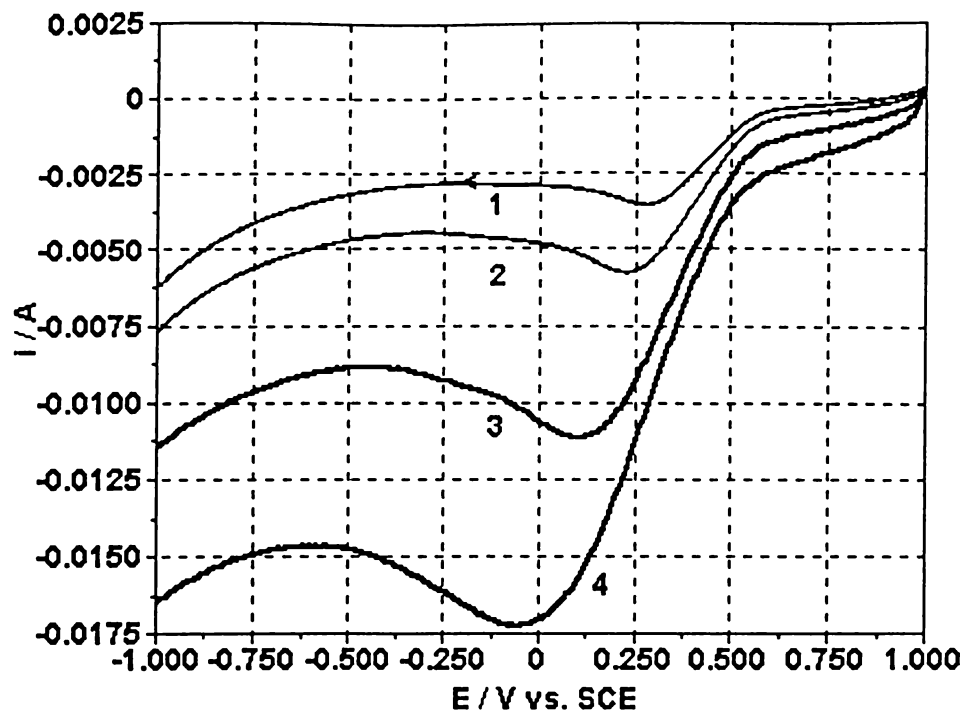


Figura 2.47. Voltamogramă (LSV), electrod de grafit tip A, $K_2Cr_2O_7$ 0,005 M + Na_2SO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,05 M; viteză de scanare: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 - 1 V/s.

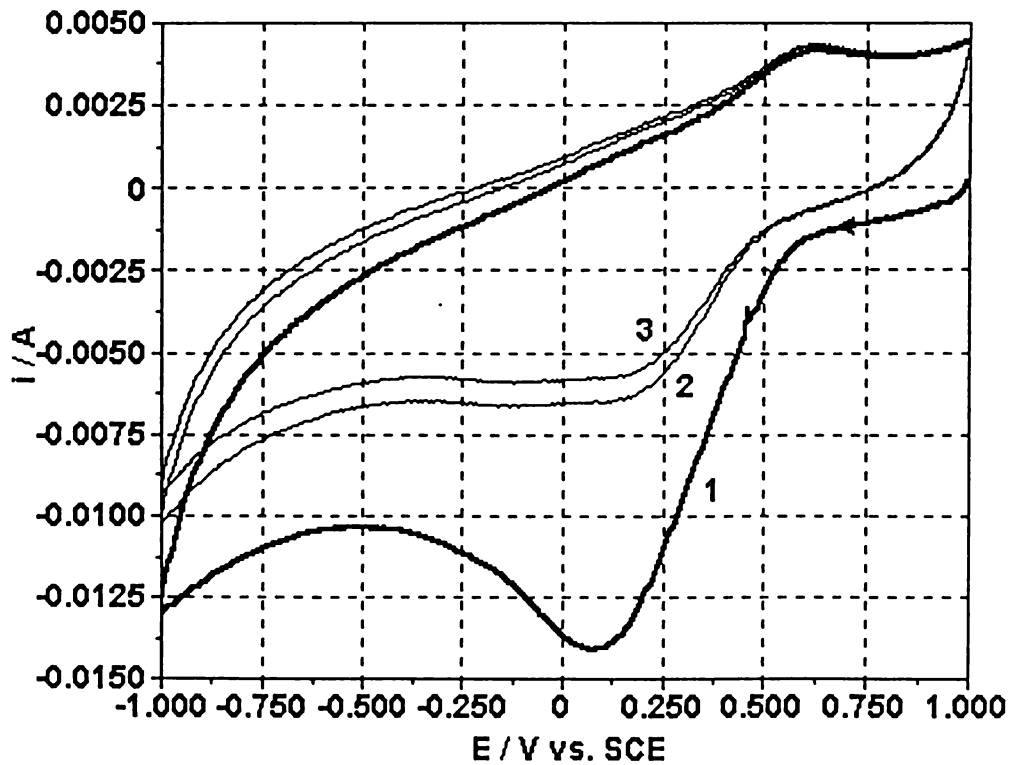


Figura 2.48. Voltamogramă ciclică (CVL), electrod de grafit tip A, $K_2Cr_2O_7$ 0,005 M + Na_2SO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,05 M; viteză de scanare 0,5 V/s; 1 – scan 1; 2 – scan 2; 3 – scan 3.

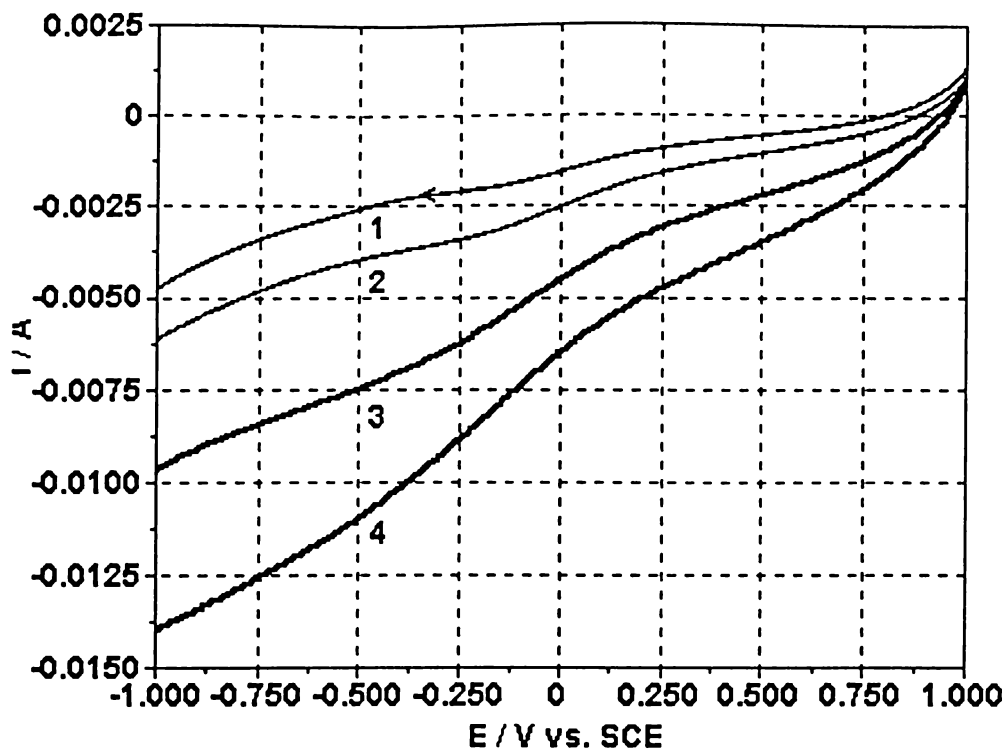


Figura 2.49. Voltamogramă (LSV), electrod de grafit tip A, $K_2Cr_2O_7$ 0,005 M + Na_2SO_4 0,1 M, pH 7; viteză de scanare: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 - 1 V/s.

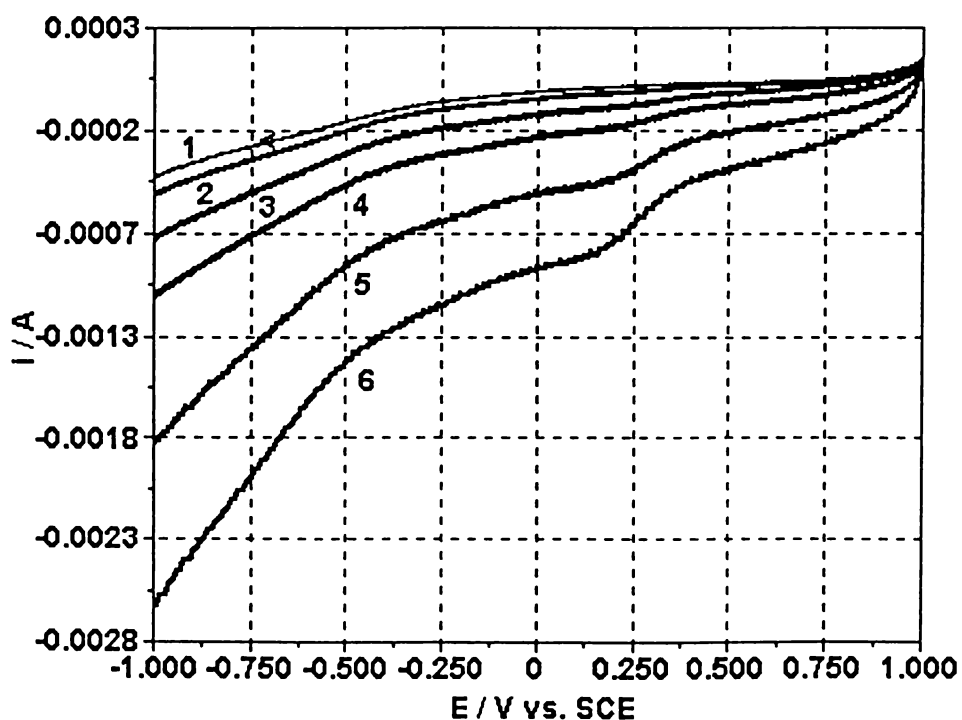


Figura 2.50. Voltamogramă (LSV), electrod de grafit tip A, $K_2Cr_2O_7$ 0,001 M + Na_2SO_4 0,1 M; viteză de scanare: 1 – 0,02; 2 – 0,04; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; 6 - 1 V/s.

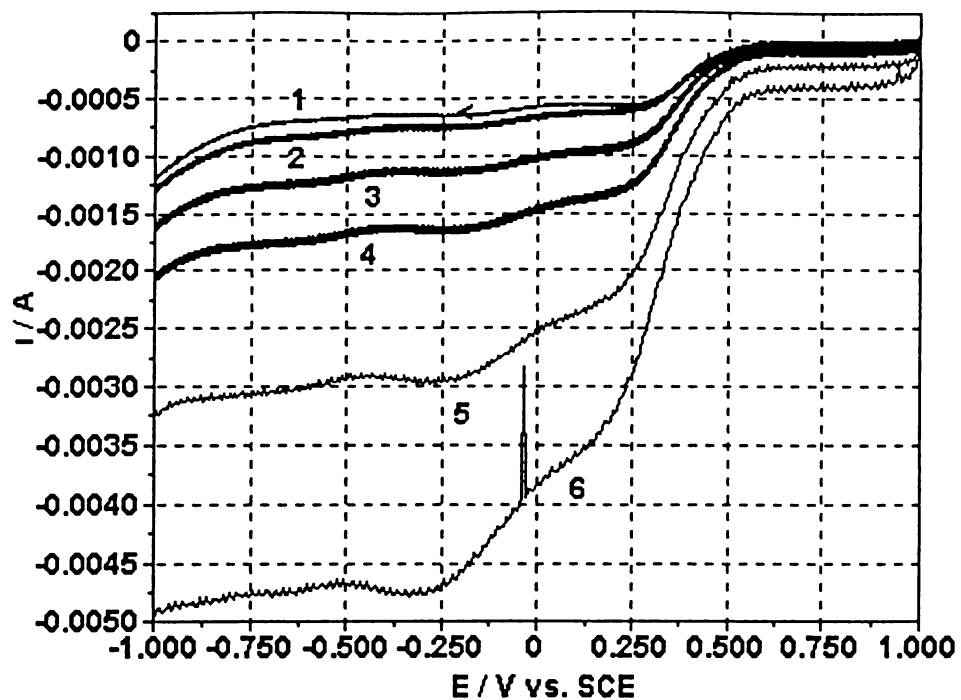


Figura 2.51. Voltamograme, electrod de grafit tip B, $K_2Cr_2O_7$ 0,002 M + Na_2SO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,05 M; viteză de scanare: 1 – 0,02; 2 – 0,04; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; 6 - 1 V/s.

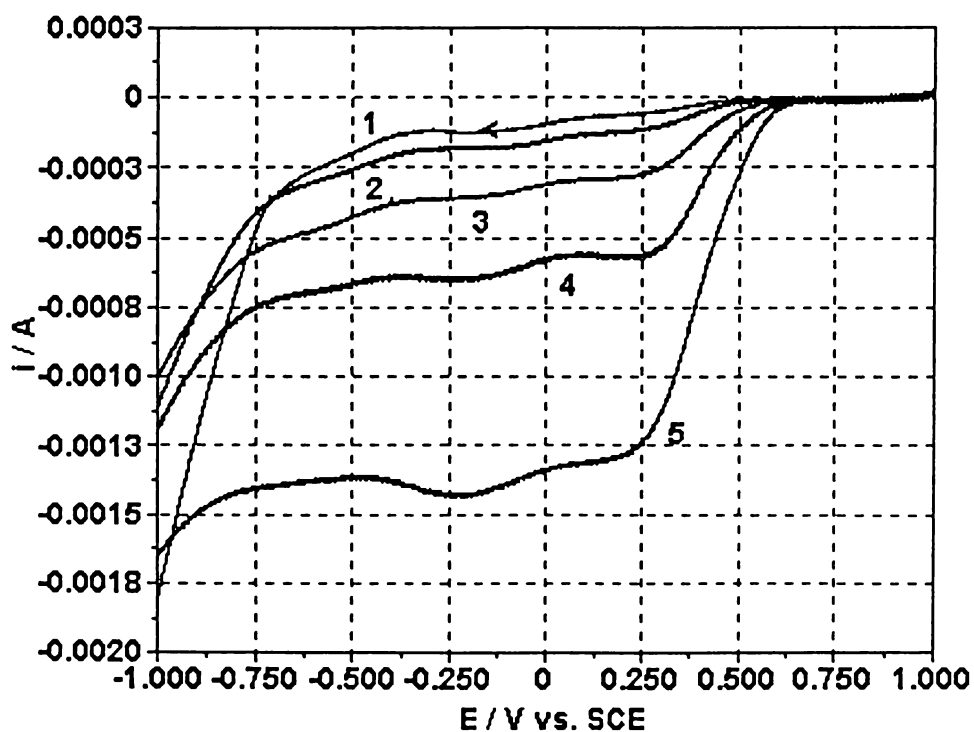


Figura 2.52. Voltamograme, electrod de grafit tip B, $K_2Cr_2O_7$ x M + Na_2SO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,05 M; x: 1 – 0,2 mM; 2 – 0,4 mM; 3 – 1 mM; 4 – 2 mM; 5 – 5 mM; viteză de scanare: 0,02 V/s.

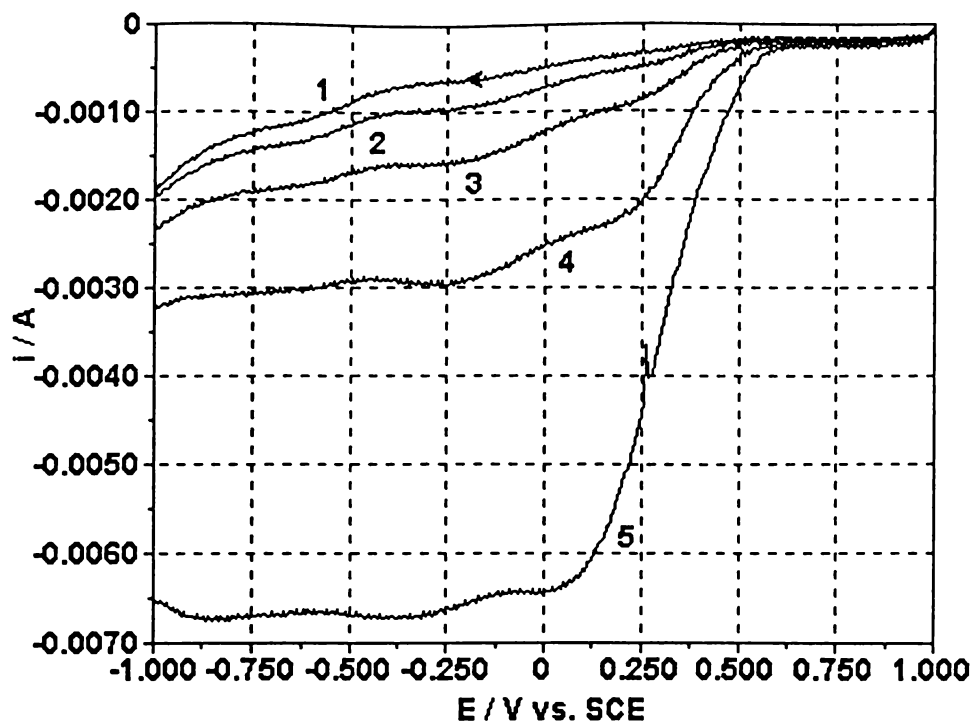


Figura 2.53. Voltamograme, electrod de grafit tip B, $K_2Cr_2O_7$ x M + Na_2SO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,05 M; x: 1 – 0,2 mM; 2 – 0,4 mM; 3 – 1 mM; 4 – 2 mM; 5 – 5 mM; viteză de scanare: 0,5 V/s.

În Figura 2.44. sunt grupate voltamograme obținute pentru grafit tip A, la concentrație relativ mare de Cr(VI), mediu acid și diferite viteze de scanare. Se distinge peakul catodic care s-a atribuit primei trepte de reducere, Cr(VI) la Cr(III), cum deja s-a discutat. Tendința mică pentru al doilea peak, sau mai exact palier, manifestată pe curba 5 sugerează o posibilă treaptă de reducere la Cr(II) sau chiar la Cr(0). Controlul prin difuziune al procesului dominant este evident.

Voltamograma ciclică din Figura 2.45. corespunde unei ireversibilități pronunțate. Alura curbilor din Figura 2.44. se regăsește în absența anionului Cl^- și la concentrații mai scăzute de Cr(VI) cum rezultă din voltamogramele prezentate în Figurile 2.46. și 2.47. Peak-ul de curent, mai puțin accentuat, urmează o creștere similară a intensității curentului de peak cu creșterea vitezei de scanare (control prin difuziune). Pe voltamogramele ciclice, corespunzând la scan 1-3 din Figura 2.48. se observă un ușor peak pe curbele reverse sugerând un proces de reoxidare parțială a speciei (speciilor) reduse. Reducerea Cr(VI) ar putea fi realizată în celule cu catod și anod de grafit, fiind favorizată față de reoxidarea speciilor reduse.

În Figurile 2.49 și 2.50. se surprinde și efectul pH-ului neutru, cu o blocare a catodului prin hidroxid greu solubil.

Utilizarea electrodului de tip B (Figurile 2.50.-2.53.) a permis evidențierea unui palier extins de reducere, respectiv a unor trepte, ceea ce sugerează interacțiuni chimice suplimentare cu materialul și liantul electrodului. Curenții limită globali cresc la creșterea concentrației de crom (control difuzional). Dominanta este impusă de reducerea Cr(VI) la Cr(III) cum sugerează și dispunerea potențialului de semipalier, aproximativ egal cu potențialul catodic de semipeak de la electrodul de tip A. Ca o apreciere generală, se poate estima posibilitatea utilizării ambelor tipuri de grafit pentru reducerea cromului (VI), de preferat la potențial controlat. Pentru concentrații situate în domeniul 0,2-5 mM, datele voltametrice sugerează posibilitatea unor

evaluări analitice (aproximate) rapide a concentrației de Cr(VI) (v. exemplul Figura 2.53.).

Cele expuse se pot rezuma în următoarele concluzii:

- Reducerea Cr(VI) pe fier (oțel carbon) decurge în regim de potențial mixt chiar și la polarizare impusă. Agitarea soluției deblochează parțial suprafața de producție de reducere și posibili compuși generați chiar pe suprafață.
- Reducerea Cr(VI) pe grafit, tip A și B, este controlată de difuziune. S-au decelat peakuri sau paliere de reducere, respectiv creșteri ale curenților catodici cu concentrația de Cr(VI) și viteza de scanare. Procesul de reducere prezintă o dominantă ireversibilă.
- S-a sugerat posibilitatea aplicării catozilor de grafit pentru reducerea Cr(VI), de preferat la potențial controlat, respectiv evaluări analitice rapide în domeniul concentrațiilor 0,2mM-5 mM, inclusiv cu utilizarea unui grafit de tip B.

2.4. CRITERII GENERALE PENTRU O EVALUARE PRELIMINARĂ DIN DATE DE POLARIZARE A POSIBILITĂȚILOR DE APLICARE A ELECTROZILOR “SOLUBILI” ÎN CELULE DE ELECTROCOAGULARE ȘI ELECTROFLOCOAGULARE, EC ȘI EFC [281,289,291,292]

2.4.1. Introducere

În prezentările anterioare s-a sugerat rolul selectării unor date de polarizare, în special legat de dizolvarea anormală a aluminiului (modele) în vederea evaluării funcționării sale ca anod sau/și catod în celule de tip EC și EFC. S-a studiat de asemenea și comportarea unor materiale de electrod în prezența cromului (VI) în scopul evaluării lor ca electrozi pentru reducerea acestuia în regim de potențial mixt și în celule de tip EC și EFC, unde materialele ar funcționa de asemenea ca anod sau/și catod.

(*Observație.* Prezintă interes, de exemplu, în contextul actualului paragraf Figurile 2.15.-2.18.)

În cele ce urmează ne vom referi pe scurt la câteva aspecte de principiu privind utilizarea datelor de polarizare ca și criterii generale pentru o evaluare preliminară a disponibilității materialelor de electrod, în special ca anodi, în contexte care țin seama de prezența activatorilor și a unor specii organice (poluanți). Acestea din urmă se pot implica sau nu în procesul anodic, în special ca specii care se adsorb și modifică datele de polarizare prin blocare parțială sau activare suplimentară a suprafeței electrodului solubil.

2.4.2. Moduri de abordare și criterii

În preocupările pentru stabilirea căilor de evaluare preliminară a posibilităților de aplicare a electrozilor solubili de aluminiu și fier (oțel carbon), am considerat utile câteva moduri de abordare convențională. Acestea s-au referit la parcurgerea unor etape și interpretarea rezultatelor din punct de vedere al consecințelor privind:

- a) comportarea globală a electrozilor la polarizare anodică și definirea unei caracteristici (de tip "amprentă") ale acestora în corelație cu prezența activatorului (uzual Cl^-), concentrația sa, pH-ul, istoria electrodului și condițiile de polarizare;
- b) comportarea globală a electrozilor la polarizare anodică în prezența speciei organice – poluant, introdusă controlat, în condiții care simulează apa reziduală; în acest context datele de polarizare pot da informații asupra efectelor de adsorbție, udare, inhibiție și activare care decurg direct la/pe suprafața electrodului, cu implicarea sau neimplicarea speciei organice în procesul de electrod global. În afara modificării dizolvării anodice s-a considerat posibilă și implicarea directă a speciei organice chiar în procesul de inițiere a formării de coagulant generat electrochimic, ceea ce ar putea favoriza separarea ulterioară a coagulantului și speciei organice adsorbite sau colectate de către acesta în celule EC și EFC.

În scopul nuanțării practice a considerațiilor de mai sus, s-au considerat utile următoarele variante convenționale de evaluare preliminară:

- 1) obținerea și interpretarea unor date de polarizare de tip potențiostatic, obținute în condiții potențiodinamice ca și curbe de polarizare, linear sweep voltammetry, LSV sau LV și cyclic voltammetry (linear) CVL sau CV [284,287,292];
- 2) obținerea și interpretarea unor date de polarizare de tip galvanostatic, obținute în condiții galvanodinamice ca și curbe de polarizare linear voltammetry galvanostatic, LVG sau chiar ciclic voltammetry galvanostatic, CVG [284,286];
- 3) obținerea și interpretarea unor date cronopotențiometrice (galvanostatic și cu alternarea polarității) sau după caz și cronoamperometrice (potențiostatic) [284,286,287].

Din punct de vedere convențional, evaluările potențiostatice permit condiții relativ riguroase de comparare. Datele de polarizare galvanostatice permit evaluări preliminare mai aproape de scop, având în vedere că *electrozii în celulele EC și EFC utilizate în experimentările de epurare lucrează în condiții galvanostatice.*

2.4.3. Exemplificări

La obținerea curbelor de polarizare potențiostatice și potențiodinamice s-a aplicat convențional o procedură de lucru după cum urmează: o prepolarizare catodică, la -2 V , vs. ESC, 180 s și respectiv la $0,02\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 180 s. Alte situații particulare sunt menționate, după caz, în cele ce urmează.

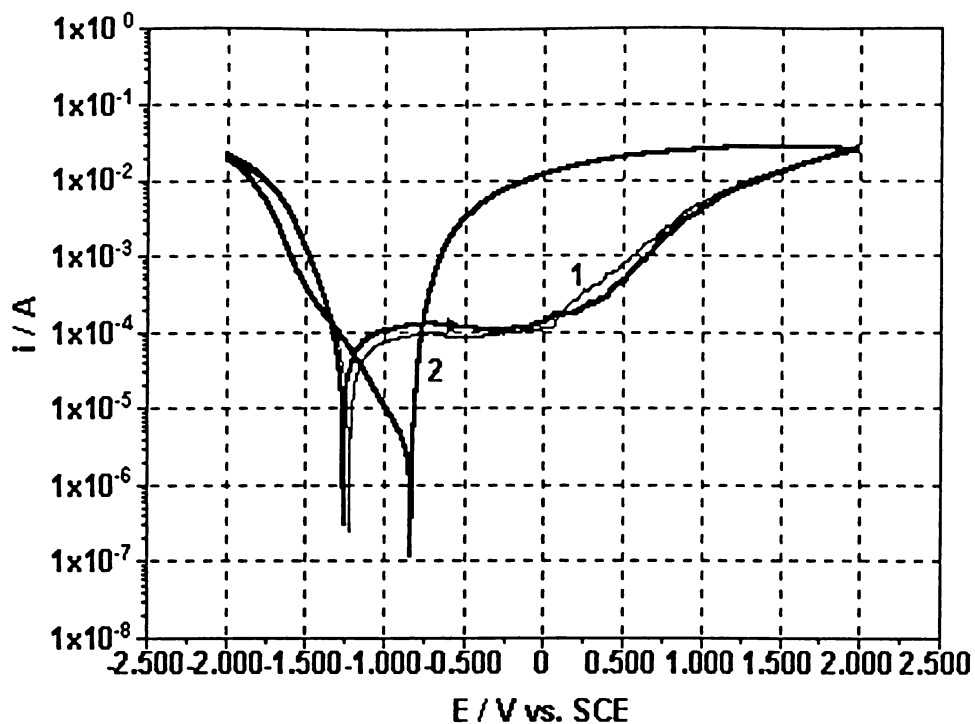


Figura 2.54. Voltamograme potențiodinamice, electrod de aluminiu, Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, pH 7: 1 – voltametrie liniară, LV, 0,02 V/s; 2 – voltametrie ciclică, CV, 0,02 V/s.

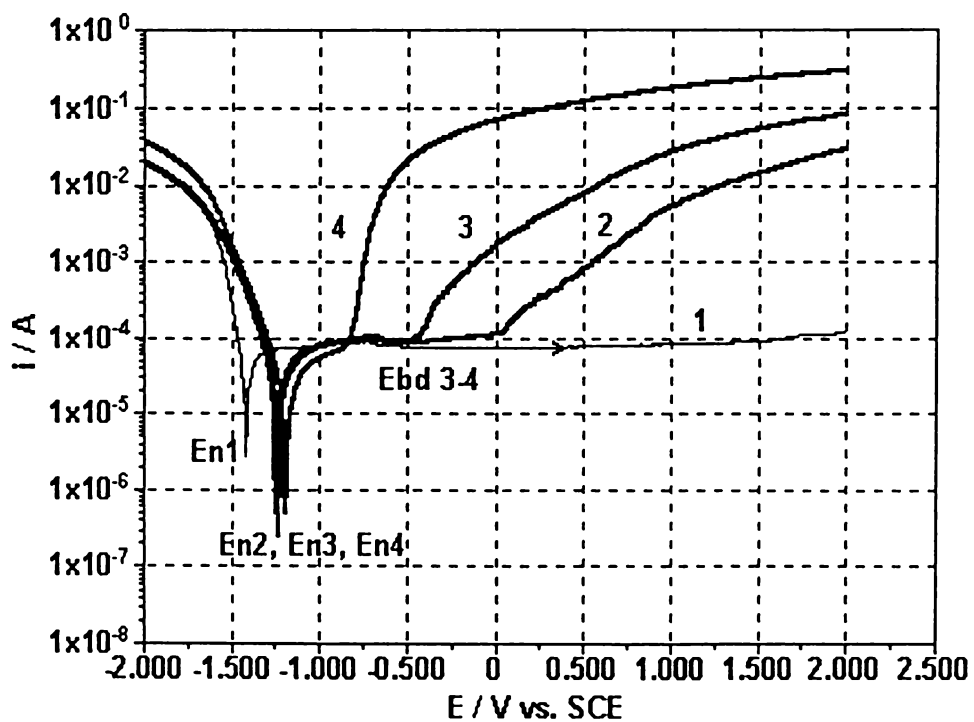


Figura 2.55. Voltamograme potențiodinamice, electrod de aluminiu, 1 - Na_2SO_4 0,1 M; 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, 3 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M, 4 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,25 M; pH 7; LV, 0,02 V/s; E_n – potențial de trecere prin curent zero; E_{bd} – potențiale de “breakdown”.

În Figurile 2.54. și 2.55. se prezintă date de polarizare potențiostatică pentru electrodul de aluminiu în absența NaCl și în prezența NaCl la concentrațiile 0,004; 0,01 și 0,25 M (date semilogaritmice) [281,287].

Potențialele E_n care corespund trecerii prin curent zero (acestea diferă de potențialul de electrod OCP la circuit deschis), iar potențialele E_{bd} , potențiale de "breakdown" corespund inițierii procesului de "defilming", străpungerea și ruperea filmului superficial, cu inițierea pittingului anodic și a dizolvării active (asociată cu degajarea anormală de hidrogen; vezi paragrafele privind modelele dizolvării supraactive a aluminiului). Voltamograma ciclică obținută la viteza de 0,02 V/s arată un histerzis pozitiv, corespunzător unei activări suplimentare pe curba reversă. Asemenea date au fost discutate nuanțat și în lucrările [284,286,287].

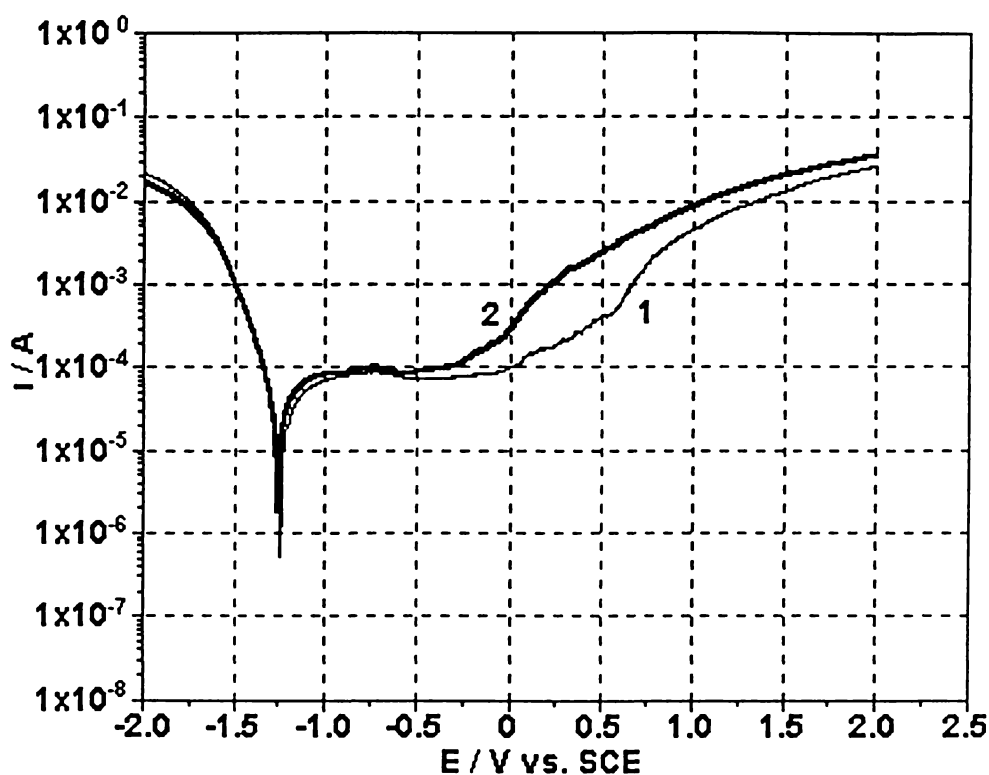


Figura 2.56. Voltamograme potențiodinamice (reprezentare semilogaritmică), electrod de aluminiu: 1 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M + amidon 1 g/L; pH 7, 0,02 V/s.

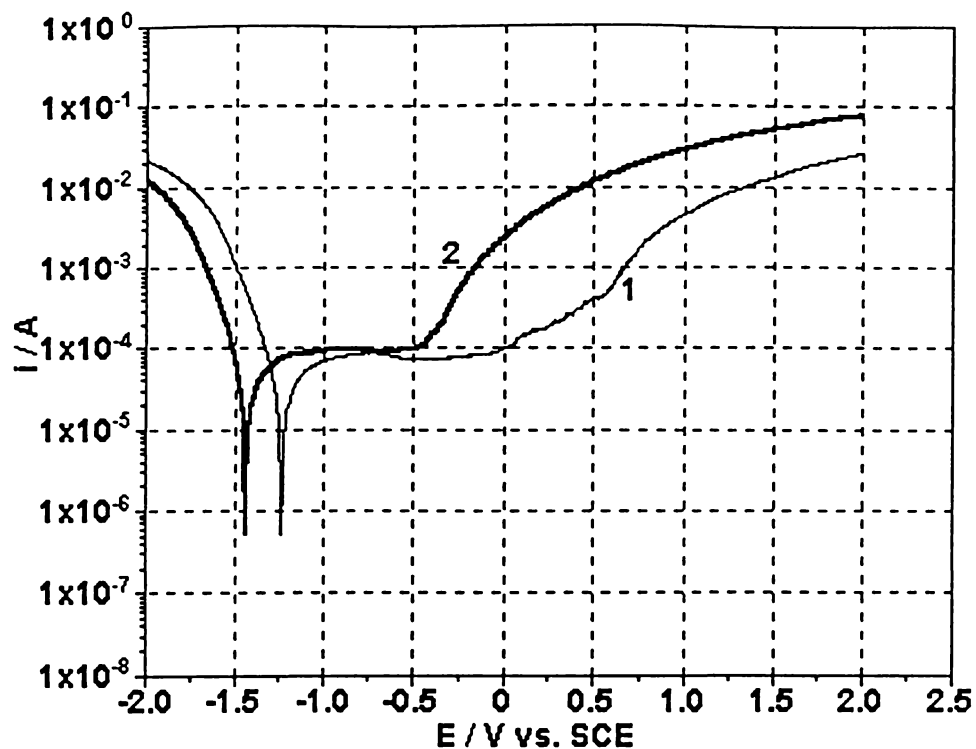


Figura 2.57. Voltamograme potențiodinamice, electrod de aluminiu: 1 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M + lignină 0,25 g/L; pH 7, 0,02 V/s.

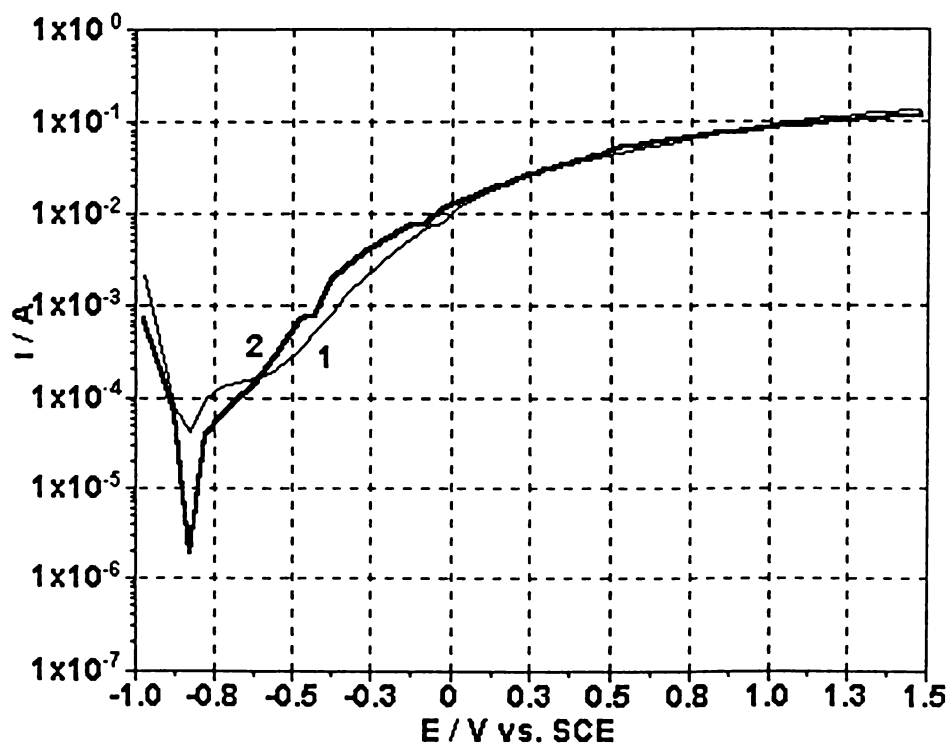


Figura 2.58. Voltamograme potențiodinamice, electrod de fier (oțel carbon): 1 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M + lignină 0,25 g/L; pH 7, 0,02 V/s.

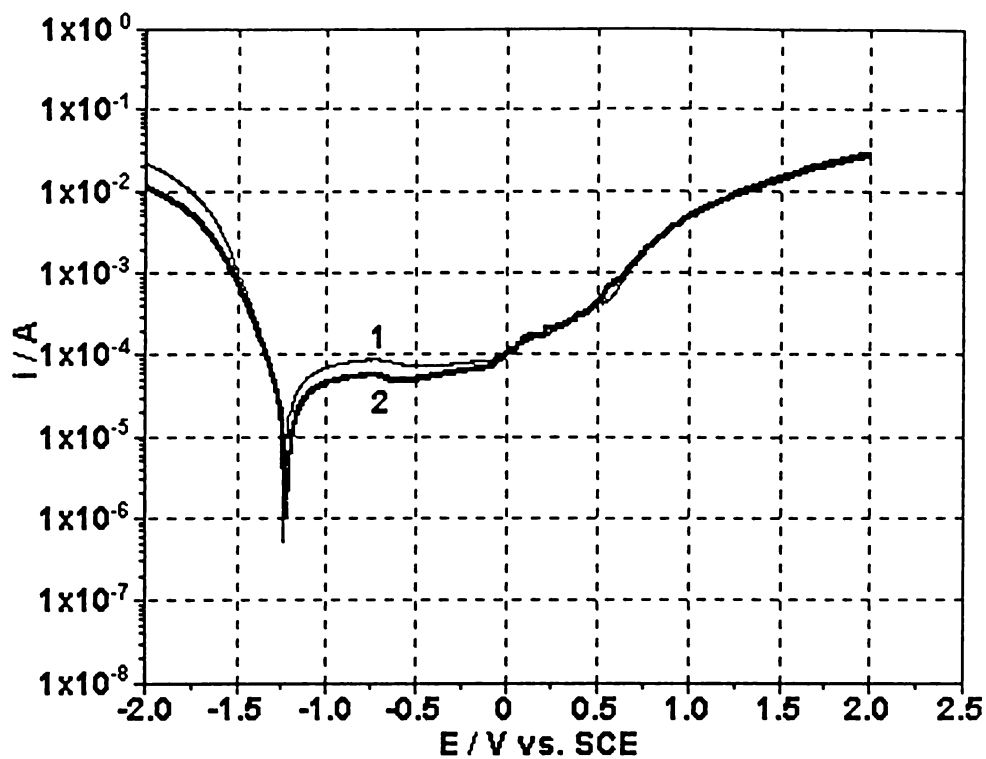


Figura 2.59. Voltamograme potențiodinamice, electrod de aluminiu: 1 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M + colorant, albastru reactiv, Reactive Blue - RB4 0,1 g/L; pH 7, 0,02 V/s.

În Figurile 2.56.-2.59. se prezintă curbe de polarizare globale potențiodinamice, pentru electrod de aluminiu și electrod de fier (oțel carbon) în absența și în prezența unor specii organice (poluant) ca: amidon (electrod de aluminiu, Figura 2.56.), lignină (electrod de aluminiu, Figura 2.57.; electrod de fier, Figura 2.58.), colorant albastru reactiv, RB4 – Reactiv Blue 4 (electrod de aluminiu, Figura 2.59.).

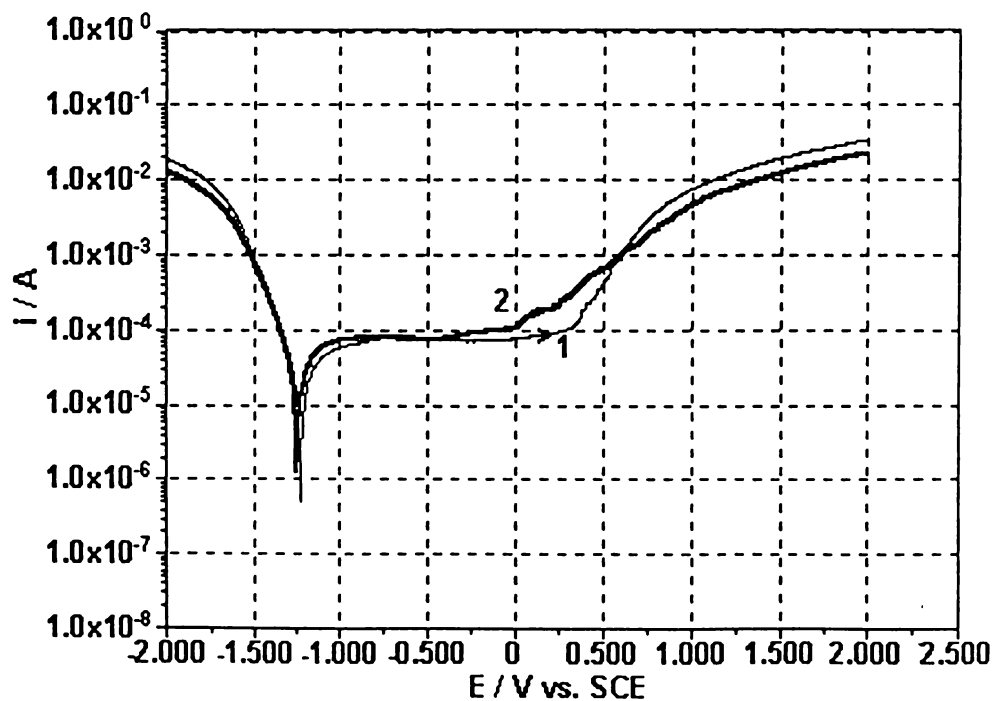


Figura 2.60. Voltamograme potențiodinamice, electrod de aluminiu: 1 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M + fenol 0,1 g/L; pH 4, 0,02 V/s.

Disponerea curbelor de polarizare potențiodinamice arată efecte de activare (Figurile 2.56. și 2.57.), respectiv modificări neglijabile ale "amprentei" ("pattern"-ul) electrozului (Figurile 2.58, 2.59).

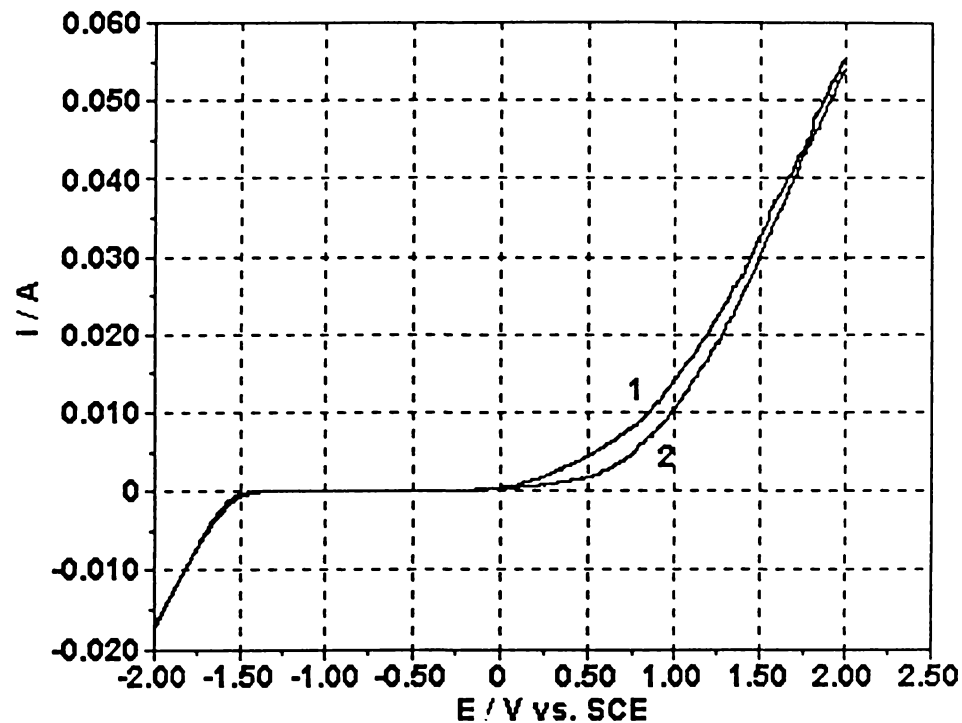


Figura 2.61. Voltamograme potențiodinamice, electrod de aluminiu: 1 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M + LABS 0,1 g/L, pH 4; 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M + LABS 0,1 g/L + colorant albastru direct DBFF 0,1 g/L, pH 4; 0,02 V/s.

În mod similar, prezența fenolului indică o ușoară modificare a ramurii anodice a anodului de aluminiu, cu domenii de inhibare și de activare, Figura 2.60. Aceste modificări sunt sensibil mai pronunțate decât la exemplul colorantului albastru reactiv RB4 (Reactive Blue 4) sau sunt comparabile cu cele din cazul colorantului albastru direct FF, Direct Blue FF (Figura 2.61.) [297].

În majoritatea situațiilor, implicarea speciei organice în modificarea ramurii anodice se regăsește și în eficiențele mari de separare (amidon, lignină, unii coloranți) dar nu se mai regăsește în cazul fenolului (interacțiunile hidrofille și desorbția de pe coagulant fiind predominantă) și uneori modificări de polarizare neglijabile corespund de fapt la eficiențe de separare mari în celule EC (cazul lignină și RB 4, fier și aluminiu, Figurile 2.58, 2.59).

Concluzia principală se referă la faptul că activatorul Cl^- fiind la o concentrație suficientă, prezența poluantului nu blochează procesul dizolvării anodice active.

Disponerea curbelor de polarizare, ramurile anodică și catodică, nu permite evaluarea preliminară a tensiunii pe celulă cu referire la celule EC și EFC, pe de o parte datorită faptului că activarea anodică nu a atins condiția staționară (0,02 V/s, viteza de scanare selectată convențional, pe criterii de reproductibilitate și comparație, fiind relativ mare) respectiv include și istoria electrozului. Cronopotențioamele arată activări sensibil mai mari, conform exemplului dat în Figurile 2.62 (a și b).

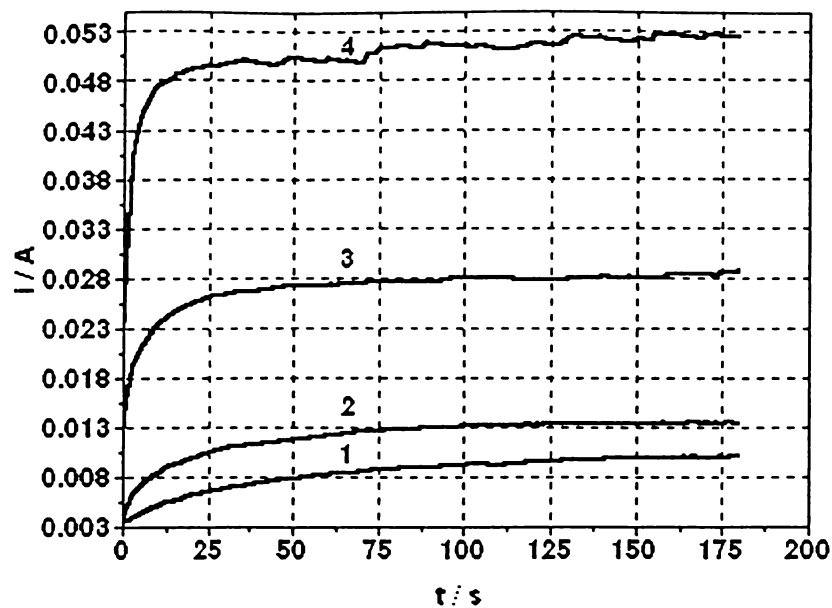


Figura 2.62a. Cronopotentiograme (tranzient galvanostatic): Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, pH 7: (1) -0,25 V, (2) 0,00 V, (3) +0,25 V, (4) +0,50 V, vs. SCE.

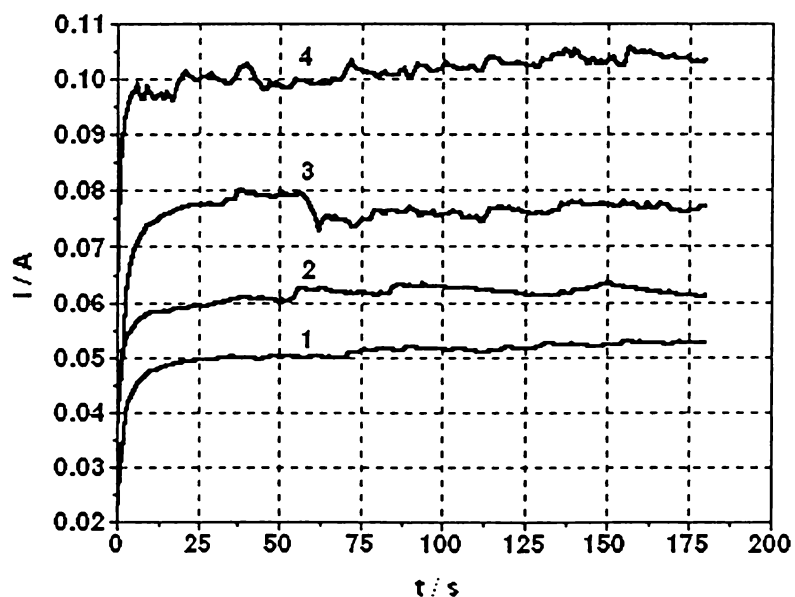


Figura 2.62b. Cronopotentiograme (tranzient galvanostatic): Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, pH 7: (1) +0,75 V, (2) +1,00 V, (3) +1,50 V, (4) +2,00 V, vs. SCE.

Datele de polarizare (galvanostatic) prezentate în continuare au fost selectate pentru viteza de polarizare de 0,0001 A/s, care este suficient de lentă pentru a furniza informației de stare staționară. Efectul vitezei de scanare asupra curbelor de polarizare galvanostatic, semnalat în lucrările [284,286], arată, de exemplu, efecte de blocare la viteze mari pentru aluminiu polarizat anodic, respectiv un peak de potențial și reactivarea pentru viteze suficient de scăzute. Filmul superficial care înglobează și hidroxid de aluminiu proaspăt format se “rupe”, respectiv are loc o deblocare și o activare a suprafeței electrodului la polarizare anodică. Activarea a corespuns unui timp de inducție realizabil la viteză suficient de

lentă. Forma curbei de polarizare se păstrează și în prezența speciilor organice. Câteva exemple prezentate în Figurile 2.63-2.68. arată de fapt o implicare minoră în modificarea peakului de potențial și a pantei curbei anodice.

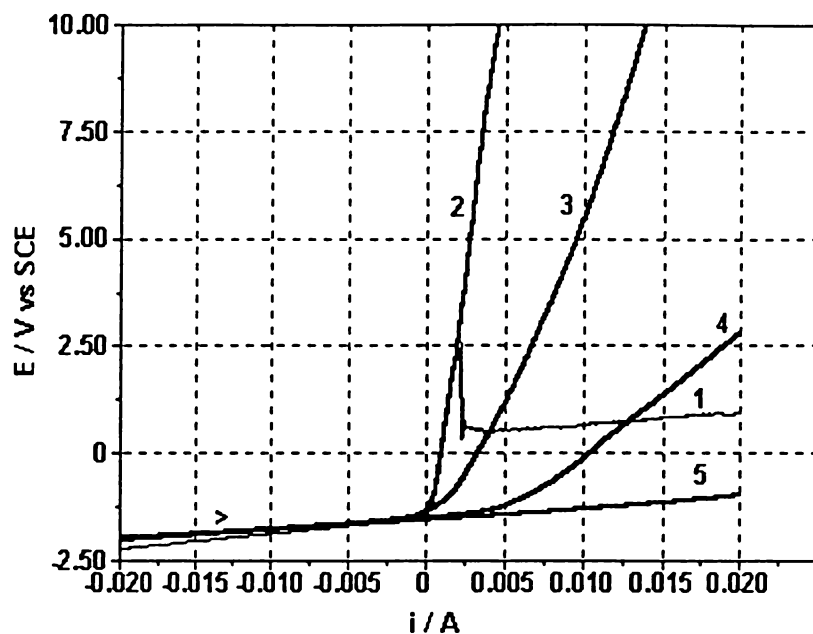


Figura 2.63. Voltamograme galvanodinamice liniare, LVG, electrod de aluminiu: Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, pH 7: (1) 0,0001 A/s; (2) 0,00025 A/s; (3) 0,001 A/s; (4) 0,01 A/s; (5) 0,1 A/s.

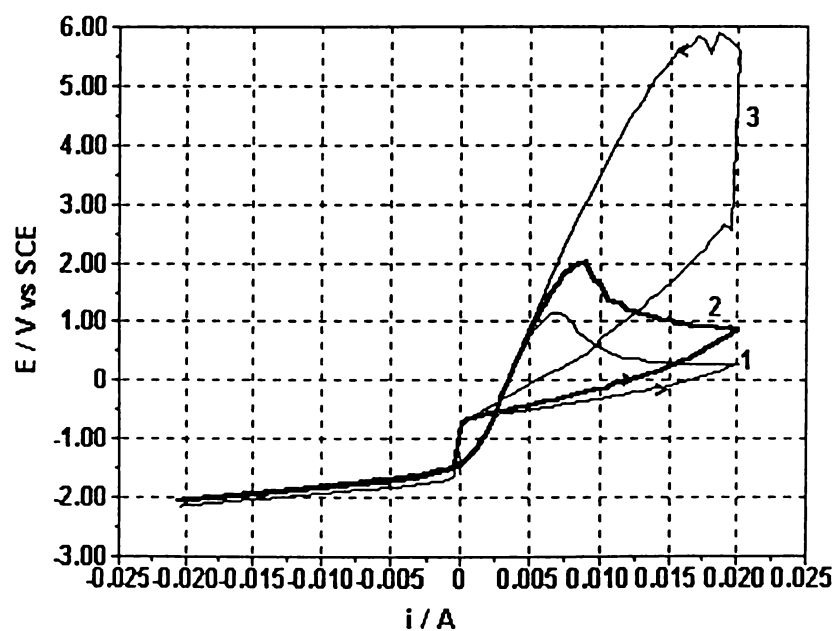


Figura 2.64. Voltamograme galvanodinamice ciclice, CVG, electrod de aluminiu: Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M, pH 7, 0,001 A/s: (1) scan 1; (2) scan 2; (3) scan 3.

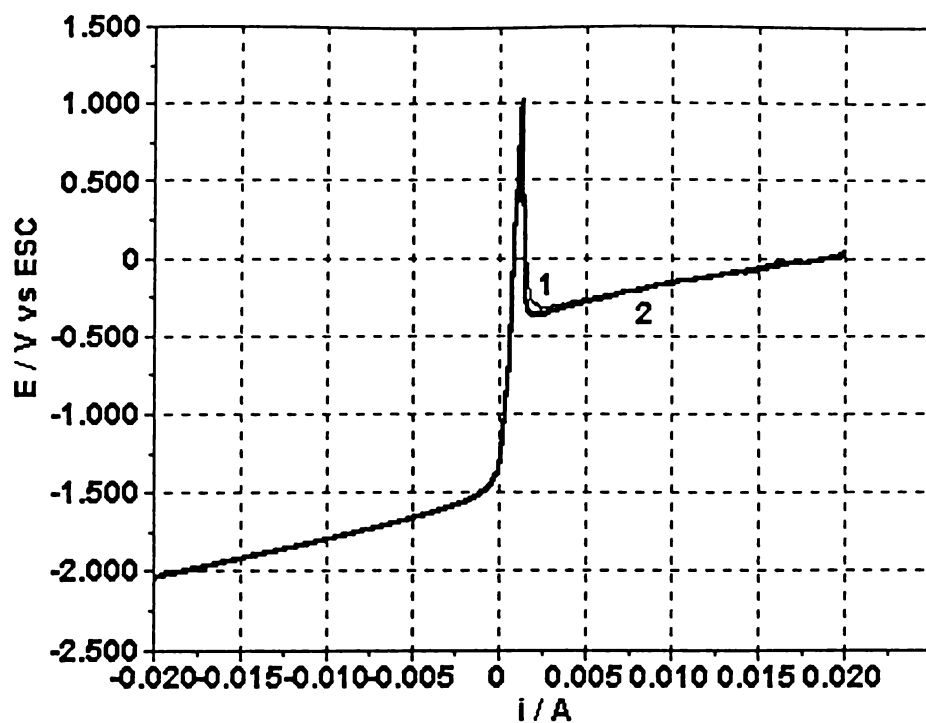


Figura 2.65. Voltamograme galvanodinamice, LVG, electrod de aluminiu: 1 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M + LABS 0,1 g/L; 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M + LABS 0,1 g/L + colorant direct DBFF 0,1 g/L, pH 4; 0,0001 A/s.

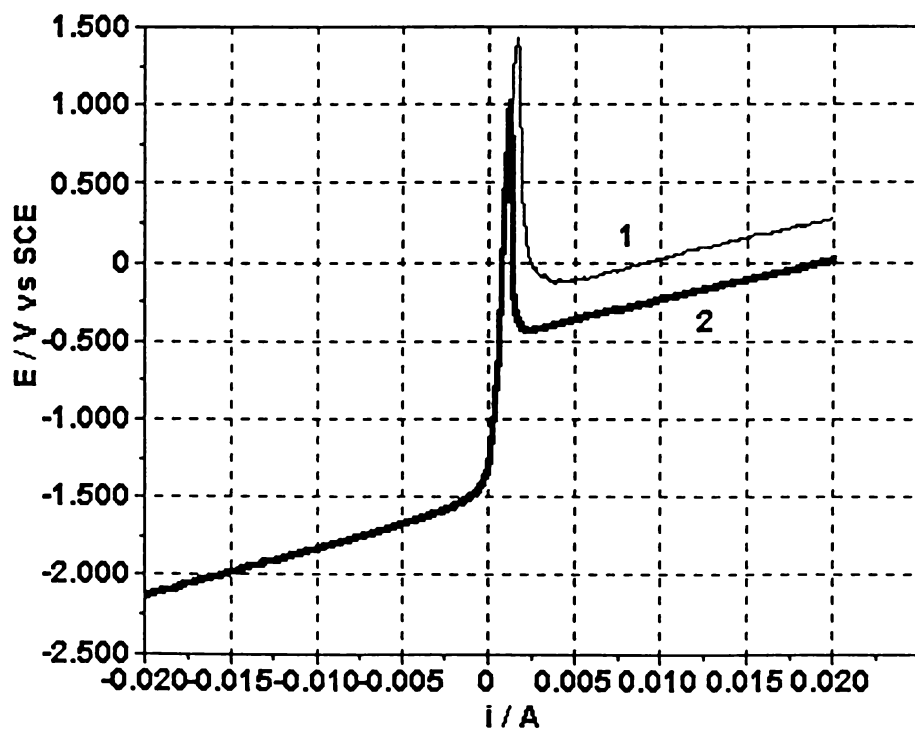


Figura 2.66. Voltamograme galvanodinamice, LVG, electrod de aluminiu: 1 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M + colorant albastru reactiv RB4 0,1 g/L; 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M, pH 7; 0,0001 A/s.

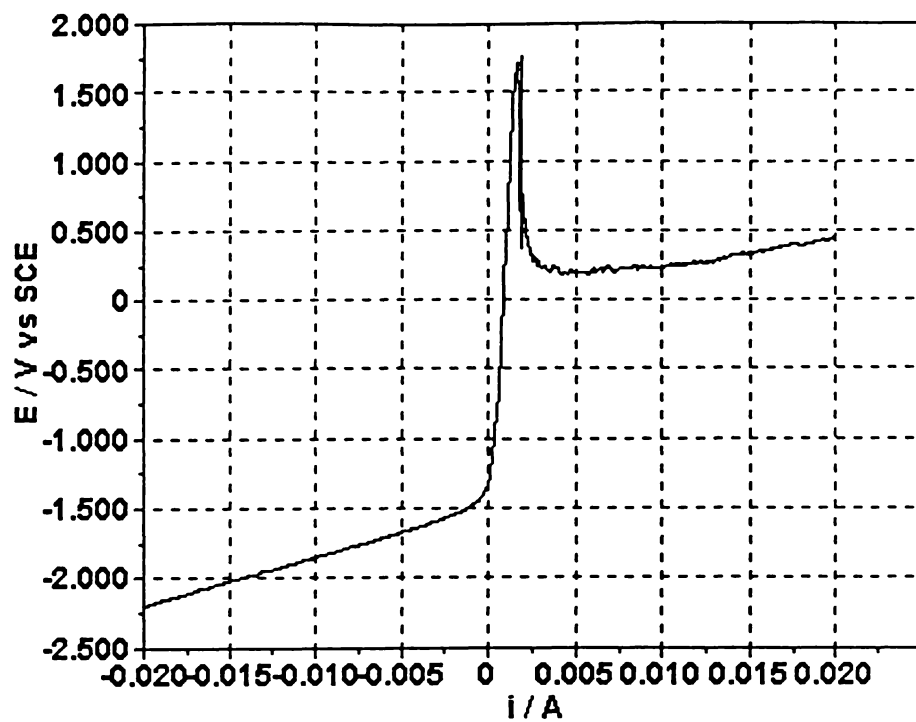


Figura 2.67. Voltamogramă galvanodinamică, LVG, electrod de aluminiu: Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M + amidon: 1 g/L, pH 7; 0,0001 A/s.

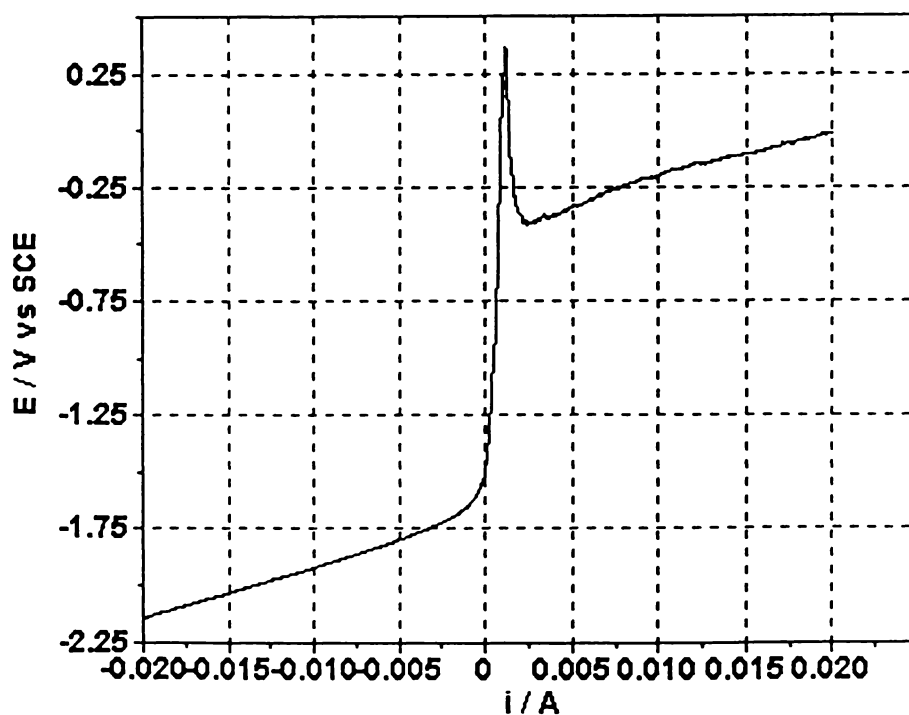


Figura 2.68. Voltamogramă galvanodinamică, LVG, electrod de aluminiu: Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M + lignină 0,25 g/L, pH 7; 0,0001 A/s.

Aceste exemple pentru aluminiu arată: viteza la care se reinstalează activarea (Figura 2.63.), un exemplu al histerezisului și pasivării la scanare ciclică galvanostatică multiscan (Figura 2.64), contribuția speciilor anorganice și organice, sulfat, clorură, LABS – surfactant și colorant albastru direct BDF (Figura 2.65), albastru reactiv FRB4 (Figura 2.66), amidon (Figura 2.67) și lignină (Figura 2.68) care nu modifică esențial “pattern-ul” electrodului.

Aspecte similare s-au întâlnit și la fier. Dacă fierul pur se pasivează în absența clorurii, fierul aliat – oțel carbon se dizolvă activ atât în electrolit suport de sulfat de sodiu fără activator, cât și în prezența clorurii. În Figura 2.69 se exemplifică curbe de polarizare galvanostatice obținute la viteza de 0,0001 A/s pentru un electrod de oțel carbon.

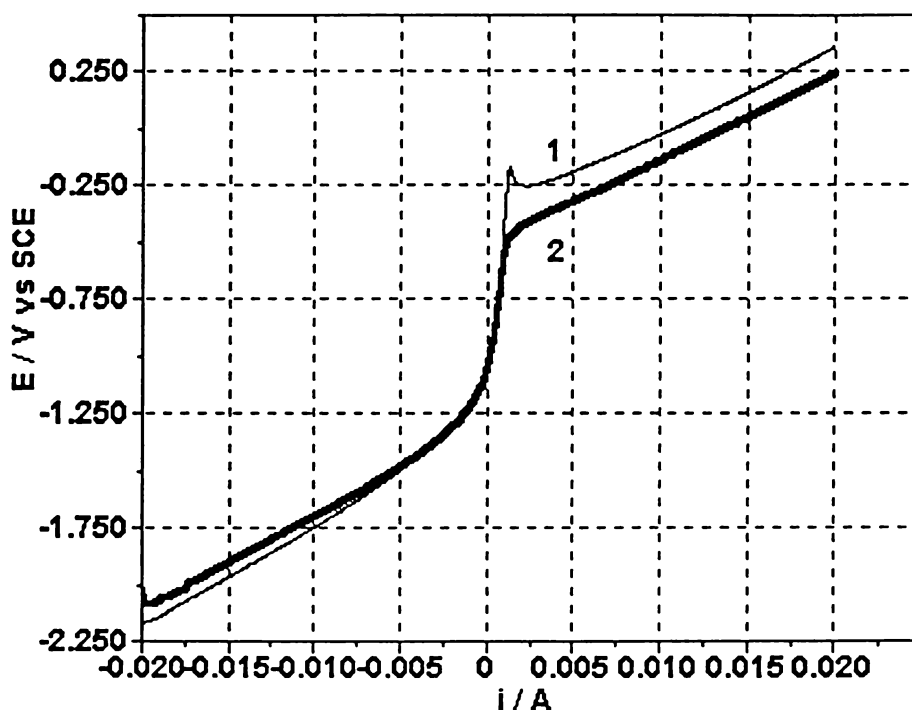


Figura 2.69. Voltamogramă galvanodinamică, LVG, electrod de fier (oțel carbon): 1 - Na_2SO_4 0,1 M, pH 7; 2 - Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M, pH 7; 0,0001 A/s.

Disponerea ramurilor anodică și catodică din curbele galvanostatice poate servi ca un ghid orientativ pentru utilizarea electrozilor (de aluminiu și fier) în celule EC și EFC și evaluarea aproximativă preliminară a tensiunii de lucru la diferite densități de curent în domeniul 0 – 0,02 A/cm² (0 – 200 A/m²).

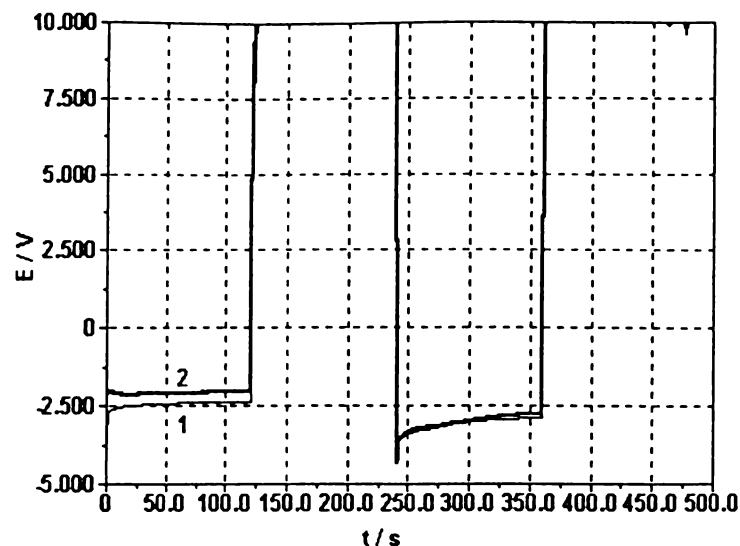


Figura 2.70. Cronopotențioame, CPG, electrod de aluminiu: Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M, pH 7, 4 nivele de curent egale, +/-: (1) 0,01 A; (2) 0,02 A.

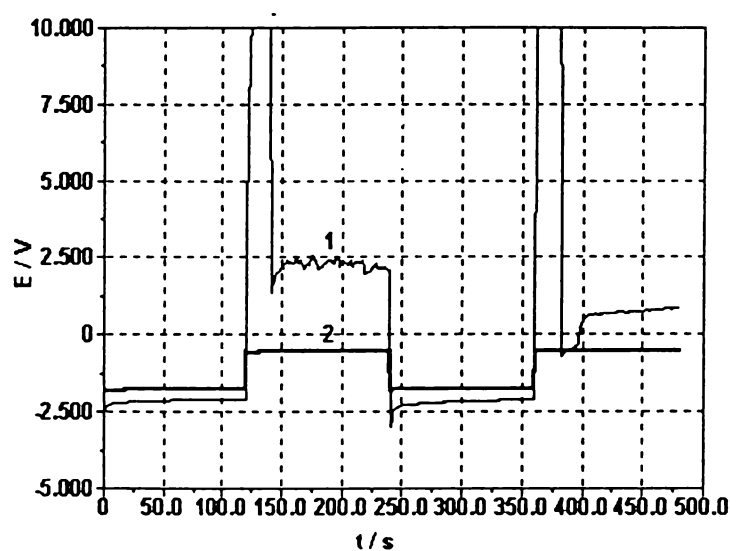


Figura 2.71. Cronopotențioame, CPG, electrod de aluminiu, 4 nivele de curent de 0,02 A egale, +/-: (1) Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M, pH 7; (2) Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,25 M, pH 7.

Datele de tip cronopotențioame exemplificate în Figurile 2.70. și 2.71. oferă o cale rapidă de evaluare suplimentară a comportării electrozilor în condiții galvanostatice și la alternarea periodică a polarității (metodă obișnuită de activare și curățire a electrozilor [6]). Exemplificările date aici rezumă aspecte de acest tip discutate de noi în lucrările [284,286] și completează considerații similare privind cronopotențioamele obținute pentru diverse materiale de electrod în prezența Cr(VI) [v. paragraf 2.3.2.4].

Absența activatorului Cl^- corespunde proprietăților de rectificare a electrodului de aluminiu care se blochează anodic (Figura 2.70). Prezența activatorului condiționează o reactivare (curba 1, Figura 2.71) iar creșterea concentrației sale determină o activare anodică mare și tensiuni pe celulă, evaluate orientativ, mici (curba 2).

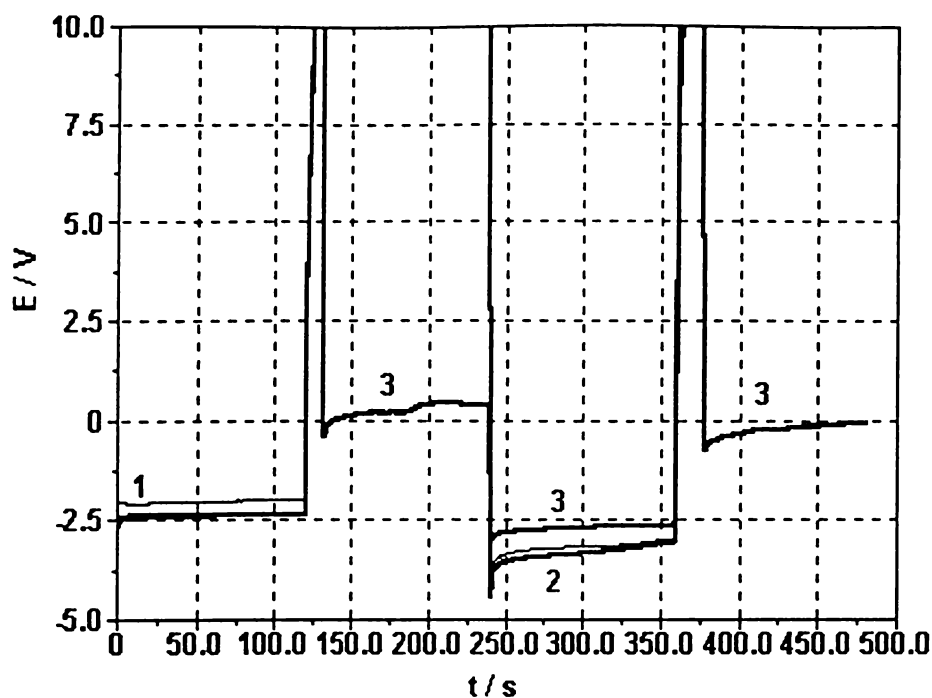


Figura 2.72. Cronopotentiograme, CPG, electrod de aluminiu, 4 nivele de curent de 0,02 A egale, +/-: (1) Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M; (2) Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,004 M + fenol 0,1 g/L; (3) Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M + fenol 0,1 g/L, pH 4.

Prezența unei specii organice poate da efecte suplimentare de “blocare” anodică, cum se exemplifică în cronopotentiogramele pentru fenol din Fig. 2.72. În general, domeniul de potențial care corespunde dizolvării active este mult sub domeniul situate, de exemplu, de descărcare a oxigenului sau respectiv a clorului. Pe anozii solubili activi la densități de curent în limite 0 – 100 A/m^2 oxidarea directă a speciilor organice experimentate ca poluanți uzuali este exclusă.

2.4.4. Concluzii

Datele de polarizare furnizează informații globale care permit o evaluare preliminară a disponibilității materialelor de electrod, aluminiu și fier (oțel carbon) pentru utilizarea ca electrozi, în special ca anozii solubili în celule de electrocoagulare – electroflotație, EC și EFC.

Aceste date pot fi abordate în variantele:

- curbe de polarizare potențiodinamice;
- curbe de polarizare galvanodinamice;
- cronoamperograme (cu utilitate redusă în scop aplicativ);
- cronopotentiograme (cu utilitate mare în scop aplicativ).

Modificarea ramurii sau domeniului anodic poate reflecta “implicarea” (adsorbție, udare, activare, inhibare) speciei organice (poluant) în chiar etapa primară de inițiere a generării de coagulant, cea de dizolvare a metalului electrodului.

Prezintă importanță faptul că la o concentrație de activator suficient de mare, specia organică nu determină blocări ireversibile.

Oxidarea directă a speciilor organice experimentate ca poluanți este exclusă în domeniul densităților de curent de lucru uzuale folosite în celule EC și EFC.

3. EXPERIMENTĂRI DE TRATARE ELECTROCHIMICĂ A APELOR REZIDUALE. EPURAREA UNOR APE REZIDUALE SIMULATE ȘI REALE

3.1. INTRODUCERE

În capitolele anterioare s-au prezentat și discutat o serie de aspecte și contribuții referitoare în principal la procesele de electrod principale care decurg în celule de electrocoagulare și electroflotocoagulare, cu unele accente puse pe particularitățile dizolvării active a aluminiului, generarea electrochimică a ionilor de metal și OH^- , cu formarea speciilor coagulante, respectiv dizolvarea activă a fierului, reducerea cromului (VI), condițiile de potențial mixt, implicarea poluanților în procesele de electrod ș.a.

În cele ce urmează se va prezenta o succesiune de date experimentale legate direct de aspecte aplicative privind aplicarea metodelor electrochimice la epurarea unei largi categorii de ape reziduale.

S-a optat pentru alternativa experimentărilor conduse pe ape reziduale simulate (soluții "sintetice"), având în vedere că în preocupările cercetătorilor pentru domeniu așa se și procedează în majoritatea cazurilor. O asemenea alternativă experimentală este singura care permite constituirea unei baze de date. Particularizările pe ape reziduale reale, fără îndoială utile din punct de vedere al confirmării disponibilităților de aplicare reale, confirmă sau infirmă cazurile tip studiate în variantele de ape simulate, respectiv completează informațiile obținute concomitent cu nuanțarea sau creșterea gradului de complexitate al apelor reziduale simulate supuse unor noi experimentări de tratare-epurare.

Conducerea directă a experimentărilor cu ape reziduale reale devine adesea lipsită de valoare științifică și chiar practică, în măsura în care rezolvă doar situații particulare fără a permite generalizări sau constituirea propriu-zisă a unei baze de date.

În cadrul experimentărilor de epurare care se vor prezenta în continuare s-au abordat următoarele cazuri și variante:

- Epurarea apelor reziduale cu conținut de crom (VI) în variantele: reducere cu adaus de sulfat feros și precipitare, reducere de tip electrochimic (electrod mixt, sistem galvanic scurtcircuitat) cu pulbere de fier și fier (oțel carbon) respectiv și precipitare, reducere în celule de electroflotocoagulare și electrocoagulare echipate cu anodi de fier (oțel carbon), precipitare și separare, în variante distincte și succesive; datele obținute pe ape reziduale simulate s-au verificat și pe ape reziduale reale.
- Epurarea apelor reziduale simulate cu conținut de coloranți prin electroflotocoagulare și electrocoagulare, folosind anodi de aluminiu sau fier și celule EFC și EC de tip A sau B.
- Epurarea unor ape reziduale reale din industria textilă, folosind coagularea cu reactivi și electrocoagularea.
- Evaluarea posibilităților de separare a fenolului cu estimarea comparativă a separării unor categorii de poluanți prin electrocoagulare în corelație cu interacțiunile hidrofob-hidrofile și capacitatea de a se adsorbi sau "lega" pe speciile de hidroxoaquacomplecși generate electrochimic. (Folosire de celule tip A, B și C).

- Tratarea electrochimică a unor ape cu conținut de sulfocianură și degradarea sulfocianurii în celulă cu anodi de grafit sau PbO₂/Ti.
- Tratarea electrochimică a unor ape reziduale simulate cu conținut de CuSO₄, cu depunerea catodică și extragerea cuprului pe electrod vibrat, placă sită și electrod tridimensional – pat de grafit – vibrat.
- Separarea zincului ca hidroxid în celulă de electroflotație și evaluarea unui criteriu de eficiență.
- Epurarea unor ape de spălare de pe platforma industrială “Azur” prin procedeu combinat.

3.2. EPURAREA APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE CROM (VI)

3.2.1. Introducere

Sursele de poluare cu crom (VI) [3,5,6,9,316-319], caracterul toxic și mobilitatea acestei specii poluante [], cât și variantele de reducere și imobilizare a cromului ca și crom (III) [3,5,6,9,81,137-139,142,143] au fost menționate în capitolul 2.3.2.6., inclusiv cu considerarea tendințelor din domeniu, analiza proceselor și principiilor procedeelor, discutarea chimismului reducerii directe și indirecte, respectiv analiza de detaliu a unor date voltampermetrice, cronoamperometrice și cronopotentiometrice proprii [220,278,279-282,288], în corelare cu date din literatură privind procesele și materialele de electrod.

Indiferent de metodă, pur chimică, cu reactivi, sau electrochimică, tratarea apelor reziduale cu conținut de crom (VI) constă în reducerea cromului (VI) la crom (III) urmată de precipitarea și separarea acestuia ca hidroxid, singur sau ca și coprecipitat.

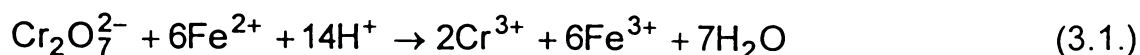
În cele ce urmează vom prezenta rezultatele unei succesiuni de experimentări proprii privind reducerea cromului (VI) cu Fe²⁺ introdus ca FeSO₄, reducerea cu /și pe/ pulbere de fier pur și fier (oțel carbon), reducerea, precipitarea și separarea în celulele EFC și EC, respectiv EC (electrocoagulare) și EF (electroflotație – anod insolubil).

3.2.2. Reducerea Cr (VI) cu Fe (II) introdus ca FeSO₄

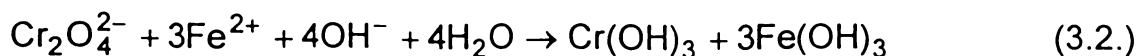
3.2.2.1. Introducere

Reducerea Cr (VI) cu reactivi implică, după caz, utilizarea reducătorilor pe bază de sulf (dioxid de sulf, bisulfid și metabisulfid de sodiu), chiar și apă oxigenată, în mediu acid, sau ca alternativă mai ieftină, utilizarea Fe (II) introdus ca sulfat feros, disponibilă atât pentru mediu acid cât și bazic [326].

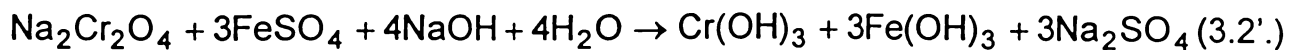
Reducerea cu sulfat feros se poate descrie prin reacțiile:



pentru mediu acid și



sau



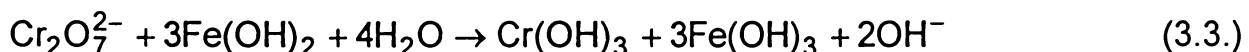
pentru mediu bazic.

Alături de avantajul prețului de cost relativ scăzut, reducerea cu sulfat feros prezintă și dezavantajul unei reacții relativ lente, în special la creșterea de pH, cât și cel al formării finale a unor precipitate voluminoase. Viteza reacțiilor este dependentă de pH și de temperatură. În practică, la pH = 2 sau pH < 3, reacția este instantanee. În funcție de pH-ul de lucru se pot forma următorii compuși: Cr₂(SO₄)₃ la pH < 2, Cr₄(OH)₆(SO₄)₈ la pH ≥ 3, Cr(OH)₃ la pH = 8,5 și cromit la pH mai ridicat.

În practică, reducerea este succedată de precipitare, realizată prin adăugarea de hidroxid alcalin (NaOH), var (Ca(OH)₂) sau chiar Na₂CO₃. La rândul său faza de precipitare este succedată de separarea precipitatului, uzual prin decantare sau/și filtrare. Ultimele considerente, aplicabile în general la separarea metalelor grele, particularizate pentru cazul Cr(III) rezultat la reducerea Cr(VI) cu Fe(II), corespund de fapt separării precipitatului mixt de Cr(OH)₃ și Fe(OH)₃.

3.2.2.2. Condiții de lucru

S-a lucrat pe o soluție sintetică (de CrO₃ 2,5 mM (129,9 mg Cr/L) care a simulat o apă reziduală de spălare din galvanotehnică, de la acoperiri galvanice cu crom. Testările preliminare au arătat că reducerea cu FeSO₄ poate decurge într-un domeniu larg de pH. Reacțiile de reducere au fost schematizate în paragraful anterior pentru mediu acid și alcalin. Suplimentar, pentru mediu neutru se poate considera reacția:



S-a lucrat pe probe de 0,150 L soluție de crom (VI), la pH-uri cuprinse între 1,5-8 și doza stoechiometrică de Fe(II) introdus ca soluție de sulfat feros cu 10 g Fe²⁺/L. Variația de pH s-a realizat cu H₂SO₄ sau NaOH.

3.2.2.3. Date experimentale. Discuții

Probele luate în lucru au fost agitate magnetic. Pentru diferite pH-uri inițiale și adăugarea cantității de Fe (II) necesare stoechiometric pentru reducerea Cr(VI) s-a urmărit evoluția reducerii în funcție de timp. Rezultatele sunt prezentate în Tabelele (3.1.-3,4.).

Tabelul 3.1. Influența duratei de reacție asupra reducerii cromului (VI) cu Fe(II) la pH = 1,5.

Timp de reacție (min)	0,1	0,2	0,3	0,5	1
Cr(VI) rez. (mg/L)	20	0,02	0,018	0,018	0,018

Cr(VI) rez. = Crom (VI) rezidual

Tabelul 3.2. Influența duratei de reacție asupra reducerii cromului (VI) cu Fe(II) la pH = 3,2.

Timp de reacție (min)	0,1	0,2	0,3	0,5	1
Cr (VI) rez. (mg/L)	20,1	3,4	0,55	0,55	0,55

Tabelul 3.3. Influența duratei de reacție asupra reducerii cromului (VI) cu Fe(II) la pH = 6.

Timp de reacție (min)	0,2	0,4	0,6	1	1,2
Cr(VI) rez. (mg/L)	35,6	20,1	10,4	3,5	3,5

Tabelul 3.4. Influența duratei de reacție asupra reducerii cromului (VI) cu Fe(II) la pH = 8.

Timp de reacție (min)	0,4	0,6	1	1,2	1,5
Cr(VI) rez. (mg/L)	39,4	28,6	20,1	16,7	16,6

Din Tabelele 3.1.-3.2. se observă următoarele aspecte privind influența pH-ului inițial:

- Reacția de reducere decurge practic instantaneu la pH = 1,5, concentrația Cr(VI) rezidual ajungând la $\leq 0,02$ mg/L după 0,2 min.
- La creșterea pH-ului, în domeniul urmărit al timpului de reacție se observă limitări ale procesului de reducere. La timpi comparabili, concentrațiile limită de crom rezidual atinse cresc la creșterea pH-ului inițial. Acest aspect este condiționat pe de o parte de dependența de pH a potențialului redox al sistemului Cr(VI)/Cr(III) cât și de o trecere progresivă de la o reacție de tip omogen (pH puternic acid) la o reacție de tip eterogen, concomitent și cu modificarea sistemului redox Fe(III)/Fe(II), trecut în $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ la pH-uri mai mari.
- Pentru timpi de reacție apreciați ca optimi, la care viteza de reacție a atins o limitare și concentrația cromului (VI) rezidual a intrat într-un domeniu de relativă constanță în funcție de timp, influența pH-ului asupra procesului de reducere a cromului (VI), la doză stoechiometrică de reducător, este redată prin datele din Tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Influența pH-ului asupra concentrației reziduale de Cr(VI) și gradului de reducere cu sulfat feros.

pH	1,5	2,8	3,5	5,5	6	8
Cr(VI) rez. (mg/L)	0,018	0,25	0,8	1,4	3,5	16,7
% Red Cr(VI)	99,99	99,98	99,38	98,52	97,30	87,14

Din punct de vedere al exigențelor privind reducerea eficientă a cromului (VI) se observă că o asemenea condiție este satisfăcută în domeniul puternic acid, corespunzător la pH < 3. Este interesant de remarcat că la pH = 1,5, concomitent cu atingerea valorii minime a concentrației Cr(VI) rezidual, pH-ul rămâne practic constant în condiții la care reacția este strict omogenă.

Pentru situațiile care ies din acest domeniu, s-a constatat că reducerea avansată a decurs sensibil mai lent, caracterul său corespunzând unei reacții de tip

eterogen, caracter cu atât mai pronunțat cu cât pH-ul a fost mai mare. Din punct de vedere practic o asemenea condiție se poate realiza la agitare continuă și durate de reacție de ordinul minutelor în domenii de pH situate în jur de pH = 3 până la durate de zeci de minute la pH-uri în jur de 6-8. Prezumtiv ar rezulta, din punct de vedere aplicativ posibilitățile următoare: a) reducerea rapidă pa pH mic și două trepte, cea de reducere și cea de alcalinizare-precipitare; b) reducere lentă și precipitare într-o singură treaptă la pH ridicat.

Datele privind reducerea cu sulfat feros pot constitui o bază pentru discutarea procedeeleor în care se pot genera ioni Fe(II) și poate decurge reducerea Cr(VI).

3.2.2.4. Concluzii

Reducerea cromului (VI) cu sulfat feros se poate aplica ca și procedeu rapid și eficient. Se poate practica o reducere rapidă, practic instantanee, a Cr(VI) cu ionii Fe(II), în condiții de reacție omogenă, la $\text{pH} \leq 3$. Etapa de reducere poate fi apoi urmată de adausul unei baze, creșterea pH-ului și coprecipitarea $\text{Cr}(\text{OH})_3$ și $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La creșterea pH-ului, etapa de reducere, care devine din ce în ce mai lentă, se poate realiza în condiții de reacție eterogenă. Dezavantajul privind limitările de viteză poate fi compensat de asocierea reducerii cu precipitarea într-o singură treaptă.

Reducerea cu sulfat feros constituie o bază pentru considerarea proceselor implicate la metodele în care se generează ioni Fe(II) (v.m.d.).

3.2.3. Reducerea Cr(VI) cu/pe fier

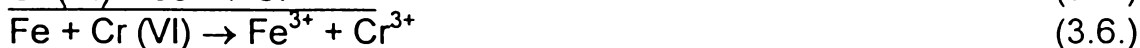
3.2.3.1. Reducerea Cr(VI) cu pulbere de fier

3.2.3.1.1. Introducere. Aspecte teoretice

Pornindu-se de la modelul unui electrod mixt (v. Capitolul 2) la circuit deschis, care lucrează în regim de "coroziune omogenă", respectiv al unui sistem galvanic scurtcircuitat, de tip celulă de coroziune, dacă se delimitează zone cu potențiale de electrod diferite, prezintă interes și abordarea reducerii cromului (VI) cu fier, pulbere, șpan sau bucăți de metal/oțel slab aliat. În același timp evaluarea unor asemenea situații prezintă interes și din punct de vedere al condițiilor mai complexe care se pot institui în celule de electroflotocoagulare (EFC) și electrocoagulare (EC) echipate cu electrozi de oțel carbon.

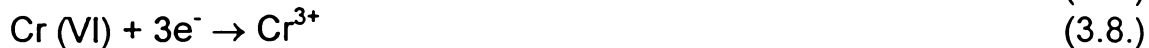
În cele ce urmează se vor prezenta câteva situații de reducere a cromului (VI) cu utilizarea unei pulberi de fier pur. Din punct de vedere teoretic, la utilizarea fierului ca reducător, reducerea cromului (VI) poate decurge principial după următoarele mecanisme globale de reacție:

Mecanismul I



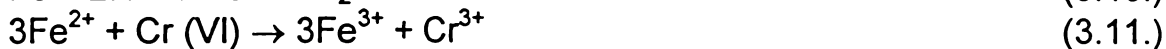
cu stoechiometrie Cr/Fe de 1/1

Mecanismul II

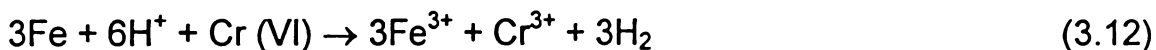


cu stoechiometrie Cr/Fe de 1/1,5 (discutabil)

respectiv și **Mecanismul III**



sau



cu o stoechiometrie 1/3, ca și varianta



succedată de reducerea



în soluție.

Procesul global poate fi corelat eventual și cu implicarea unor intermediari H^* sau cu dizolvarea anormală suprafaradaică a fierului, când evident și stoechiometria se modifică.

Limitările privind stoechiometria procesului global de reducere se situează între 1/1 și 3/1 cum se semnalizează și în literatură, sugerându-se rapoarte fracționare intermediare, dependent și de domeniul de pH.

3.2.3.1.2. Condiții de lucru

S-a utilizat o soluție de CrO_3 2,5 mM (129,9 mg/L, ca și în cazul prezentat anterior și rapoarte atomice Cr/Fe de 1/1; 1/2 și 1/3. S-au folosit CrO_3 p.a. și pulbere de fier p.a. Merck (10 μm).

Pentru fiecare raport s-a urmărit reducerea Cr (VI) în funcție de timp, sub agitare (magnetică) la diferite pH-uri inițiale.

3.2.3.1.3. Rezultate și discuții

În Tabelul 3.6 se prezintă datele obținute la pH = 1,5.

Tabelul 3.6. Influența duratei de reacție asupra concentrației de Cr (VI) rezidual, Cr (VI) rez., și eficienței de reducere, % Red, cu pulbere de fier; pH = 1,5; agitare

Cr(VI), [mg/l]	Fe, [mg/l]	Raport atomic, Cr/Fe	pH	Timp de reacție, [min]	Cr(VI) rez, [mg/l]	Eficiența de reducere, %
129,9	139,9	1/1	1,5	1	35,33	72,8
				3	25,05	80,71
				5	17,35	86,64
				7	12,66	90,25
				10	7,66	94,1
				15	0,022	99,99
				16	0,022	99,99
				17	0,022	99,99
129,9	279,8	1/2	1,5	0,5	27,05	79,17
				1	24,29	81,3
				2	15,26	88,25
				3	13,98	89,23
				5	10,02	92,29
				7	0,013	99,99
				8	0,013	99,99
				9	0,013	99,99
129,9	419,7	1/3	1,5	0,033	43,02	66,88
				0,16	31,71	75,59
				0,5	20,64	84,11
				1	0,015	99,99
				1,2	0,015	99,99
				1,4	0,015	99,99

În figurile 3.1.-3.3. se prezintă grafic dependențele concentrația de Cr (VI) rezidual în funcție de timp și eficiența de reducere a Cr (VI) în funcție de timp.

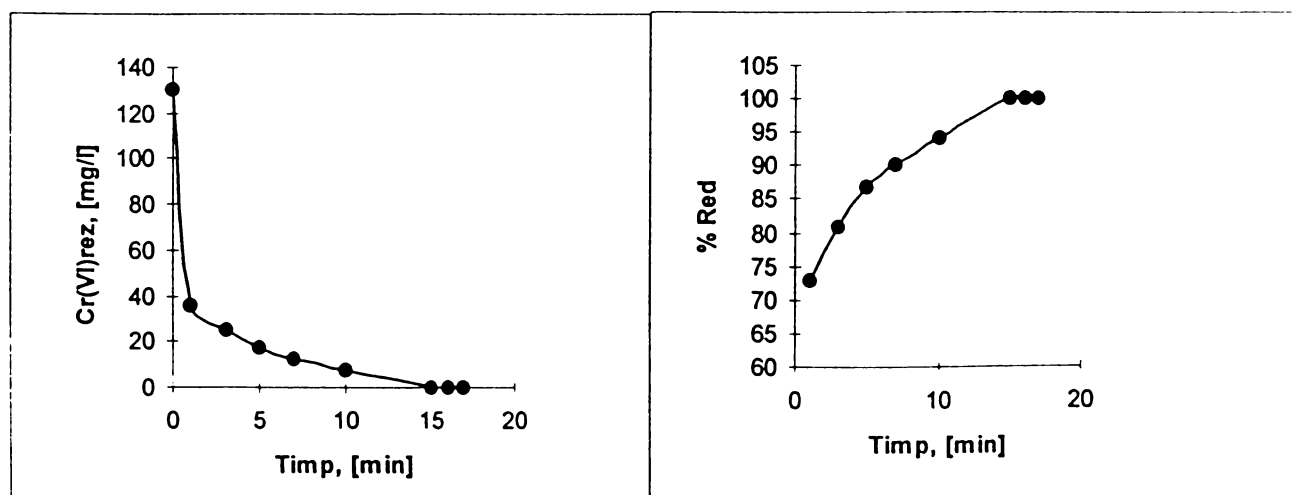


Figura 3.1. Variația concentrației Cr(VI) rezidual și % Reducere în funcție de timp, la raport atomic 1/1

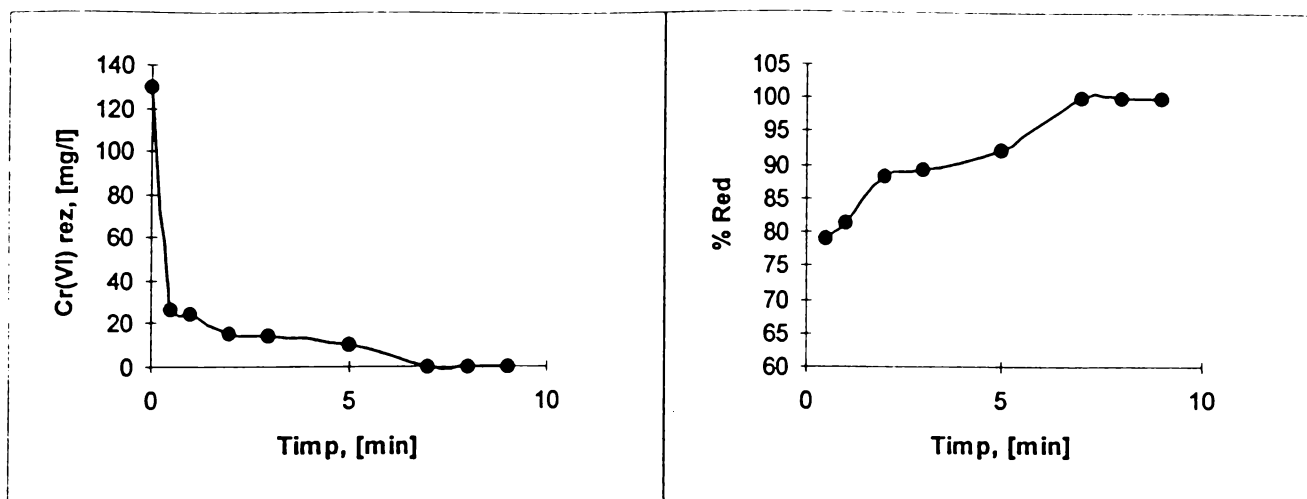


Figura 3.2. Variația concentrației Cr(VI) rezidual și % Reducere în funcție de timp, la raport atomic 1/2

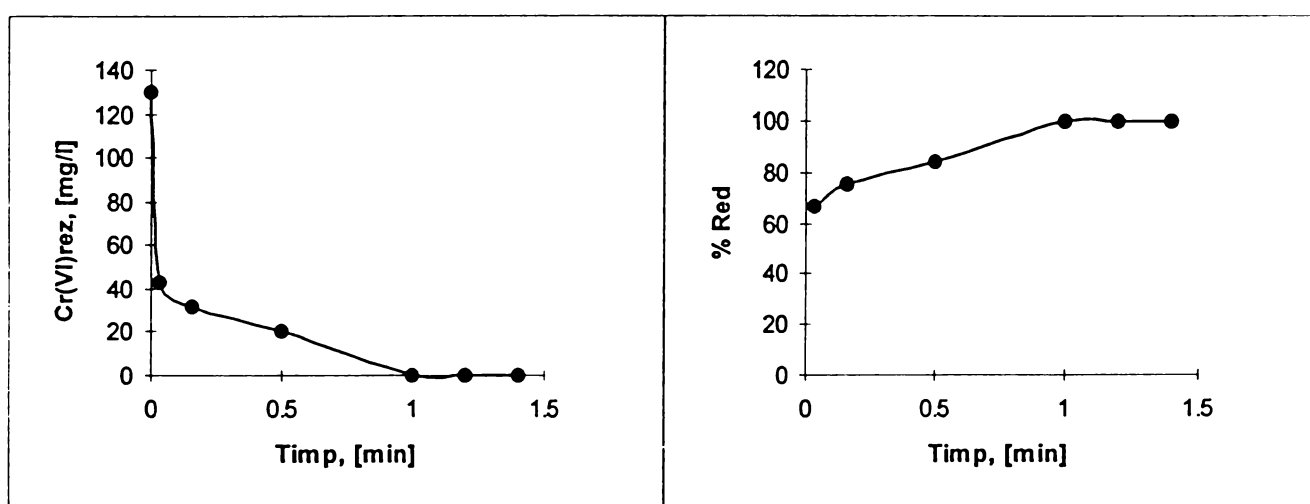


Figura 3.3. Variația concentrației Cr(VI) rezidual și % Reducere în funcție de timp, la raport atomic 1/3

După cum se observă, la un raport atomic Cr/Fe de 1/1 reducerea decurge relativ lent, dar la o durată de reacție de circa 15 minute devine practic completă ($\approx 99,99\%$).

Modificarea raportului atomic în favoarea Fe corespunde unor durate de reacție sensibil mai mici pentru o reducere completă, timpii corespunzători eficienței de reducere maxime ($\approx 99,99\%$) fiind circa 7 min. pentru raport Cr/Fe de 1/2 și de circa 1 min. pentru raport de 1/3.

Evident și variația $\Delta(\% \text{ Red})/\Delta t$ în domeniul 0 la 80 corespunde unor pante care cresc pregnant la trecerea de la raport Cr/Fe de 1/1 la 1/3.

În toate situațiile se poate realiza o reducere completă, ceea ce ar arăta că pentru mediu puternic acid procesul reducerii Cr(VI) poate decurge efectiv pentru o stoechiometrie cuprinsă între 1/1-1/3. Odată cu scăderea raportului atomic Cr/Fe, respectiv a creșterii raportului în favoarea fierului, procesul de reducere este avantajat și de creșterea suprafeței de reacție la creșterea cantității de fier pulbere

pentru o aceeași cantitate de Cr(VI) inițială. Nu se poate face o delimitare de mecanisme și variantele I-II (paragraf 3.2.3.a.1.) se pot suprapune.

Pentru a surprinde efectul pH-ului și aspectele limitative pentru desfășurarea procesului global, s-au efectuat reduceri pentru aceleași rapoarte Cr/Fe la pH-uri inițiale mai mari: 2,5; 3,5. Datele sunt prezentate în Tabelele 3.7 și 3.8 (pentru pH 2,5 și 3,5) și în Figurile 3.4-3.6 (pentru pH 2,5).

Tabelul 3.7. Influența duratei de reacție asupra concentrației de Cr(VI) rezidual, Cr(VI) rez., și eficienței de reducere, % Red, cu pulbere de fier; pH = 2,5; agitare

Cr(VI), [mg/l]	Fe, [mg/l]	Raport atomic, Cr/Fe	pH	Timp de reacție, [min]	Cr(VI) rez, [mg/l]	Eficiența de reducere, %
129,9	139,9	1/1	2,5	3	33,6	74,13
				5	26,02	79,97
				7	20,29	84,38
				10	10,84	91,65
				15	7,49	94,23
				18	0,041	99,97
				19	0,041	99,97
				20	0,041	99,97
129,9	279,8	1/2	2,5	1	49,12	62,19
				3	22,39	82,76
				5	15,43	88,12
				6	10,02	92,28
				7	3,07	97,15
				10	0,037	99,98
				11	0,037	99,98
				12	0,037	99,98
129,9	419,7	1/3	2,5	0,17	63,4	51,19
				0,5	45,03	65,33
				1	22,1	82,97
				2	7,26	94,41
				3	0,086	99,93
				4	0,031	99,98

Din datele prezentate pentru pH = 2,5 se observă că reducerea Cr(VI) se poate realiza de asemenea practic complet, dar timpii de reacție necesari sunt sensibil mai mari decât la pH = 1,5, inclusiv la raport atomic Cr/Fe de 1/3.

Tabelul 3.8. Influența duratei de reacție asupra concentrației de Cr(VI) rezidual, Cr(VI) rez., și eficienței de reducere, % Red, cu pulbere de fier; pH = 3,5; agitare

Cr(VI), [mg/l]	Fe, [mg/l]	Raport atomic, Cr/Fe	pH	Timp de reacție, [min]	Cr(VI) rez, [mg/l]	Eficiența de reducere, %
129,9	139,9	1/1	3,5	3	90,35	30,44
				10	80,12	38,32
				18	50,65	61
				25	49,96	61,53
129,9	279,8	1/2	3,5	5	82,38	36,58
				10	71,33	45,08
				15	50,92	60,8
				25	49,9	61,58
129,9	419,7	1/3	3,5	10	49,8	61,66
				15	49,8	61,66
				25	49,3	62,04

Pentru creșterea pH-ului inițial la 3,5, cum se observă din Tabelul 3.8., apar limitări ale reducerii Cr(VI) chiar la timpi mari de contact a reactanților. Această limitare se poate asocia cu o pasivare a suprafeței pulberii de fier concomitent și cu o creștere a pH-ului (v. curbele de polarizare și chimismul proceselor date în Capitolul 2).

Pe baza datelor obținute, în Tabelul 3.9., se prezintă rezumativ timpi de contact/reacție necesari pentru reducerea cromului (VI) cu pulbere de fier la diferite rapoarte Cr/Fe și pH-uri.

Tabelul 3.9. Timpi de reacție pentru reducerea totală a Cr(VI) cu pulbere de fier; agitare; rapoarte atomice Cr/Fe: 1/1-1/3; pH = 1,5-3,5

Raport Atomic Cr/Fe	Timp [min]		
	pH = 1,5	pH = 2,5	pH = 3,5
1 : 1	15	18	-
1 : 2	7	10	-
1 : 3	1	3	-

3.2.3.1.4. Concluzii

Reducerea completă a cromului (VI) cu pulbere de fier se poate realiza la pH-uri inițiale de 1,5 și 2,5, dar se stopează la pH = 3,5 ca urmare a pasivării fierului și creșterii pH-ului. Timpul de contact pentru o reacție completă este mai mic la pH mai mic și cu atât mai mic cu cât raportul atomic Cr/Fe este mai mic (raport atomic Fe/Cr mai mare) atât pe seama creșterii suprafeței de contact cât și a unei stoechiometрии favorizante.

3.2.3.1.5. Anexă

Pentru o soluție cu conținut de 100 mg/L Cr(III), considerat ca rezultat în urma reducerii Cr(VI) s-a urmărit influența pH-ului asupra precipitării sale complete. S-au utilizat volume de 100 mL și pH-uri în domeniul 4-12 realizate prin adaus de soluție de NaOH. După precipitare și decantare din supranatant s-a determinat cromul (III) rezidual (cromul (III) se determină ca și crom (VI) prin metoda cu difenilcarbazidă după oxidare cu apă oxigenată).

Datele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.10.

Tabelul 3.10. Precipitarea și separarea cromului (III)

pH	4	6	7	8	9	10	11	12
Cr(III) rez. (mg/L)	90,4	85,3	50,4	0,05	0,05	0,3	0,5	80,41

Domeniul optim de pH se situează între 8 și 10. La creșterea pH-ului se formează cromit, legat de caracterul amfoter al Cr(III). Repetând experimentele de precipitare în prezența Fe(II), respectiv Fe(III), pentru 100 mg Cr(III)/L și 100 mg Fe(II sau III)/L s-a observat o lărgire a domeniului de pH care duce la precipitarea completă a Cr(III) la 7-10,5 ca urmare a coprecipitării și posibilității formării unor hidroxocomplecși de tip ferite, aspect confirmat și de unele date din literatură [309,322].

Aspectele legate de precipitarea completă și separarea cromului în forma redusă de Cr (III) prezintă interes în toate situațiile la care se realizează reducerea Cr (VI) și se pune problema separării complete a Cr(III). (vezi mai departe reducerea în celule EFC și EC).

3.2.3.2. Considerații privind stoechiometria reacției de reducere a Cr (VI) în contact cu un electrod de oțel carbon în celulă EFC la cecuit deschis și închis.

În paragraful anterior s-a discutat reducerea Cr(VI) cu pulbere de fier și s-a postulat o stoechiometrie Cr/Fe cuprinsă între 1/3-1/1. Se poate aprecia suplimentar și o asociere a coroziunii fierului prin depolarizare cu depolarizant Cr(VI) și depolarizare cu hidrogen, cu consecințe privind implicarea radicalilor H* în reducere și efecte asociate privind variația de pH în decursul reducerii.

Variațiile de potențial la circuit deschis (OCP, Capitolul 2) nu motivează situarea potențialului fierului pur și oțelului carbon în domenii care să justifice explicit formarea directă a Fe(III) ca urmare a reducerii directe a Cr(VI) pe Fe după o stoechiometrie 1/1 (reacția 3.6.).

Datele practice privind reducerea cu pulbere de fier ar motiva totuși ca posibilă practic și o stoechiometrie 1/1, cum se subliniază și în exemplul din tabelul recapitulativ 3.11.

Tabelul 3.11. Reducerea Cr(VI) cu pulbere de fier. Condiții inițiale: Cr(VI) 129,9 mg/L, raport atomic Cr/Fe de 1/1, pH = 1,5, volum probă 150 mL, agitare.

Timp de reacție (min)	1	3	5	7	10	15	16
Cr(VI) rezidual (mg/L)	35,3	25,0	17,3	12,7	7,7	<0,02	<0,02
Eficiență de reducere (%)	72,8	80,7	86,6	90,2	94,8	99,99	99,99

În Tabelele 3.12. și 3.13. se exemplifică situații de reducere într-o celulă EFC tip A ($S_{\text{Anod}} = 0,6 \text{ dm}^2$, catod de oțel inoxidabil, $S_{\text{Anod}}/S_{\text{Catod}} = 1/1$, volum soluție 0,65 L, la circuit deschis, agitare și $\text{pH} = 1,6$ (Tabelul 3.12.), respectiv la circuit închis și densitate de curent relativ mică, de 50 A/m^2 și pH inițial = 3,1 (Tabelul 3.13.). Aici și în continuare densitate de curent este cea anodică.

Tabelul 3.12. Evoluția reducerii Cr(VI) în celula de electrocoagulare-electroflotație cu anod de fier, circuit deschis.

Timp (min)	Cr _{rezidual} (mg/L)	Q _{echivalent} (Ah)	I _{convențional} (A)	i _{convențional} (A/m ²)	Ef. reducere (%)
5	128,1	0,002	0,024	4,1	1,5
10	78,4	0,005	0,3	51,7	39,7
15	66,8	0,06	0,24	41,7	48,6
20	59,0	0,07	0,21	36,2	54,6
25	49,3	0,08	0,19	32,7	62,1
30	35,7	0,095	0,19	32,7	72,5

Tabelul 3.13. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație pentru soluția conținând H_2CrO_4 0,0025 M + NaCl 0,01 M, $i = 50 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}_i = 3,1$, $V_{\text{inițial}} = 0,65 \text{ L}$.

Q (Ah)	U (V)	pH _f	Cr _{rezid.} (mg/L)	Ef. ep. (%)	W _{sp} (kWh/m ³)	$\eta_{\text{conv,I}}$ (%)	$\eta_{\text{conv,II}}$ (%)
0,02	1,8	3,1	109,5	15,8	0,05	206,2	103,1
0,05	1,8	3,5	93,9	27,8	0,14	145,3	72,6
0,10	1,8	3,7	57,0	56	0,28	146,9	73,4
0,15	1,8	4,7	2,2	98,3	0,41	171,5	85,7
0,20	1,8	6,8	<0,02	100	0,55	130,8	65,4
0,25	1,8	8,1	<0,02	100	0,69	-	-

S-a utilizat o soluție de 0,0025 M (2,5 mM) de H_2CrO_4 cu 0,01 M NaCl.

Referitor la Tabelul 3.12. s-a făcut următoarea speculație convențională: din cromul redus s-a evaluat un Q echivalent (relația Faraday, $Q = \nu \cdot n \cdot F$, ν - număr de "moli") la care, ținând seama de timp s-a calculat un curent convențional, I convențional, corespunzător electrozudului mixt ($I_{\text{anodic}} = I_{\text{catodic}} = I$) cu referire la "curentul de reducere". S-a evaluat apoi și o densitate de curent convențională (i convențional = I convențional/S electrod de fier) și din variația concentrației de Cr(VI) s-a evaluat o eficiență de reducere.

(Notă: Q echivalent = $3 \cdot m_{\text{Cr}} \cdot F / A_{\text{Cr}}$; $Q = I \cdot t \Rightarrow I = Q/t$, respectiv $i = I/S$).

Sistemul a funcționat după principiul electrozudului sau celulei de coroziune scurtcircuitate (aici referirea se face la anodul de fier – oțel carbon, al celulei EFC deschise, a cărei suprafață poate lucra în regim de celulă de coroziune, după o perioadă de inducție și inițiere a proceselor de dizolvare-reducere).

În Tabelul 3.13. se exemplifică o abordare a procesului global de reducere din celula EFC, la care se speculează exprimarea unui randament de curent convențional echivalent după două stoechiometrii ale cuplării dizolvării anodice cu

reducerea cromului (VI). S-a ignorat componenta posibilă de reducere directă a cromului (VI) pe catod.

Randamentele de curent echivalate se referă la stoechiometria Cr/Fe corespunzătoare reacției directe $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$ cuplată direct cu reducerea Cr(VI)/Fe și apoi ca un al doilea caz oxidarea fierului în trepte, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, (v. mecanisme III și II), cea de-a doua reacție fiind cuplată cu reducerea Cr(VI) în soluție ($3\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$). Cantitățile de electricitate corespunzătoare transformării complete a unei mase de crom vor fi $Q_I = \frac{3 \cdot m_{\text{Cr}} \cdot F}{A_{\text{Cr}}}$ și

respectiv $Q_{II} = \frac{3 \cdot m_{\text{Fe}} \cdot F}{A_{\text{Fe}}}$ pentru stoechiometria 1/1 și respectiv $Q_{II} = 2 \cdot Q_I$,

convențional pentru cel de-al doilea caz, adică oxidarea fierului în trepte, cu implicarea a 6e^- în etapa electrochimică directă sau echivalată convențional ($6 = 3 \times 2$ pentru, $3\text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 6\text{e}^-$, respectiv $6 = 2 \times 3$ pentru $2\text{Cr(VI)} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(III)}$).

Prin această evaluare se pot calcula randamente de curent convenționale

$$\eta_{\text{conv,I}} = \frac{m_{\text{Cr}_{\text{pr}}}}{m_{\text{Cr}_{\text{lt}}}} \quad (3.15)$$

și

$$\eta_{\text{conv,II}} = \frac{m_{\text{Cr}_{\text{pr}}}}{m_{\text{Cr}_{\text{II}_{\text{t}}}}} \quad (3.16)$$

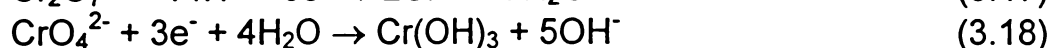
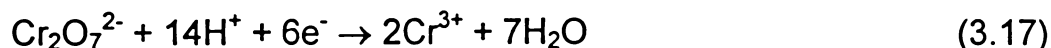
Datele prezentate ca exemplu în Tabelul 3.13. arată că cel puțin, pentru începutul procesului, este posibilă o conversie directă $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$ ($\eta_{\text{conv, II}} = 100\%$) urmată apoi de o conversie combinată la Fe^{2+} și Fe^{3+} . Situații similare s-au găsit și în condiții de pH inițial mai acid (de ex. pH 1,6). Se poate totuși estima ca dominantă formarea preliminară a Fe^{2+} urmată de interacțiunea Cr(VI) cu Fe(II) în volumul soluției. Această interacțiune poate decurge în condiții omogene prin interacțiunea directă a ionilor, fie eterogen după formarea de Fe(OH)_2 chiar pe suprafața anodului sau în volumul soluției. Există indicii (din curbele de polarizare) că procesul se inițiază chiar la suprafața anodului, precipitarea suplimentară asociată cu creșterea de pH (consecință a descărcării catodice a hidrogenului) decurgând în continuare și în volumul soluției (obs. În Tabelul 3.13. se poate urmări creșterea pH-ului în celula EFC, caracteristică generală a decurgerii proceselor de electrocoagulare-electroflotație). S-a ignorat contribuția reducerii catodice deoarece la concentrația scăzută a Cr(VI) procesul catodic dominant va fi descărcarea și degajarea hidrogenului. La rândul său catodul de oțel inoxidabil a fost inert din punct de vedere al interacțiunii sale chimice cu Cr(VI).

3.2.4. Reducerea Cr(VI) și separarea sa în celula de electroflotație (EFC) cu anod de fier

3.2.4.1. Introducere. Principii generale

În paragrafele anterioare, 3.2.3.a. și b, am enunțat câteva considerente privind posibilitatea reducerii Cr(VI) la utilizarea fierului pur sau aliat – oțel carbon ca material activ, capabil să reducă direct sau să genereze reducătorul Fe(II) pentru reducerea indirectă a Cr(VI) în varianta generării electrochimice de reducător. Reducerea Cr(VI) cu Fe(II) generat electrochimic decurge într-un larg domeniu de

pH, în condiții omogene, pentru mediu acid, cu ionul Fe^{2+} și în condiții eterogene la creșterea pH-ului cu/pe $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Această reducere este descrisă prin reacțiile 3.1.-3.2'. , pentru mediu acid (3.1.), slab acid și neutru (3.2.) și alcalin (3.2'). Pentru mediu slab alcalin se poate folosi și formularea (3.3.). Principial, într-o celulă de electroliză, cum sunt celulele EFC și EC, reducerea Cr(VI) din ionii $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sau CrO_4^{2-} poate decurge ca rezultat al următoarelor procese catodice directe:



În decursul electrolizei în celula cu anod solubil, EFC sau EC, la catod se descarcă hidrogen. Randamentul reducerii Cr(VI) este neglijabil sau practic zero la concentrațiile scăzute ale soluțiilor sau apelor reziduale. Descărcarea de hidrogen, descrisă prin reacțiile globale



proces însoțit de creșterea pH-ului "catolitului" și alcalinizare. Formarea produșilor de tip hidroxocomplecși nestoechiometrici, deci Fe(II) și Fe(III), respectiv și a Cr(III), care decurge preponderent în volumul soluției, corespunde de fapt unei alcalinizări progresive a soluției electrolizate. În consecință, într-o celulă EFC sau EC sistemul va trece treptat de la un pH inițial scăzut spre un pH mai ridicat până la intrarea sa în domeniul slab alcalin.

Efectele globale, care include în acest caz particular și generarea de reducător, constau în formarea hidroxizilor cu acțiune coagulantă și coprecipitarea Fe(III) și Cr(III) care se separă direct prin flotație (electroflotație, decantare sau/și filtrare complementară). Se realizează astfel electrocoagularea (de fapt coagularea electrolitică) sau electroflotocoagularea (electrocoagularea plus electroflotația prin microbule de H_2 generate catodic) în asociere cu reducerea Cr(VI) la Cr(III), etapa care precede formarea și separarea coprecipitatului mixt de Fe(II) și Cr(III) format.

Pe baza acestor principii generale se poate realiza o denocivizare eficientă a apelor reziduale toxice cu conținut de Cr(VI). Coprecipitatul separat se poate recicla într-o tehnologie de valorificare-reciclare, a compușilor de crom ca adaus sau substituent al minereurilor de crom, care pot fi constituite din cromit de fier.

3.2.4.2. Mod de lucru

Experimentele de electroflotocoagulare s-au efectuat într-o celulă de tip A pentru EFC, confecționată din stiplex, cu electrozi dispuși pe fundul înclinat al celulei. Anodul, placă de grosime 2 mm, a fost constituit din oțel- carbon (v. compoziția în partea introductivă a capitolului 2) și a avut o arie a suprafeței active de circa 0,6 dm^2 . Deasupra sa, la distanță de circa 5 mm prin intermediul unui cadru de stiplex au fost dispuse bazele unui grătar-catod. Raportul suprafețelor anod/catod, S_A/S_C a fost de circa 1/1,44. Experimentările de epurare s-au efectuat, în condiții galvanostatice și discontinuu – sistem șarjă. Periodic s-au colectat probe pentru analiză. S-a dozat Cr(VI) după metoda standardizată cu difenilcarbamidă. Suplimentar s-au făcut verificări analitice privind separarea fierului.

La pregătirea soluțiilor s-au folosit $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 (Rompar și Merck), H_2SO_4 și $NaCl$. Alte detalii se dau la prezentarea rezultatelor.

3.2.4.3. Rezultate și discuții

Aspectele legate de chimismul general al proceselor au fost discutate în paragrafele anterioare. În cele ce urmează ne vom referi cu precădere la prezentarea experimentelor de epurare în celula de EFC cu anod de oțel-carbon (fier), la eficiența procedurii și efectul principalilor parametri de lucru.

O primă serie de experimentări s-au referit la ape reziduale simulate cu conținut de dicromat alcalin, $Cr_2O_7^{2-}$ (introdus ca și $K_2Cr_2O_7$) pH-ul inițial s-a reglat după caz cu H_2SO_4 sau $NaOH$. Soluțiile au avut un conținut de $NaCl$ de circa 1 g/L, anionul Cl^- fiind introdus ca activator al dizolvării anodice. (Principial procesul se poate conduce și în absența Cl^- , ținând seama că oțelul-carbon este susceptibil la dizolvare activă – v. curbe de polarizare, capitolul 2).

S-a lucrat la concentrații inițiale scăzute de $Cr(VI)$, de 66,7; 105 și 187,36 mg/L și la densitățile de curent de 50, 100 și 200 A/m^2 . S-a ales condiția unui pH slab acid, de 5,5, ca și simularea unei ape de spălare sau a unei ape reziduale dintr-un sistem care utilizează dicromat. Condiția de pH ar părea dezavantajoasă, ținând seama de considerentele anterioare.

Evoluția proceselor pentru concentrația inițială de $Cr(VI)$ de 66,7 mg/L este prezentată în Tabelul 3.14.

Tabelul 3.14. Evoluția reducerii cromului (VI), în celulă EFC, tip A, concentrația inițială a $Cr(VI)$ 66,7 mg/L, $pH_{inițial}$, $pH_i = 5,5$, $NaCl$ 1 g/L

i_A [A/m^2]	I [A]	Q [Ah]	U [V]	pH	Cr_{rez} [mg/L]	W_{sp} [kWh/m ³]	Ef.epur. [%]
50	0,31	0,02	1	7	25,4	0,04	62
50	0,31	0,05	0,9	7	8,8	0,09	86,8
50	0,31	0,1	0,9	10	<0,025	0,18	>99,9
50	0,31	0,12	0,85	10,5	<0,025	0,2	>99,9
100	0,61	0,02	1,3	7,5	22,8	0,05	65,8
100	0,61	0,05	1,2	7,5	10,3	0,12	71,1
100	0,61	0,1	1,1	10	<0,025	0,22	>99,9
100	0,61	0,12	1,1	10,5	<0,025	0,26	>99,9
200	1,2	0,02	1,6	7	20,76	0,06	68,8
200	1,2	0,05	1,45	7	0,28	0,14	99,6
200	1,2	0,1	1,35	10	<0,025	0,27	>99,9
200	1,2	0,12	1,35	11	<0,025	0,41	>99,9

w_{sp} – reprezintă consumul specific de energie.

Precipitatul format ca urmare a creșterii pH-ului s-a flutat, iar separarea de finisare s-a realizat prin filtrare. În timp, pH-ul a crescut și concentrația $Cr(VI)$ rezidual a atins limite foarte scăzute care satisfac exigențele impuse pentru deversare (s-au atins concentrații sub limita de detecție a metodei cu difenilcarbamidă). Această condiție a fost satisfăcută la toate cele 3 densități de curent utilizate și condiția optimă va fi dictată de relația consum specific de energie (mai mic la 50 A/m^2) și

proces mai intensiv (durată de 4 ori mai scurtă la densitatea de 200 A/m²) la densitatea de curent mai mare, pentru o aceeași eficiență de epurare.

Date similare, privind evoluția procesului de reducere și separare a cromului, pentru concentrații inițiale mai mari de Cr(VI), respectiv de 105 și 187,76 mg/L sunt prezentate în Tabelele 3.15. și 3.16.

Tabelul 3.15. Evoluția reducerii cromului (VI), în celulă EFC, tip A, concentrația inițială a Cr (VI) 105 mg/L, pH_i = 5,5, NaCl 1 g/L

i _A [A/m ²]	I [A]	Q [Ah]	U [V]	pH	Cr _{rez} [mg/L]	W _{sp} [kWh/m ³]	Ef.epur. [%]
50	0,31	0,05	0,85	5,5	30,48	0,08	71,7
50	0,31	0,1	0,8	9	22,15	0,16	78,9
50	0,31	0,15	0,8	10	7,47	0,24	92,9
50	0,31	0,2	0,75	11	<0,025	0,3	>99,9
100	0,62	0,05	1,2	8	56,87	0,12	46
100	0,62	0,1	1,1	9,5	37,2	0,22	64,7
100	0,62	0,15	1	10	14,3	0,3	86,4
100	0,62	0,2	1	11	<0,025	0,4	>99,9
200	1,23	0,05	1,6	5,5	40,9	,16	61,2
200	1,23	0,1	1,5	7,5	13,5	0,3	87,2
200	1,23	0,15	1,5	10	4,58	0,45	95,6
200	1,23	0,2	1,5	11	<0,025	0,6	>99,9

Tabelul 3.16. Evoluția reducerii cromului (VI), în celulă EFC, tip A, concentrația inițială a Cr (VI) 187,76 mg/L, pH_i = 5,5, NaCl 1 g/L

i _A [A/m ²]	I [A]	Q [Ah]	U [V]	pH	Cr _{rez} [mg/L]	W _{sp} [kWh/m ³]	Ef.epur. [%]
50	0,31	0,2	0,8	10	80,42	0,03	57
50	0,31	0,25	0,7	10,5	63,82	0,04	65,9
50	0,31	0,29	0,65	11	62,43	0,37	66,6
50	0,31	0,30	0,65	11	62,43	0,39	66,6
50	0,31	0,35	0,65	11	61,01	0,45	67,42
50	0,31	0,45	0,65	11	36,04	0,58	80,7
100	0,61	0,2	1	9,5	58,2	0,4	68,9
100	0,61	0,25	0,95	10,5	52	0,47	72,2
100	0,61	0,29	0,95	11	44,37	0,55	76,3
100	0,61	0,30	0,95	11	39,51	0,57	78,9
100	0,61	0,35	0,95	11,5	24,23	0,66	87,1
100	0,61	0,45	0,95	11,5	0,95	0,85	99,5
200	1,23	0,2	1,6	10	56,18	0,64	70
200	1,23	0,25	1,5	10,5	38,12	0,75	79,65
200	1,23	0,29	1,5	11	22,25	0,87	87,8
200	1,23	0,30	1,5	11,5	15,59	0,9	91,7
200	1,23	0,35	1,5	11,5	0,6	1	99,6
200	1,23	0,45	1,5	12	<0,025	1,35	>99,9

Din analiza datelor din tabelele, se observă că se disting situații la care eficiența atinge valori ridicate (Tabelul 3.15), dar și situații de relativă limitare a reducerii (Tabelul 3.16). Creșterea concentrației inițiale a Cr(VI) atrage după sine creșteri mai pronunțate ale pH-ului în funcție de timp (variația pH-ului cu Q). Totodată reducerea devine mai lentă, consumurile specifice de energie cresc și în anumite situații este dificil de a atinge o reducere și epurare avansată (ex. Tabelul 3.16, densitățile de curent de 50 și 100 A/m²). Acest aspect este condiționat de cantitatea mai mare de Fe(II) necesară, de pH-ul mai ridicat și de posibile modificări în mecanismul de reducere care implică procese în regim eterogen.

Totuși, varianta EFC în celulă tip A cu anod de fier (oțel carbon) oferă posibilități de reducere și epurare eficientă chiar și la condiții inițiale mai puțin avantajoase, cum sunt pH-ul slab acid și concentrații relativ mari de Cr(VI).

Într-o altă serie de experimente s-a testat reducerea cromului (VI) și separarea de tip EFC, folosind ape reziduale simulate, în care Cr(VI) a fost introdus sub formă de CrO₃ (respectiv H₂CrO₄, acid cromic). Un prim exemplu din această serie a fost deja discutat în paragraful 3.2.3.b. Alte rezultate sunt prezentate în Tabelele 3.17.-3.18., pentru soluție H₂CrO₄ 0,0025 M + NaCl 0,01 M și pH 3,1 și două densități de curent (reper Tabelul 3.13, 50 A/m²).

Tabelul 3.17. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație; H₂CrO₄ 0,0025 M + NaCl 0,01 M, $i = 100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}_i = 3,1$, $V_{\text{inițial}} = 0,65 \text{ L}$.

Q (Ah)	U (V)	pH	Cr _{rezidual} (mg/L)	Ef.epurare (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,02	2,1	3,3	97,8	24,8	0,08
0,05	2,8	3,4	84,2	35,2	0,21
0,10	2,9	3,8	59,0	54,6	0,43
0,15	2,9	4,7	2,6	98,0	0,66
0,20	3,0	7,4	<0,02	99,9	0,89
0,25	3,0	8,7	<0,02	99,9	1,12

Tabelul 3.18. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație; H₂CrO₄ 0,0025 M + NaCl 0,01 M, $i = 150 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}_i = 3,1$, $V_{\text{inițial}} = 0,65 \text{ L}$.

Q (Ah)	U (V)	pH	Cr _{rezidual} (mg/L)	Ef.epurare (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,02	3,7	3,3	105,6	18,8	0,11
0,05	3,9	3,4	93,9	27,8	0,29
0,10	4,0	3,9	55,1	57,6	0,60
0,15	4,0	5,6	2,0	98,5	0,91
0,20	4,1	8,0	<0,02	99,9	1,22
0,25	4,1	8,7	<0,02	99,9	1,54

În Tabelele 3.19 și 3.20 sunt redate experimentări de reducere a Cr(VI) în mediu puternic acid (pH 1,6) și în prezență de clorură și sulfat. În ambele situații reducerea Cr(VI) s-a realizat la cantități de electricitate comparabile cu situațiile descrise anterior, dar la tensiuni pe celulă de aprox. 10 ori mai mici. În aceste condiții s-a manifestat în prima parte a electrolizei contribuția importantă a procesului autoimpus (tip coroziune), care se suprapune peste cel impus, aspect condiționat de

potențialul mai pozitiv al sistemului Cr(VI)-Cr(III) și manifestat în reducerea practic totală la cantități de electricitate de circa 1/2 din valoarea teoretică calculată pentru mecanismul de regim impus. Cu alte cuvinte, reducerea Cr(VI) decurge preponderent pe suprafața fierului cu oxidarea directă la Fe(III), procese autoimpuse tip coroziune și doar în mică măsură prin Fe(II) generat la dizolvarea impusă, adică la curent aplicat.

Tabelul 3.19. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație; H_2CrO_4 0,0025 M + NaCl 0,01 M, $i = 100 A/m^2$, $pH_i = 1,6$, $V_{inițial} = 0,65 L$.

Q (Ah)	U (V)	pH	Cr _{rezidual} (mg/L)	Ef.epurare (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,02	0,40	1,8	86,2	33,7	0,012
0,05	0,38	1,8	84,3	35,1	0,030
0,10	0,37	1,8	64,8	50,1	0,058
0,15	0,39	1,8	<0,02	99,9	0,090
0,20	0,38	1,8	<0,02	99,9	0,117
0,25	0,38	1,8	<0,02	99,9	0,147

Tabelul 3.20. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație; H_2CrO_4 0,0025M + Na₂SO₄ 0,01 M, $i = 100 A/m^2$, $pH_i = 1,6$, $V_{inițial} = 0,65 L$.

Q (Ah)	U (V)	pH	Cr _{rezidual} (mg/L)	Ef.epurare (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,02	0,32	1,8	95,9	26,2	0,01
0,05	0,31	1,8	84,2	35,2	0,02
0,10	0,31	1,8	62,9	51,6	0,05
0,15	0,32	1,8	49,3	62,1	0,07
0,20	0,32	1,8	<0,02	99,9	0,10
0,25	0,31	1,8	<0,02	99,9	0,12

În Tabelele 3.21 și 3.22 sunt redate experimente de epurare pentru soluții conținând acid cromic în concentrații mai mici (0,00125 M) și respectiv mai mari (0,005 M) decât în experimentele anterioare.

Tabelul 3.21. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație; H_2CrO_4 0,00125M + NaCl 0,01 M, $i = 200 A/m^2$, $pH_i = 5,2$, $V_{inițial} = 0,65 L$.

Q (Ah)	U (V)	pH	Cr _{rezidual} (mg/L)	Ef.epurare (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,02	5,0	6,0	45,9	29,9	0,13
0,05	5,0	6,3	32,2	50,4	0,33
0,10	5,0	6,8	18,1	72,1	0,66
0,15	5,3	8,0	<0,02	99,9	1,06
0,20	5,8	8,4	<0,02	99,9	1,55
0,25	5,8	9,2	<0,02	99,9	1,93

Tabelul 3.22. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație; H_2CrO_4 0,005M + NaCl 0,01 M, $i = 200 A/m^2$, $pH_i = 3,1$, $V_{inițial} = 0,65 L$.

Q (Ah)	U (V)	pH	Cr _{rezidual} (mg/L)	Ef.epurare (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,05	6,2	6,8	121,6	53,2	0,4
0,10	6,2	7,0	64,2	75,3	0,8
0,20	6,0	10,2	1,3	99,5	1,6
0,30	6,0	10,5	0,8	99,7	2,4
0,40	5,5	10,9	0,5	99,8	3,2
0,50	5,5	10,9	0,03	99,9	3,7
0,60	5,5	10,9	0,02	99,9	4,4

S-a observat că reducerea Cr(VI) prin această metodă este posibilă într-un domeniu mai larg de concentrații. Creșterea concentrației de Cr(VI) a necesitat cantități de electricitate mai mari, ceea ce a dus la creșterea consumurilor specifice de energie electrică.

În Tabelele 3.23-3.25 sunt redată selectiv experimente de epurare prin electroseparare pentru soluții cu Cr(VI) pornind de la $K_2Cr_2O_7$. În aceste experimente la reducerea Cr(VI) decurge prin mecanismul corespunzător dizolvării fierului la Fe(II) și reducerii indirecte, aspect confirmat de cantitatea de electricitate folosită la eficiențe de 100%. Datele experimentale obținute sunt comparabile în ceea ce privește concentrația Cr(VI) asupra evoluției electrolizei cu cele de la experimentele cu H_2CrO_4 .

Tabelul 3.23. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație; $K_2Cr_2O_7$ 0,0004 M + NaCl 0,02 M, $i = 50 A/m^2$, $pH_i = 5,5$, $V_{inițial} = 0,5 L$.

Q (Ah)	U (V)	pH	Cr _{rezidual} (mg/L)	Ef.epurare (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,02	1,7	7	25,4	62,2	0,07
0,05	1,7	7	8,8	86,8	0,17
0,10	1,6	10	<0,02	99,9	0,32
0,12	1,6	10,5	<0,02	99,9	0,38

Tabelul 3.24. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație; $K_2Cr_2O_7$ 0,001 M + NaCl 0,02 M, $i = 50 A/m^2$, $pH_i = 5,5$, $V_{inițial} = 0,5 L$.

Q (Ah)	U (V)	pH	Cr _{rezidual} (mg/L)	Ef.epurare (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,05	1,6	8	30,5	71,7	0,16
0,10	1,6	9,5	22,1	78,9	0,32
0,15	1,5	10	7,5	92,9	0,46
0,20	1,5	11	<0,02	99,9	0,60

Tabelul 3.25. Evoluția epurării în celula de electrocoagulare-electroflotație; $K_2Cr_2O_7$ 0,002 M + NaCl 0,02 M, $i = 50 A/m^2$, $pH_i = 5,5$, $V_{inițial} = 0,5 L$.

Q (Ah)	U (V)	pH	Cr _{rezidual} (mg/L)	Ef.epurare (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,20	1,6	10	80,4	57,1	0,64
0,25	1,5	10,5	63,8	65,9	0,77
0,30	1,5	11	62,4	66,6	0,90
0,35	1,4	11	61,0	67,4	0,98
0,45	1,4	11	36,0	80,7	1,26

Continuând experimentele de epurare prin electroseparare cu soluții mai concentrate de $K_2Cr_2O_7$ ajungând pînă la 0,01 M și la densități de curent de 200 A/m² s-a observat inițierea pasivării electrozilor și limitarea procesului.

3.2.4.4. Concluzii

În formulare tradițională reacțiile dintr-o celulă de electroseparare cu anod de fier se pot descrie ca o succesiune a reacțiilor de oxidare anodică a fierului la Fe^{2+} și degajare de hidrogen la catod asociate cu reducerea Cr(VI) în volumul soluției, dependente de pH în condiții omogene sau eterogene. Precipitarea Fe^{3+} și Cr^{3+} decurge la contactul cu OH^- generat la catod, contact care are loc în volumul soluției.

Ieșirea din domeniul de pH 8-11 poate duce la formarea de cromit. Prezența $Fe(OH)_3$, care coprecipită cu $Cr(OH)_3$, creează condiții de separare prin decantare+filtrare, flotație+filtrare, și separare ca și ferite.

În interpretarea noastră reacția de reducere a Cr(VI) avînd loc cu un consum al ionilor H^+ (în mediu acid) devine astfel posibilă creșterea pH-ului chiar la suprafața electrodului de fier, care funcționează ca anod și catod (coroziune omogenă) sau pe care se delimitează zone anodice ("curate", active) și catodice (acoperite parțial). În funcție de acoperirea suprafeței, zonele anodice și catodice pot fluctua și corespunzător fluctuează și potențialul electrodului sau curentul autoimpus (de coroziune). La pH acid (mai mic decât 2) este posibilă predominanța variantei omogene, dar la creșterea pH-ului devine predominantă varianta eterogenă.

De asemenea, în viziunea noastră, ținînd cont și de literatura de specialitate, estimăm ca posibilă la pH acid instituirea unei suprapunerii a proceselor autoimpuse, tip reducere directă a Cr(VI) cu fierul anodic, într-un anumit domeniu de potențial (interval larg) avînd în vedere diferențele reper de +1,33 V și +1,477 V pentru Cr(VI) la Cr(III) și -0,441 V și -0,036 V pentru Fe și Fe(III) respectiv Fe și Fe(II).

În urma acestor considerente procesele de electrod și din volumul soluției se pot rezuma conform schemei:



respectiv



(cu hidroliză directă chiar la anod) sau la pH mai ridicat în volumul soluției. Reacțiile (b) și (c) rămân reprezentativ posibile pe zone aflate la potențiale suficient de ridicate. Datele privind OCP (v. cronopotențiograme), de exemplu, nu motivează suficient de clar asemenea alternative, în schimb datele din paragraful 3.2.3.b. le sugerează. În acest fel se poate considera că la anodul de fier, pentru densități de curent impuse nu prea mari, poate funcționa celula de coroziune și decurge reducerea directă a Cr(VI) cuplată cu oxidarea directă a fierului la Fe(III) (autoimpus), succedate sau nu de hidroliză și formarea Fe(OH)₃ și Cr(OH)₃ chiar pe anod.

Anodul se poate pasiva în anumite circumstanțe (fiind în prealabil oxidat, straturile de oxizi fiind compactate, etc.) când se micșorează suprafața activă, sau când crește excesiv concentrația Cr(VI).

S-au observat limitări la concentrații de peste 1000 mg/L Cr(VI), densitate de curent anodice mai mari sau egale cu 200 A/m² și pH-uri inițiale situate în jur de neutru. Pe anodul pasiv poate decurge și descărcarea oxigenului.

Reacțiile catodice principale, care pot fi considerate, sunt:

- reducerea directă, exemplificată prin reacția (apreciată că decurge cu un randament de curent neglijabil):



- reducerea în treptele următoare la Cr(II) și Cr(0) (greu observabilă practic fiind acoperită de descărcarea hidrogenului)

În celula de electrocoagulare-electroflotație ponderea acestor reacții va fi mică, predominând degajarea de hidrogen:



Se formează microbule de gaz care flotează suspensiile coloidale și crește pH-ul soluției. În volumul soluției vor decurge reacția de reducere a Cr(VI) cu Fe(II) și procesele de formare a hidroxizilor Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ și Cr(OH)₃. Formarea Fe(OH)₂ și apoi Fe(OH)₃ stopează creșterea pH-ului și previne formarea cromitului solubil. Reducerea cromului în volumul soluției poate decurge omogen și eterogen.

Creșterea concentrației de crom peste 1000 mg/L și a densității de curent anodice peste 200 A/m² cât și a pH-ului inițial în domeniul 4-7 poate determina inițierea pasivării electrozilor și limitarea procesului.

În afara acestor condiții limitative, procesul de reducere a Cr(VI) decurge cu eficiențe ridicate (99,99%) la consumuri specifice de energie electrică de 1-2 kWh/m³ apă de epurat. Separarea precipitatului necesită totuși o etapă complementară de finisare prin decantare sau filtrare.

Avantajele denocivizării electrochimice a apelor cu compuși de crom hexavalent, în comparație cu procedeul de reducere și precipitare chimică, constau în primul rând în simplitatea instalației de tratare (reducerea și precipitarea are loc într-o celulă) și a procedurii (nu mai este nevoie întotdeauna de reglarea pH-ului pentru fiecare etapă de proces), în eliminarea consumului de reactivi de tratare și micșorarea cantității de nămol produs.

3.2.5. Reducerea cromului (VI) și separarea sa în celulă de electrocoagulare (EC) și electrocoagulare+electroflotație (EC+EF)

3.2.5.1. Introducere

În intenția de a reduce consumul specific de energie, păstrând totodată avantajul unei productivități ridicate a celulelor s-a experimentat și reducerea cromului (VI) cu generare electrochimică de reducător, Fe(II) și coagulant, în celule EC, tip B, echipate cu anodi de fier (oțel-carbon) și catodi de oțel inoxidabil (V2A), plăci verticale.

Suplimentar, în scopul optimizării procesului de separare prin electroflotație s-a testat asocierea electrocoagulării în celulă tip B, de EC cu electroflotația într-o celulă de tip A, cu anod insolubil de grafit de EF.

Chimismul proceselor nu oferă particularități, exceptând formarea bulelor de oxigen și hidrogen în celula EF.

3.2.5.2. Mod de lucru

S-a utilizat o celulă de electrocoagulare EC, de tip B, paralelipipedică, confecționată din stipler. Electrozii au fost 4 anodi de fier (oțel-carbon), plăci verticale cu ambele fețe active și 5 catodi de oțel inoxidabil, satisfăcând condiția $S_A = S_C$. Distanța A-C a fost de circa 0,5 cm. Suprafața activă a anozilor a fost de aproximativ 3,02 dm², iar volumul util al celulei de 0,5 L. S-a lucrat în șarjă și regim galvanostatic.

Celula de electroflotație, de tip A, a avut electrozii dispuși pe fundul său înclinat, anodul insolubil, placă de grafit și catodul grătar de oțel inoxidabil (caracteristici dimensionale similare cu cele de la celula de tip A folosită la electroflotocoagulare).

Cromul (VI) s-a introdus ca și CrO₃. pH-ul s-a corectat cu H₂SO₄ și NaOH.

3.2.5.3. Rezultate și discuții

Rezultatele obținute pentru experimentările în celula de tip EC cu electrozi verticali, corespunzând procesului de electrocoagulare, generarea Fe(II) și reducerea Cr(VI), sunt exemplificate prin datele din Tabelul 3.26., care surprinde influența densității de curent și Tabelul 3.27., care surprinde și influența pH-ului inițial, pH_i.

Tabelul 3.26. Evoluția procesului de reducere a cromului (VI) la diferite densități de curent, concentrația Cr (VI) 64,9 mg/L, pH_i = 5,2, NaCl 0,29 g/L.

i_A [A/m ²]	I [A]	Q [Ah]	T [min]	U [V]	pH	Cr _{rez} [mg/dm ³]	W _{sp} [kWh/m ³]	Eficiență [%]
10	0,30	0,01	2,5	1,4	7,01	59,83	0,03	7,80
10	0,30	0,02	5,0	1,4	7,32	50,54	0,07	22,13
10	0,30	0,05	10,0	1,2	7,91	20,88	0,12	67,82
10	0,30	0,07	15,0	1,2	8,40	9,46	0,17	85,42
10	0,30	0,10	20,0	1,2	8,86	0,06	0,24	99,91
10	0,30	0,13	25,0	1,2	9,16	0,01	0,29	99,98
25	0,75	0,01	1,0	2,0	7,26	58,53	0,04	9,80
25	0,75	0,03	2,5	2,0	7,80	44,79	0,12	30,98
25	0,75	0,06	5,0	2,0	8,28	26,58	0,24	59,04
25	0,75	0,10	8,0	1,9	9,12	0,02	0,38	99,96
25	0,75	0,13	10,0	1,9	9,70	0,01	0,49	99,97
50	1,51	0,02	1,0	3,2	7,45	48,35	0,16	25,49
50	1,51	0,05	2,0	3,2	8,40	35,46	0,32	45,36
50	1,51	0,07	3,0	3,2	9,08	20,65	0,45	68,18
50	1,51	0,10	4,0	3,2	9,61	0,04	0,64	99,93
50	1,51	0,13	5,0	3,2	9,84	0,01	0,83	99,98
100	3,00	0,02	0,5	6,5	7,16	42,27	0,32	34,86
100	3,00	0,05	1,0	6,5	7,83	33,70	0,65	48,06
100	3,00	0,07	1,5	6,5	8,66	15,28	0,91	76,46
100	3,00	0,10	2,0	5,8	9,50	0,05	1,16	99,91
100	3,00	0,13	2,5	5,8	10,10	0,01	1,39	99,97

Tabelul 3.27. Evoluția procesului de reducere a cromului (VI) la diferite pH-uri inițiale și densitatea de curent de 25 A/dm².

pHi	i_A [A/m ²]	I [A]	Q [Ah]	T [min]	U [V]	pH	Cr _{rez} [mg/dm ³]	W _{sp} [kWh/m ³]	Eficiență [%]
7,0	25	0,75	0,01	1,0	2,1	7,91	60,29	0,04	7,10
7,0	25	0,75	0,03	2,5	2,1	9,12	47,27	0,13	27,16
7,0	25	0,75	0,06	5,0	1,9	9,95	31,53	0,23	51,42
7,0	25	0,75	0,10	8,0	1,9	10,20	0,06	0,38	99,91
7,0	25	0,75	0,13	10,0	1,9	10,40	0,01	0,49	99,98
5,2	25	0,75	0,01	1,0	2,0	7,26	58,53	0,04	9,80
5,2	25	0,75	0,03	2,5	2,0	7,80	44,79	0,12	30,98
5,2	25	0,75	0,06	5,0	2,0	8,28	26,58	0,24	59,04
5,2	25	0,75	0,10	8,0	1,9	9,12	0,02	0,38	99,96
5,2	25	0,75	0,13	10,0	1,9	9,70	0,01	0,49	99,97
3,0	25	0,75	0,01	1,0	1,5	3,26	58,14	0,03	10,41
3,0	25	0,75	0,03	2,5	1,5	3,46	40,12	0,09	38,17
3,0	25	0,75	0,06	5,0	1,5	3,94	21,94	0,18	66,19
3,0	25	0,75	0,10	8,0	1,4	4,32	0,02	0,28	99,96
3,0	25	0,75	0,13	10,0	1,4	4,67	0,01	0,36	99,97

După cum se observă, din datele Tabelului 3.26, s-au atins eficiențe de epurare maxime la condiții care corespund stoechiometriei Cr/Fe de 1/3, la generarea anodică de Fe(II), indiferent de densitatea de curent utilizată. Posibilitatea folosirii unor densități de curent mai mici, pentru curenți suficienți de mari ca să asigure productivități ridicate în concordanță cu densitățile volumice mari. În consecință au rezultat timpi de expunere la electroliză a probei de apă reziduală simulată. Timpii optimi au fost respectiv de 20, 8, 4 și 2 min raportat la 0,5 L probă, iar consumurile specifice de energie au revenit la 0,24; 0,38; 0,64 și 1,16 kWh/m³ respectiv.

Variația de pH_i surprinsă prin datele Tabelului 3.27. nu influențează semnificativ eficiențele de reducere și epurare, dar consumurile specifice de energie apar a fi puțin mai mici la pH mai scăzut, legat de o posibilă deblocare a electrozilor de precipitatele formate.

În Tabelele 3.28 și 3.29 se exemplifică asocierea electrocoagulării cu electroflotația realizată în două celule distincte și trepte succesive în variantele: EC + EF (în celulă cu anod de fier) și EC + EF (în celulă cu anod de grafit), celula EC fiind de tip B, iar celulele EF de tip A.

Tabelul 3.28. Evoluția procesului de reducere și separare a cromului în celulă EC și EF cu funcționare succesivă, EC treapta 1 și EF treapta 2

i_A [A/m ²]	I [A]	Celula electrocoagulare de				Celula de flotație, anod de fier				pH	Cr_{rez} [mg/dm ³]	$W_{sp\ total}$ [kWh/m ³]	Ef. epur. [%]
		Q [Ah]	T [min]	U [V]	W_{sp} [kWh/m ³]	Q [Ah]	T [min]	U [V]	W_{sp} [kWh/m ³]				
25	0,75	0,01	1,0	2,0	0,4	0,025	2,0	5,0	0,25	7,34	50,17	0,29	22,70
25	0,75	0,03	2,5	2,0	0,12	0,025	2,0	5,0	0,25	7,25	28,50	0,37	56,08
25	0,75	0,06	5,0	2,0	0,24	0,025	2,0	5,0	0,25	7,06	16,93	0,49	73,90
25	0,75	0,10	8,0	1,9	0,38	0,025	2,0	5,0	0,25	7,01	0,04	0,63	99,93
25	0,75	0,13	10,0	1,9	0,49	0,025	2,0	5,0	0,25	6,97	0,02	0,74	99,96

Tabelul 3.29. Evoluția procesului de reducere și separare a cromului în celulă EC și EF cu funcționare succesivă, celula EF cu anod de grafit.

i_A [A/m ²]	I [A]	Celula de electrocoagulare				Celula de flotație, anod de grafit				pH	Cr_{rez} [mg/dm ³]	$W_{sp\ total}$ [kWh/m ³]	Ef. epur. [%]
		Q [Ah]	T [min]	U [V]	W_{sp} [kWh/m ³]	Q [Ah]	T [min]	U [V]	W_{sp} [kWh/m ³]				
25	0,75	0,01	1,0	2,0	0,4	0,025	2,0	6,5	0,32	6,72	59,64	0,36	8,10
25	0,75	0,03	2,5	2,0	0,12	0,025	2,0	6,5	0,32	6,68	45,43	0,44	30,00
25	0,75	0,06	5,0	2,0	0,24	0,025	2,0	7,2	0,36	6,60	28,36	0,60	56,30
25	0,75	0,10	8,0	1,9	0,38	0,025	2,0	7,0	0,35	6,58	0,06	0,73	99,90
25	0,75	0,13	10,0	1,9	0,49	0,025	2,0	7,0	0,35	6,55	0,04	0,84	99,94

Din asocierea proceselor rezultă avantajul unei separări rapide, separarea directă în celula EC, de tip B, fiind relativ dificilă, impunând o decantare lentă la scoaterea din celulă și chiar filtrare. Separarea rapidă, cu o durată de 2 min/0,5 L probă implică un consum suplimentar de energie (și în acest caz se impune o filtrare

suplimentară rapidă, de finisare), dar oferă o alternativă viabilă pentru un procedeu intensiv și eficient.

3.2.5.4. Concluzii

Utilizarea celulelor de electrocoagulare echipate cu pachete de electrozi plan paraleli verticali și anodi de fier (oțel-carbon) oferă o reducere eficientă a cromului (VI) și o flexibilitate mare a conducerii proceselor din punct de vedere al densității de curent și pH-ului inițial. Se satisface condiția reducerii complete în concordanță cu o stoechiometrie globală Cr/Fe de 1/3.

Celula EC oferă avantajul densităților de curent mici, dar a curenților suficient de mari și a densităților de curent volumice mari pentru a asigura o productivitate mare a celulei. În aceste condiții electrozii sunt mai puțin polarizați, datorită densităților de curent mai mici și consumurile specifice de energie, W_{sp} , vor fi destul de scăzute, de exemplu între 0,28 și 0,38 kWh/m³ pentru reducere practic completă (Ef. reducere > 99,95 %).

Celula EC prezintă însă dezavantajul separării dificile a nămolului de hidroxid de crom (III) rezultat la coprecipitarea sa cu hidroxid de Fe(III). Se impune în consecință o decantare lentă suplimentară și chiar filtrare.

Asocierea celulelor EC cu EF (tip B cu tip B) în trepte succesive, oferă avantajul separării rapide a precipitatului coagulat, rămâne doar alternativa unei filtrări de finisare rapide a soluției după flotație.

Ca o concluzie generală, reducerea cromului (VI) cu reducător generat electrochimic, Fe (II) sau direct pe fier, în sistem de electrod mixt, oferă avantajul reducerii complete, posibilităților de separare (prin decantare, electroflotație și/sau filtrare de finisare). Coprecipitatul rezultat poate fi valorificat ca și coagulant, la obținerea unor ferite sau reciclat în tehnologii de obținere a compusilor cu crom, respectiv la obținerea unor pigmenți anorganici pe bază de crom și fier.

Mențiune. Electrocoagularea și electroflotocoagularea ca metode de reducere a Cr(VI) și epurare a apelor reziduale cu conținut de crom au fost studiate ca procedee deosebit de eficiente pe ape reziduale simulate. Suplimentar, ambele alternative au fost verificate cu succes pe **ape reziduale reale** din galvanotehnică, recoltate ca ape de spălare de la acoperiri galvanice cu crom la Intreprinderea "Elba" din Timișoara. În aceste ape de spălare Cr (VI) aflat la concentrații de 25-60 mg/L ca și acid cromic, a fost redus sub limita de detecție a metodei cu difenilcarbamidă, în condiții de lucru comparabile cu cele prezentate la experimentele conduse cu ape reziduale simulate.

3.3. EPURAREA APELOR REZIDUALE SIMULATE CU CONȚINUT DE COLORANȚI

3.3.1. Introducere

Apele reziduale cu conținut de coloranți rezultă fie ca ape de spălare de la sinteza coloranților, fie ca ape reziduale de la vopsitoriile din industria textilă. Ambele categorii de ape ridică serioase probleme atât din punct de vedere al toxicității, efectului psihologic cauzat de colorația apelor reziduale, cât și din punct de vedere al dificultăților privind tratarea lor, în scopul epurării, prin metode de epurare

convenționale uzuale, biologice sau chimice [294,295,297]. În acest context metodele electrochimice câștigă teren și în prezent se pot semna numeroase preocupări în această direcție [6,11,332-339]. Există două alternative electrochimice studiate de cercetători și potențial disponibile pentru aplicare, fie coagularea cu coagulant generat electrochimic, de tip electrocoagulare [6,11,331] și decolorarea, fie prin oxidarea sub acțiunea "clorului activ" generat electrochimic (oxidare indirectă, clor, acid hipocloros, hipoclorit) [332,333,337] este posibilă asocierea coagulării cu oxidarea [334-336,338,339]. Adesea încărcarea organică chiar la apele reziduale mai puțin dificile, cele de la vopsitorii, este dată și de prezența altor impurificatori, cum sunt agenții de condiționare și surfactanții. În plus apele cu conținut de coloranți conțin de regulă clorură de sodiu, condiție defavorabilă pentru epurarea biologică dar favorizantă pentru aplicarea eficientă a oricărei variante de epurare electrochimică, generare de coagulant, oxidare cu clor activ sau procedee combinate.

În cadrul cercetărilor noastre s-au simulat ape reziduale de vopsitorie, cu conținut de coloranți (direct sau reactivi), surfactanți și clorură de sodiu și s-au aplicat procedeele de electroflotocoagulare și electrocoagulare. Separat, rezultatele pozitive obținute cu ape reziduale au fost confirmate și prin aplicarea electrocoagulării (electroflotocoagulării) la ape reziduale reale din industria textilă cu o etapă complementară de finisare adusă metodelor clasice de tratare. Aceste aspecte constituie obiectul unui capitol separat.

3.3.2. Mod de lucru

În cadrul experimentărilor efectuate s-au aplicat electroflotocoagularea, EFC în celulă tip A cu electrozi dispuși pe fundul înclinat al celulei și electrocoagularea, EC în celulă de tip B cu electrozii plan-paraleli dispuși vertical sub formă de pachet de electrozi. S-a cercetat cu precădere utilizarea anozilor de aluminiu pentru generarea de coagulant dar în câteva serii de experimente s-a utilizat și fierul (oțelul carbon) ca material anodic activ.

Caracteristicile celulelor au corespuns principial cu cele menționate în capitolul 2 cu referire la EFC și EC și în experimentele discutate anterior, exceptând unele particularități privind volumul de probă (care se precizează la exemplele concrete) materialele de electrod și distanțele Anod-Catod la celula tip B pentru EC (care se vor menționa de asemenea).

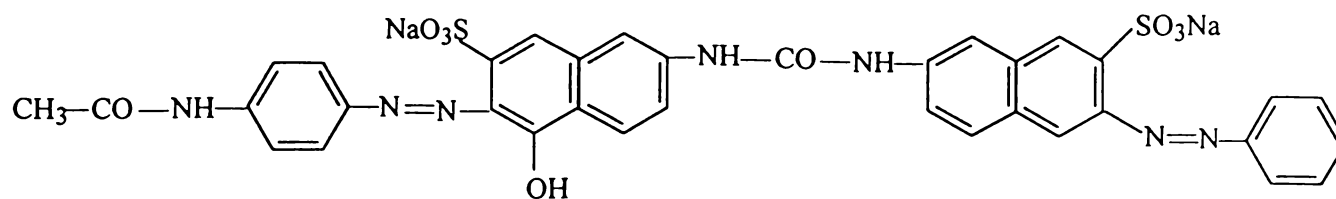
Experimentele s-au efectuat în condiții galvanostatice și în sistem discontinuu, cu șarje având volume de 0,5-0,75 L. S-a lucrat la temperatura ambiantă.

Apele reziduale simulate au conținut colorant, tensioactiv și clorură de sodiu. Coloranții și tensioactivii (grad de puritate-produși tehnici) cu care s-a lucrat au fost următorii:

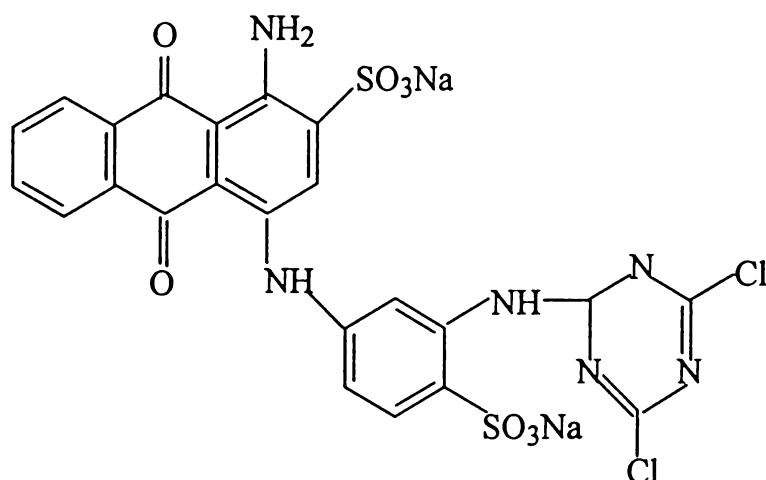
c₁ - Roșu Direct Strălucitor 4A, și tensioactiv.

c₂ - Albastru Reactiv Procian Strălucitor MR.

s₁ – Surfactant – Sarea de sodiu a unui acid alchil naftalin sulfonic (produs industrial) folosit ca agent de udare-spălare la vopsitorii



(c₁) Roșu Direct Strălucitor 4A

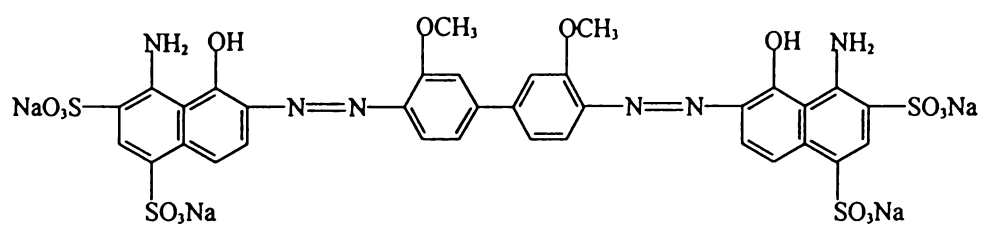


(c₂) Albastru Reactiv Procian Strălucitor MR

c₃ – Albastru Direct FF, și tensioactiv.

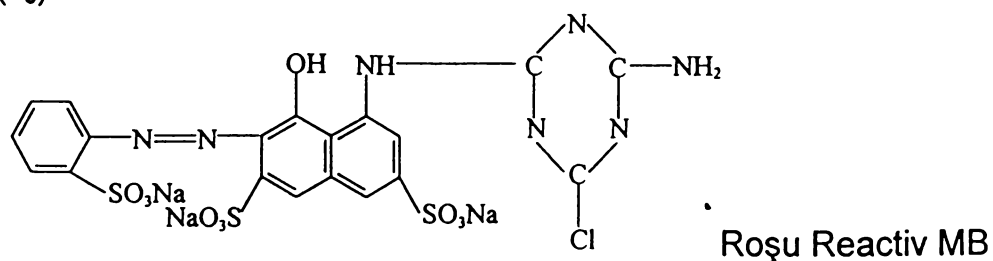
c₄ – Roșu Reactiv MB, și tensioactiv.

s₂ – Linear alchil-benzen sulfonat de sodiu (LABS).



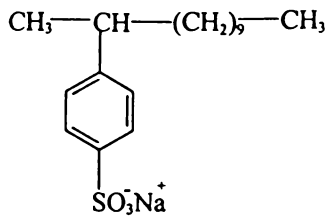
Albastru Direct FF

(c₃)



Roșu Reactiv MB

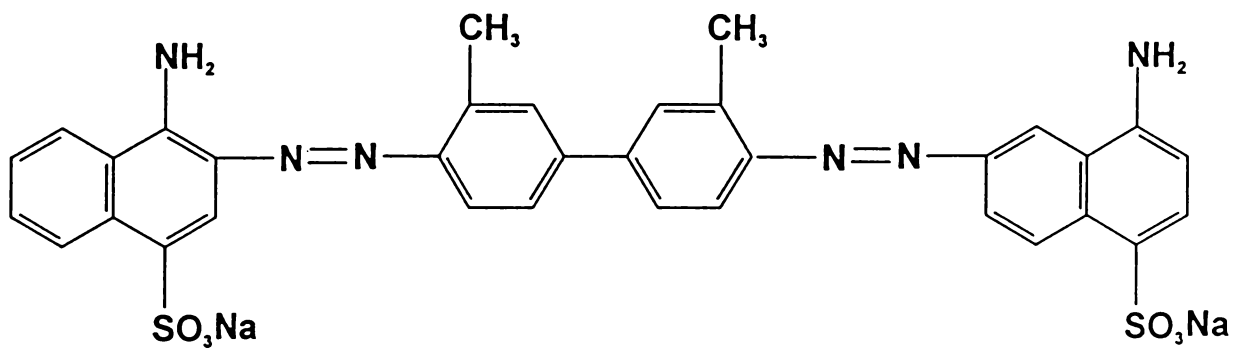
(c₄)



(S₂)

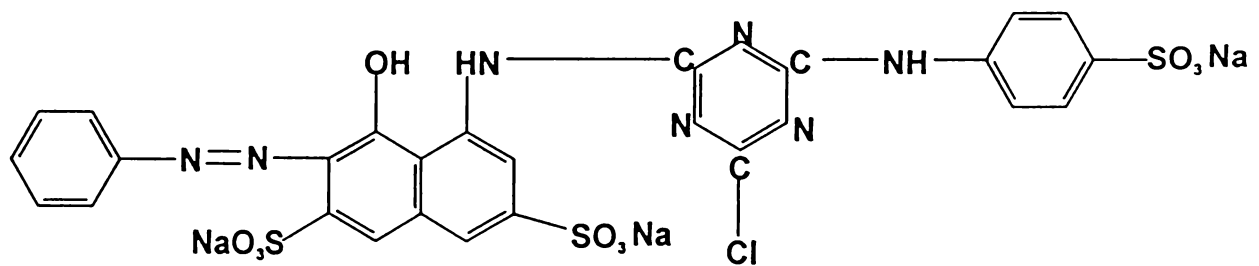
liniar alchil-benzen sulfonat de sodiu, LABS

c₅ – Roșu Direct 4A singur.



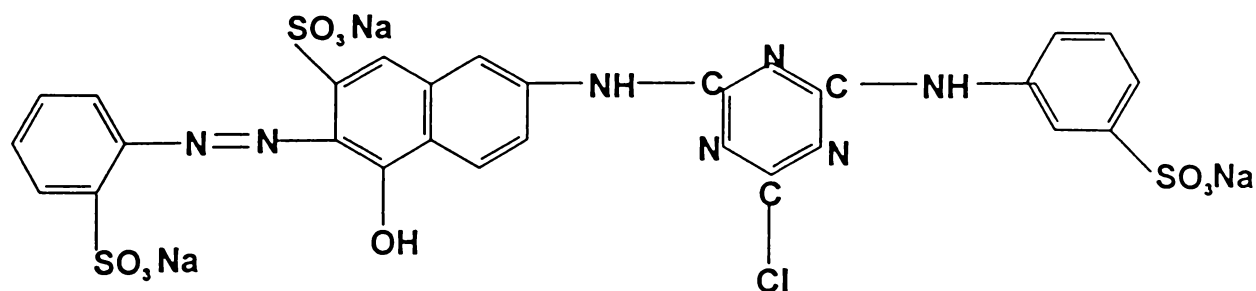
(c₅)

c₆ – Roșu Reactiv M3A de fibră, singur.



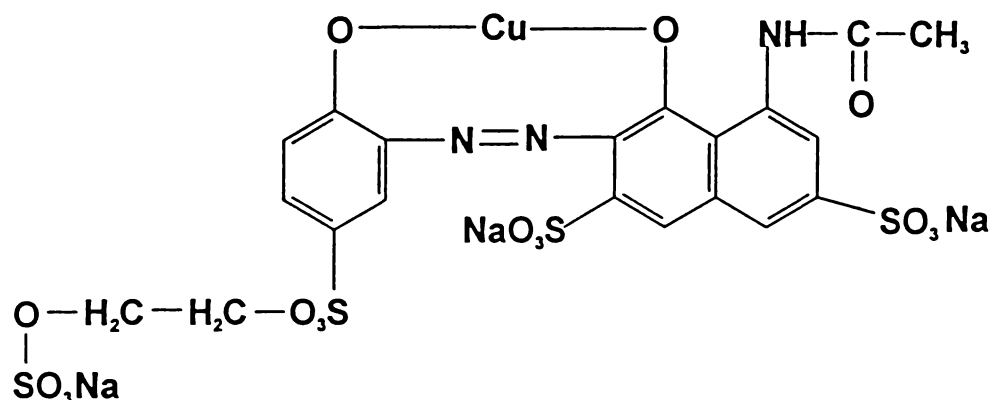
(c₆)

c₇ – Orange Reactiv MG de fibră, singur.



(c₇)

c₈ – Albastru Reactiv 4 de fibră, singur.



(c₈)

unde c₁-c₈ este codul pentru coloranții menționați și s₁, s₁ codul pentru surfactanți.

În prima serie de experimentări cu caracter mai detaliat, încărcarea organică s-a exprimat și s-a urmărit ca CCOCr, Consumul Chimic de Oxigen – metoda cu bicromat, exprimat în mg O₂/L. Într-o altă variantă simplificată și expeditivă, privind seriile următoare de experimentări, încărcarea organică s-a exprimat direct prin concentrația inițială de poluant (g/L) în apa reziduală simulată și intensitatea colorației. Eficiența epurării electrochimice s-a urmărit în prima serie de experimentări prin indicatorul CCOCr și s-a definit ca raport

$$Ef(\%) = \frac{CCOCr \text{ initial} - CCOCr \text{ final}}{CCOCr \text{ initial}} \times 100 \quad (3.21)$$

În seriile următoare de determinări și evaluarea expeditivă a evoluției procesului, eficiența de epurare s-a evaluat convențional din variația intensității culorii (absorbanță maximă în domeniul vizibil, urmărită spectrofotometric) și a fost exprimată ca raport

$$Ef(\%) = \frac{Abs \text{ initial} - Abs \text{ final}}{Abs \text{ initial}} \times 100 \quad (3.22)$$

Uneori cele două moduri de evaluare au fost folosite împreună. pH-ul_{inițial} al probelor supuse tratării electrochimice s-a reglat prin adăugare de acid sulfuric sau hidroxid de sodiu, după caz.

3.3.3. Rezultate și discuții

3.3.3.1. Seria I-a de experimente

Experimentările de epurare din prima serie se referă la ape reziduale simulate cu conținut de colorant c_1 și c_2 și respectiv surfactant s_1 . În această serie, încărcarea organică s-a caracterizat prin indicatorul CCOCr iar evoluția și eficiența epurării s-a urmărit din variația acestui indicator la aplicarea procesului de electroflotocoagulare sau electrocoagulare. În toate experimentele din această serie concentrația NaCl a fost de 1,2 g/L.

a1) Experimentele de electroflotocoagulare, EFC, s-au condus într-o celulă de tip A, cu electrozi dispuși pe fundul înclinat al celulei, anod placă de aluminiu sau fier, cu suprafață activă de $0,6 \text{ dm}^2$ și catod – grătar din fire de oțel inoxidabil (diametrul de circa 3 mm) la un raport al suprafețelor anodului și catodului S_A/S_C de circa 1/1 și distanțe A-C de circa 5 mm. Evoluția epurării, dată de indicatorul CCOCr, în funcție de timp (sau cantitate de electricitate/sarcină utilizată, Q) s-a urmărit concomitent cu evoluția pH-ului și tensiunii pe celulă (U). S-a evaluat totodată și consumul specific de energie, w_{sp} , exprimată în kWh/m^3 de apă reziduală tratată. Volumul probei pe șarjă a fost de 0,75 L.

În Tabelul 3.30. se prezintă rezultatele obținute privind EFC în celulă cu anod de aluminiu, pentru o apă reziduală, AR, cu conținut de colorant c_1 , la concentrația de 100 mg/L și surfactant s_1 , la concentrația de 1,5 g/L și respectiv o încărcare organică exprimată global prin indicatorul CCOCr = 2164 mg O_2/L . Datele din tabel se referă la evoluția procesului de epurare (Eficiență, Q) pentru densitatea de curent de 100 A/m^2 , pornindu-se de la pH-uri inițiale diferite.

Tabelul 3.30. Experimente de epurare prin EFC, anod de Al, celulă tip A, Al cu $c_1 + s_1$, CCOCr_{inițial} = 2164 (mg O_2/L), NaCl 1,2 g/L

Număr probă	pH Inițial	i_A (A/m^2)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	pH final	CCOCr (mg O_2/l)	Eficiența CCOCr (%)	W_{sp} (kWh/m^3)	Observații
1	3	100	0,6	0,10	10	2,1	4,4	1.210	44,1	0,28	-spumă roșie afânată -apa se decolorează
2	3	100	0,6	0,15	15	2,1	4,5	1.080	50,1	0,42	
3	3	100	0,6	0,20	20	2,1	4,6	902	58,3	0,56	
4	3	100	0,6	0,30	30	2,1	5,2	898	58,5	0,84	
5	3	100	0,6	0,40	40	2,1	7,8	880	59,3	1,12	
6	4	100	0,6	0,10	10	2,1	7,3	1.255	42,0	0,28	-spumă roșie afânată -apa se decolorează
7	4	100	0,6	0,15	15	2,1	7,8	1.149	46,9	0,42	
8	4	100	0,6	0,20	20	2,0	9,0	1.149	46,9	0,53	
9	4	100	0,6	0,30	30	2,0	9,4	1.112	48,6	0,80	
10	4	100	0,6	0,40	40	2,0	9,8	1.043	51,8	1,07	
11	5	100	0,6	0,10	10	2,0	9,0	2.103	2,8	0,27	-spumă roșie afânată -apa se decolorează
12	5	100	0,6	0,15	15	2,0	9,3	1.329	38,6	0,40	
13	5	100	0,6	0,20	20	2,0	9,5	1.292	40,3	0,53	
14	5	100	0,6	0,30	30	2,0	9,6	1.192	44,9	0,80	
15	5	100	0,6	0,40	40	2,0	9,8	1.132	47,7	1,07	

Din analiza datelor prezentate în tabel se observă următoarele aspecte: eficiența de epurare a atins rapid o valoare suficient de ridicată (situată în jur de 40%) după care a crescut mai lent și a stagnat în timp, aspect caracteristic evoluției epurării în celulele EFC și EC care lucrează în regim discontinuu – sistem șarjă. Un pH inițial mai mic (pH = 3) a favorizat atingerea unor eficiențe de epurare mai ridicate de circa 60 %. La un pH inițial mai mare, eficiențele maxime au fost în jur de 50%.

În toate situațiile s-a ajuns la o decolorare avansată a probei de apă tratată. Decolorarea și reducerea încărcării organice cu circa 50% (50-60) poate fi apreciată ca o variantă de preepurare utilă înaintea unei trepte de epurare biologică. La condiții optime, consumurile de energie s-au situat între 0,4-1,1 kWh/m³ pentru eficiențe de 45-60%.

Pentru 200 A/m², restul condițiilor fiind ca și în cazul anterior, s-au obținut rezultatele prezentate în Tabelul 3.31.

Tabelul 3.31. Experimente de epurare prin EFC, anod de Al, celulă tip A, AR cu c₁ + s₁, CCOCr_{inițial} = 2164 (mg O₂/L), NaCl 1/2 g/L

Număr probă	pH inițial	i _A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	pH final	CCOCr (mg O ₂ /l)	Eficiența CCOCr (%)	W _{sp} (kWh/m ³)	Observații
1	3	200	1,2	0,10	10	3,2	4,9	1.170	45,9	0,85	-spumă roșie afânată -apa se decolorează
2	3	200	1,2	0,15	15	3,2	5,1	994	54,1	1,28	
3	3	200	1,2	0,20	20	3,2	6,0	933	56,8	1,17	
4	3	200	1,2	0,30	25	3,2	8,0	889	58,9	2,13	
5	3	200	1,2	0,40	40	3,2	9,4	774	64,2	3,41	
6	4	200	1,2	0,10	10	3,0	8,6	1.203	44,4	0,40	-spumă roșie afânată -apa se decolorează
7	4	200	1,2	0,15	15	3,0	9,2	1.175	45,7	0,80	
8	4	200	1,2	0,20	20	3,0	9,6	1.136	47,2	1,20	
9	4	200	1,2	0,30	30	3,0	9,7	1.143	47,5	2,40	
10	4	200	1,2	0,40	40	3,0	9,9	982	54,6	3,20	
11	5	200	1,2	0,10	10	3,0	8,9	1.337	38,2	0,40	-spumă roșie afânată -apa se decolorează
12	5	200	1,2	0,15	15	3,0	9,4	1.288	40,5	0,80	
13	5	200	1,2	0,20	20	3,0	9,8	1.233	43,0	1,60	
14	5	200	1,2	0,30	30	3,0	9,9	1.143	47,2	2,40	
15	5	200	1,2	0,40	40	3,0	10,0	1.060	51,0	3,20	

Din analiza datelor se observă de asemenea creșterea pH-ului în celulă sensibil mai pronunțat decât în cazul anterior cât și atingerea unor eficiențe de epurare prin generare de coagulant, adsorbție pe floccule și separare prin flotație, sensibil mai mari. Eficiențe situate între 46-64% s-au realizat pentru un pH_{inițial} = 3, respectiv între 38-51% la un pH inițial = 5. Consumurile specifice de energie la eficiențele maxime atinse au fost mai mari decât în cazul anterior (deși se pot distinge și situații comparabile la eficiențe similare). Și în acest caz, eficiențele de epurare situate în jur de 50% au corespuns unei decolorări avansate a probei de apă tratată.

Date privind experimentele de epurare efectuate pentru o aceeași apă reziduală simulată (colorant c₁, surfactant s₁, CCOCr = 2164 mg O₂/L și pH_{inițial} = 3, tot în celulă EFC, tip A, dar cu anod de fier (oțel carbon) sunt prezentate în Tabelul 3.32.

Tabelul 3.32. Experimente de epurare prin EFC, anod de fier, celulă tip A, AR cu $c_1 + s_1$, $CCO_{Cr_{\text{inițial}}} = 2164$ (mg O_2/L), NaCl 1,2 g/L

Număr probă	pH inițial	i_A (A/m^2)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	pH final	CCO _{Cr} (mg O_2/l)	Eficiența CCO _{Cr} (%)	W_{sp} (kWh/m^3)	Observații
1	3	100	0,6	0,10	10	2,8	4,5	1.761	18,6	0,37	-spumă roșie afânată -apa se decolorează
2	3	100	0,6	0,20	20	2,8	4,9	1.290	40,4	0,75	
3	3	100	0,6	0,30	30	2,8	5,8	881	59,3	1,12	
4	3	100	0,6	0,40	40	2,8	6,0	794	63,3	1,49	
5	3	100	0,6	0,50	50	2,8	6,4	788	63,6	1,87	
6	3	200	1,2	0,10	5	4,2	6,2	1.889	12,7	0,56	-spumă roșie afânată -apa se decolorează
7	3	200	1,2	0,20	10	4,2	7,2	1.259	41,8	1,12	
8	3	200	1,2	0,30	15	4,2	8,5	896	58,6	1,68	
9	3	200	1,2	0,40	20	4,2	9,3	827	61,8	2,24	
10	3	200	1,2	0,60	30	4,2	10,0	803	62,9	3,36	

La condiții comparabile, s-au atins eficiențe de epurare mai mari decât la utilizarea anodului de aluminiu, situate în jur de 60%, concomitent cu decolorarea avansată a apei tratate. Totuși, la condiții comparabile, consumurile specifice de energie au fost mai mari datorită tensiunilor pe celulă mai mari. În plus, separarea precipitatului a prezentat unele dificultăți datorită densității sale mai mari decât în cazul anterior al coagulatelor cu aluminiu. În consecință pe lângă electroflotația, dominantă în procesul de separare, s-a necesitat și o filtrare suplimentară, de finisare, a probei de apă tratate și epurate.

Pentru un același tip de apă reziduală simulată, cu conținut de $c_1 + s_1$, s-au efectuat și experimentări de epurare la o încărcare organică globală mai mică.

Tabelul 3.33. Experimente de epurare prin EFC, anod de aluminiu, celulă tip A, AR cu $c_1 + s_1$, $CCO_{Cr_{\text{inițial}}} = 1122$ (mg O_2/L), NaCl 1,2 g/L

Număr probă	pH inițial	i_A (A/m^2)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	pH final	CCO _{Cr} (mg O_2/l)	Eficiența CCO _{Cr} (%)	W_{sp} (kWh/m^3)	Observații
1	4,7	100	0,6	0,10	10	2,3	5,9	839	25,2	0,31	-spumă Roșie Afânată -apa se Decolorează
2	4,7	100	0,6	0,15	20	2,3	6,0	732	34,8	0,50	
3	4,7	100	0,6	0,20	30	2,3	7,4	688	38,7	0,61	
4	4,7	100	0,6	0,30	40	2,3	7,8	637	43,2	0,92	
5	4,7	100	0,6	0,40	50	2,3	9,3	608	45,8	1,23	
6	4,7	200	1,2	0,20	10	3,5	6,8	695	38,1	0,93	-spumă Roșie Afânată -apa se Decolorează
7	4,7	200	1,2	0,30	15	3,5	7,3	680	39,4	1,40	
8	4,7	200	1,2	0,40	20	3,5	8,5	615	45,2	1,87	
9	4,7	200	1,2	0,60	30	3,5	9,3	600	46,5	2,80	
10	4,7	200	1,2	0,80	40	3,5	9,8	543	51,6	3,73	

În Tabelul 3.33. se prezintă datele obținute la două densități de curent pentru o compoziție inițială de colorant c_1 de 100 mg/L și surfactant s_1 de 0,75 g/L (concentrația de surfactant a fost 1/2 din concentrația anterioară) corespunzătoare unui CCO_{Cr} de 1122 (mg O_2/L). S-au atins eficiențe de epurare de circa 45% la 100 A/m^2 și respectiv de 45-50% la 200 A/m^2 . Consumul de energie crește semnificativ la densitatea de curent mai mare și nu motivează creșterea relativ mică a eficienței, indicând ca adecvată utilizarea densității de curent mai mici pentru epurare.

La scăderea în continuare a concentrației inițiale de colorant c_1 (colorant c_1 50 mg/L, surfactant s_1 0,75 g/L, CCOCr = 1094 mg O₂/L) s-au obținut datele prezentate în Tabelul 3.34. care se pot discuta asemănător cu comentariul de mai sus, diferențele în eficiențele de epurare la 100 și 200 A/m² fiind ne semnificative, în schimb sunt mari diferențe în consumurile specifice de energie.

Tabelul 3.34. Experimente de epurare prin EFC, anod de aluminiu, celulă tip A, AR cu $c_1 + s_1$, CCOCr_{inițial} = 1094 (mg O₂/L), NaCl 1,2 g/L

Număr probă	pH inițial	i_A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	pH final	CCOCr (mg O ₂ /l)	Eficiența CCOCr (%)	W_{sp} (kWh/m ³)	Observații
1	3	100	0,6	0,10	10	2,3	4,8	610	44,2	0,31	-spumă
2	3	100	0,6	0,15	15	2,3	5,0	496	54,7	0,46	Roșie
3	3	100	0,6	0,20	20	2,3	5,1	489	55,3	0,61	Afânată
4	3	100	0,6	0,30	30	2,3	5,5	450	58,9	0,92	-apa se
5	3	100	0,6	0,40	40	2,3	6,3	434	60,3	1,23	Decolorează
6	3	200	1,2	0,20	10	3,7	5,0	486	55,6	0,99	-spumă
7	3	200	1,2	0,30	15	3,7	5,1	476	56,5	1,48	Roșie
8	3	200	1,2	0,40	20	3,7	5,5	464	57,6	1,97	Afânată
9	3	200	1,2	0,60	30	3,7	7,9	446	59,2	2,96	-apa se
10	3	200	1,2	0,80	40	3,7	8,6	429	60,5	3,95	Decolorează

Folosirea unei ape reziduale simulate conținând în excusivitate surfactant s_1 (circa 1,5 g/L), cu un CCOCr_{inițial} = 2082 (mg O₂/L) în experimente de electroflotocoagulare a dus la rezultatele prezentate în Tabelul 3.35.

Tabelul 3.35. Experimente de epurare prin EFC, anod de aluminiu, celulă tip A, AR cu $c_1 + s_1$, CCOCr_{inițial} = 2082 (mg O₂/L)

Număr probă	pH inițial	i_A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	PH Final	CCOCr (mg O ₂ /l)	Eficiența CCOCr (%)	W_{sp} (kWh/m ³)	Observații
1	3	100	0,6	0,10	10	2,0	4,1	1.133	45,6	0,26	-spumă
2	3	100	0,6	0,20	20	2,0	4,8	739	64,5	0,53	Verzuie
3	3	100	0,6	0,30	30	2,0	4,9	637	69,4	0,80	Afânată
4	3	200	1,2	0,10	5	3,2	4,5	1.151	44,7	0,43	- apa se
5	3	200	1,2	0,30	15	3,2	4,8	639	69,3	1,28	Decolorează
6	3	200	1,2	0,60	30	3,2	6,5	577	72,3	2,56	

Pe lângă aspecte similare cu cele descrise anterior privind evoluția globală a procesului se observă atingerea unor eficiențe de epurare sensibil mai mari decât în prezența colorantului, acestea ajungând în jur de 65-70%. În plus, deși diferența de CCOCr este mică, prezența colorantului (v. și tab. 3.32.) implică de fapt o frânare a îndepărtării încărcării organice globale, fie datorită unei competiții între c_1 și s_1 în adsorbția pe precipitatul de coagulant hidrolizat fie prin creșterea interacțiunilor hidrofile în sistemul AR cu $c_1 + s_1$ față de sistemul AR cu s_1 .

În cazul unei ape reziduale simulate, AR, cu conținut de colorant c_2 (100 mg/L) și surfactant s_1 (1,5 h/L), la aplicarea tratării de tip EFC în celulă de tip A, echipată cu anod de aluminiu și respectiv fier (oțel carbon) s-au obținut rezultate, similare cu cele din cazul AR cu $c_1 + s_1$, exemplificate prin datele din Tabelul 3.36.

Tabelul 3.36. Experimente de epurare prin EFC, anod de aluminiu (probe 1-5) și fier (probe 6-10)

Număr probă	pH inițial	i_A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	pH final	CCOCr (mg O ₂ /l)	Eficiența CCOCr (%)	W_{sp} (kWh/m ³)	Observații
1	3	100	0,6	0,10	10	2,1	4,2	1.620	36,3	0,28	-spumă
2	3	100	0,6	0,20	20	2,1	4,6	1.233	51,5	0,56	Albastru-verzui
3	3	100	0,6	0,25	25	2,1	4,8	1.066	58,1	0,70	Afânată
4	3	100	0,6	0,30	30	2,1	5,0	994	60,9	0,84	-apa se
5	3	100	0,6	0,40	40	2,1	6,1	972	61,8	1,12	Decolorează
6	3	100	0,6	0,10	10	2,7	4,5	2.385	6,2	0,36	-spumă
7	3	100	0,6	0,20	20	2,7	6,1	1.598	37,2	0,72	Albastru-verzui
8	3	100	0,6	0,25	25	2,7	6,2	1.161	54,3	0,90	Afânată
9	3	100	0,6	0,30	30	2,7	6,6	1.053	58,6	1,08	-apa se
10	3	100	0,6	0,40	40	2,7	9,5	954	62,5	1,44	Decolorează

Eficiențe de epurare situate în jur de 60% se ating pentru ambii anodi la consumuri de energie rezonabile situate în jur de 1 kWh/m³, încărcarea organică exprimată în (g/L) și indicator CCO indică o separare relativ mai ușoară a colorantului c₂ comparativ cu colorantul c₁ prin electroflotocoagulare.

a2) Experimentele de electrocoagulare, EC, s-au condus într-o celulă tip B, cu electrozi plăci dreptunghiulare, plane, paralele, dispuse vertical, sub formă de pachet de electrozi, 4 anodi, 5 catodi. S-au evaluat preliminar două condiții constructive, cu distanța Anod-Catod de 6 mm, la volume utile între 0,25-0,35 L.

Separarea precipitatelor s-a realizat prin decantare, dar s-a testat și separarea într-o celulă de electroflotație. S-a folosit ca apă reziduală simulată, AR cu conținut de clorant c₁ și surfactant, având un CCOCr_{inițial} de 2354 mg/L (încărcare organică mai mare decât în exemplele anterioare).

În varianta I (Tabelul 3.37) s-a practicat în prima treaptă o expunere foarte scurtă în celula tip B, de EC, cu distanța A-C de 8 mm, urmată imediat de treapta 2-a, EFC în celulă tip EFC cu anod de aluminiu.

În varianta II-a s-au repetat experimente de același tip (Tabelul 3.38) într-o celulă tip B, de EC, cu distanța A-C de 6 mm și corespunzător consumurile de energie au scăzut datorită tensiunilor mai mici, treapta 2-a fiind la fel, EFC în celulă tip A cu anod de aluminiu.

În varianta 3-a, Tabelul 3.39. s-a utilizat pentru EC o celulă tip B cu distanța A-C de 6 mm, în treapta de expunere scurtă și generare de coagulant și o celulă pentru EF de tip A cu anod insolubil de grafit în treapta 2-a când s-a urmărit separarea precipitatului cu impurificatorul colectat prin adsorbție și înglobare (coagulare, adsorbție, bridging – punți polimerice – floculare).

În toate situațiile se obțin eficiențe de epurare comparabile sau mai mari decât la experimentele anterioare de electroflotocoagulare dar la consumuri specifice de energie sensibil mai mici.

Tabel 3.37. Experimente de epurare în două trepte succesive, EC, și EFC, cu anozii de aluminiu, AR cu $c_1 + s_1$, $CCOCr_{ini\text{țial}}$ 2354 mg O₂/L, distanța A-C de 8 mm la celula EC

Celulă EC, tip A, anozii Al

Celulă EFC, tip B, anod Al

Număr Probă	i_A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	T (sec)	U (V)	pH	W_{sp} (kWh/m ³)	i_A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	PH Final	CCOCr (mg O ₂ /l)	Eficiența CCOCr (%)	W_{sp} (kWh/m ³)	Observații
1	100	3,45	0,025	26	3,7	4,3	0,19	100	0,6	0,050	5	2,1	4,4	1.227	47,8	0,40	-spumă roșie afânată
								100	0,6	0,080	8	2,1	4,4	1.075	50,0	0,53	
								100	0,6	0,100	10	2,1	4,5	1.000	57,5	0,61	
2	100	3,45	0,030	32	3,7	4,4	0,22	100	0,6	0,080	8	2,1	4,6	1.026	56,4	0,56	-apa se
3	100	3,45	0,050	52	3,7	4,5	0,37	100	0,6	0,065	6,5	2,1	4,6	986	58,1	0,64	decolorează

Tabel 3.38. Experimente de epurare în două trepte succesive, EC, și EFC, cu anozii de aluminiu, AR cu $c_1 + s_1$, $CCOCr_{ini\text{țial}}$ 2354 mg O₂/L, distanța A-C de 6 mm la celula EC

Celulă EC, tip A, anozii Al

Celulă EFC, tip B, anod Al

Număr probă	i_A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	T (sec)	U (V)	pH	W_{sp} (kWh/m ³)	i_A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	PH Final	CCOCr (mg O ₂ /l)	Eficiența CCOCr (%)	W_{sp} (kWh/m ³)	Observații
1	100	3,45	0,025	26	2,6	4,6	0,13	100	0,6	0,050	5	2,1	4,4	1.217	48,3	0,34	-spumă roșie afânată
								100	0,6	0,080	8	2,1	4,7	1.151	51,1	0,47	
								100	0,6	0,100	10	2,1	4,8	1.342	57,0	0,55	
2	100	3,45	0,030	32	2,6	4,6	0,16	100	0,6	0,080	8	2,1	4,8	857	63,6	0,50	-apa se
3	100	3,45	0,050	52	2,6	4,7	0,26	100	0,6	0,065	6,5	2,1	5,0	836	64,5	0,53	decolorează

Tabel 3.39. Experimente de epurare în două trepte succesive, EC, și EFC, cu anozii de aluminiu (EC) și anod de grafit (EF), AR cu $c_1 + s_1$, $CCOCr_{ini\text{țial}}$ 2354 mg O₂/L, distanța A-C de 6 mm la celula EC

Celulă EC, tip A, anozii Al

Celulă EFC, tip B, anod de grafit

Număr probă	i_A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	T (sec)	U (V)	pH	W_{sp} (kWh/m ³)	i_A (A/m ²)	I (A)	Q (Ah)	t (min)	U (V)	PH final	CCOCr (mg O ₂ /l)	Eficiența CCOCr (%)	W_{sp} (kWh/m ³)	Observații
1	100	3,45	0,025	26	2,6	4,4	0,13	100	0,6	0,100	10	4,8	4,6	937	60,2	1,09	-spumă
2	100	3,45	0,030	32	2,6	4,5	0,16	100	0,6	0,080	8	4,8	4,6	1.073	54,4	0,93	-apa se
3	100	3,45	0,050	52	2,6	4,6	0,26	100	0,6	0,065	6,5	4,8	4,7	1.118	52,5	0,88	decolorează

Succesiunea celor două trepte, electroflotocoagulare sau mai exact generare rapidă de coagulant în prima celulă și completare sau flotație în cea de-a doua, poate fi o alternativă avantajoasă pentru o coagulare și separare prin flotație rapidă, eficiență și la consum de energie relativ scăzut (eficiențe de epurare de 55-60% la consumuri specifice de energie $\leq 1 \text{ kWh/m}^3$).

Concluzii privind experimentele de epurare din seria I-a

Experimentele de epurare electrochimică de tip electrocoagulare și electroflotație conduse pe ape reziduale simulate (AR) cu conținut de coloranți și surfactant, arată că metoda, în variantele simple, de o treaptă EFC sau în varianta compusă din 2 trepte EC și EFC sau EC și EF, permite realizarea unor eficiențe de epurare de 50-60%, față de indicatorul CCOCr la consumuri de energie $\leq 1 \text{ kWh/m}^3$, în domeniul de $\text{pH}_{\text{inițial}}$, densitate de curent și construcție de celulă studiat.

Folosirea anodului de fier (oțel carbon) oferă avantajul unor eficiențe mai mari, asociată însă cu dezavantajul unei separări mai dificile a precipitatului format.

b și c) Seria II-a și III-a de experimente

Experimentele de epurare din cea de-a doua serie se referă la ape reziduale simulate cu conținut de coloranți din seria c_3 - c_8 , predominant de tip reactiv de fibră (c_4 , c_6 - c_8) dar și direct (c_3 , c_5) cu adaus de surfactant s_2 . În această serie încărcarea organică s-a definit prin concentrația inițială (g/L) în colorant și surfactant și s-a evaluat apoi prin intensitatea colorației, măsurată spectrofotometric ca adsorbantă în vizibil.

S-a folosit principial același tip de celule, tip A pentru EFC și tip B pentru EC, cu electrozi orizontali și verticali.

Experimentele efectuate sunt exemplificate prin exemple prezentate în Tabelele 3.40-3.46, cu referire la celulă tip B – EC (șarjă de 0,7 L seria II-a și 0,5 L seria III-a, distanță A-C de 4 mm, electrozi orizontali, fund înclinat).

3.3.3.2. Seria II-a de experimente

Un prim exemplu este dat în Tabelul 3.40 cu referire la o apă reziduală simulată cu conținut de colorant c_3 și surfactant s_2 . Evoluția epurării s-a urmărit din variația CCOCr și s-a verificat prin scăderea intensității culorii urmărită din adsorbantă în vizibil citită pentru valoarea maximului de la lungimea de undă caracteristică.

(O metodologie similară s-a folosit și în continuare, succedată de o serie de experimente în care s-a urmărit exclusiv adsorbantă în vizibil).

Tabelul 3.40. Evoluția epurării; AR cu $c_3 + s_2$, colorant c_3 0,1 g/L surfactant s_2 0,1 g/L, CCOCr 338 mg O_2/L , NaCl 0,6 g/L, $\text{pH}_i = 4,0$, $i = 10 \text{ A/m}^2$, temperatura combinată ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), celulă tip B – EC

Q (Ah)	U (V)	pH_r	CCOCr (mg O_2/L)	Efficiență (%)	W_{sp} (kWh/m^3)
0,05	2,0	7,4	34	89,9	0,25
0,10	1,8	8,2	29	91,4	0,70
0,15	1,8	8,8	19	94,4	1,38
0,20	1,7	9,1	10	97,0	2,23
0,25	1,7	9,0	5	98,5	3,29

După cum se observă acest colorant (albastru direct FF) se separă deosebit de ușor realizându-se eficiențe de epurare mari, de circa 90% la consum de energie foarte mic, de 0,25 kWh/m³ sau eficiențe de aproape 99% la consumuri de energie mari. În Figura 3.7. se prezintă variația intensității culorii (spectrul Abs - λ) cu avansarea procesului de generare electrochimică de coagulant și separare.

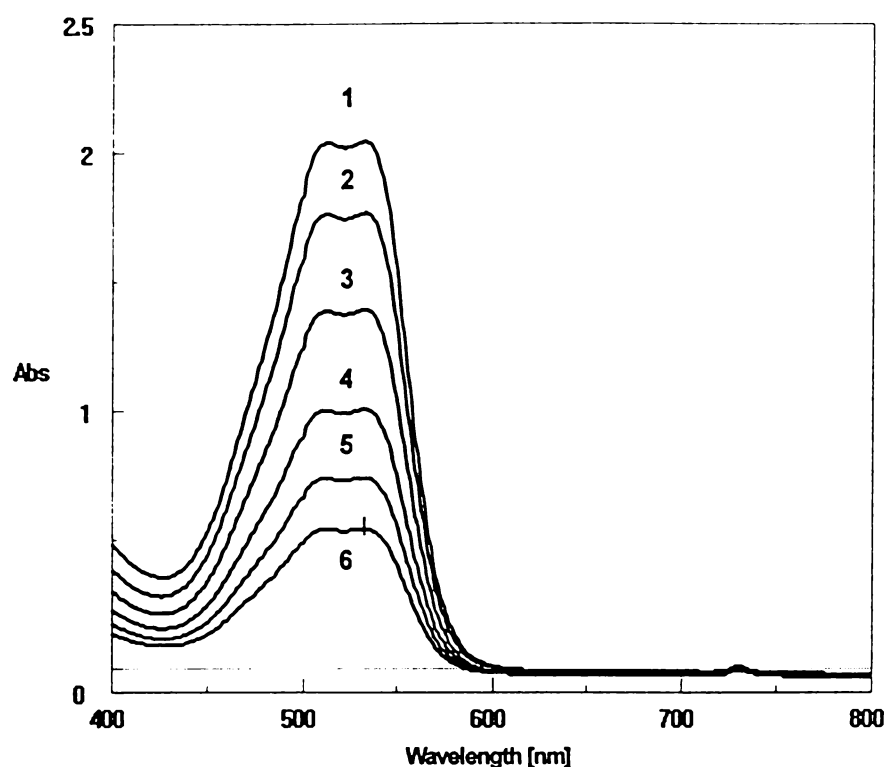


Figura 3.7. Evoluția intensității culorii pentru AR cu colorant c₃, Albastru Direct FF, concordant condițiilor date la Tabelul 3.40, probele 1 (inițial) și 2-6 (electrolizate), 0-0,25 A·h

Pentru celula cu anodi orizontali, tip A, prin EFC pentru aceeași soluție, AR simulată s-au obținut la 30 A/m², rezultatele prezentate în Tabelul 3.41. și în Figura 3.8.

Tabelul 3.41. Evoluția epurării, AR cu c₃ + s₂, colorant c₃ 0,1 g/L, surfactant s₂ 0,1 g/L, CCOCr 338 mg O₂/L, NaCl 0,6 g/L, pH_i = 4,0, i = 30 A/m², celulă tip A – EFC

Q (Ah)	U (V)	pH _f	CCOCr (mg O ₂ /L)	Efficiency (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,05	2,0	6,3	-	-	0,14
0,10	1,9	6,7	372	54,6	0,41
0,15	1,8	7,3	163	80,1	0,79
0,20	1,8	7,5	149	81,8	1,30
0,25	1,7	8,4	121	85,2	1,90

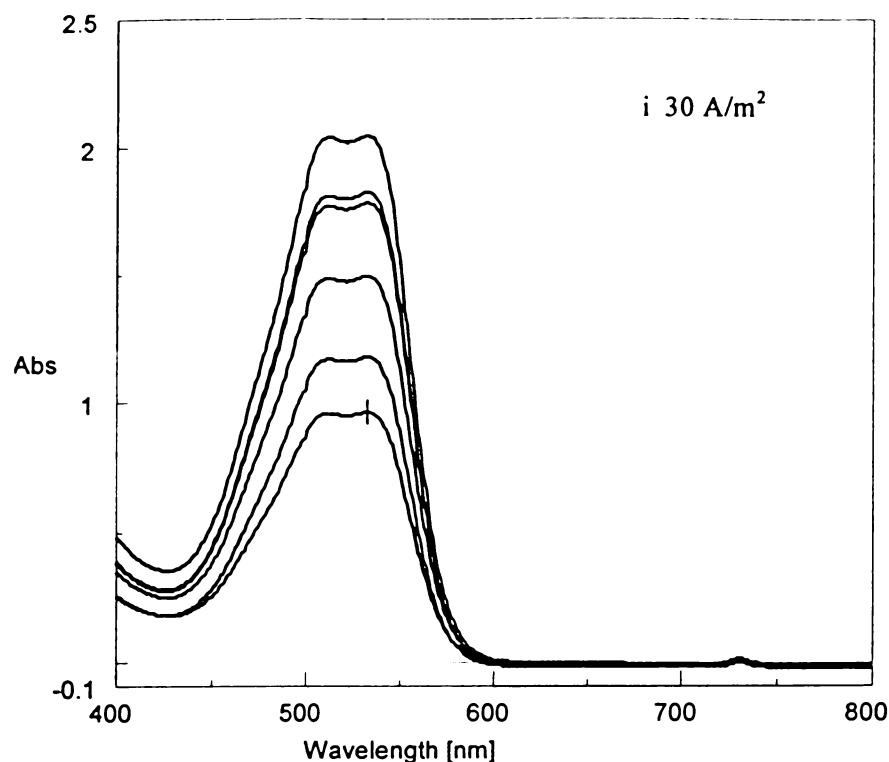


Figura 3.8. Evoluția intensității culorii pentru AR cu colorant c_3 , Albastru Direct FF, concordant condițiilor date la Tabelul 3.41, probele 1 (inițial) și 2-6 (electrolizate), 0-0,25 A·h

După cum se observă, pentru aceleași valori ale lui Q , condițiile de epurare se înrăutățesc la trecerea de la celula EC la EFC, datorită unei densități de curent volumice mai mici (S_A mult mai mic și V probă mult mai mare la celula tip A – EFC). Intensitatea culorii a variat similar, mai puțin pregnant ca în cazul anterior, cum se observă și din Figura 3.8.

Evoluția epurării pentru o apă reziduală simulată, AR, cu conținut de colorant c_4 și surfactant s_2 , este exemplificat prin datele din Tabelul 3.42. Un exemplu, de evoluție a decolorării este prezentat în Figura 3.9.

Tabelul 3.42. Evoluția epurării; AR cu $c_4 + s_2$, colorant c_4 0,1 g/L, surfactant s_2 0,1 g/L CCOCr 368 mg O_2 /L, $pH_i = 4,0$, $i = 30 A/m^2$, celulă tip B – EC

Q (Ah)	U (V)	pH_f	CCOCr (mg O_2 /L)	Efficiență (%)	W_{sp} (kWh/m ³)
0,05	3,0	7,9	164	55,4	0,38
0,10	3,0	8,1	100	72,8	1,15
0,15	3,2	8,4	79,0	78,5	2,35
0,20	3,2	8,7	32,0	91,3	3,95
0,25	3,3	8,8	32,0	91,3	5,95

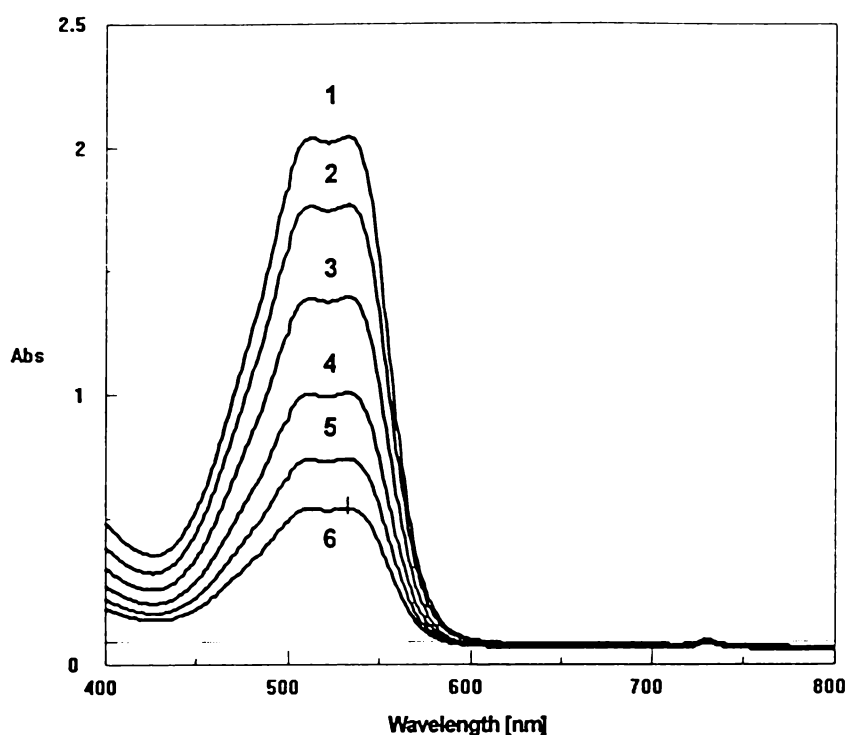


Figura 3.9. Evoluția intensității culorii pentru AR cu colorant c_4 , Roșu Reactiv MB, concordant condițiilor date la Tabelul 3.42, exceptând i ($= 10 \text{ A/m}^2$), 1 – inițial, 2-6 – probe electrolizate, 0-0,25 A·h

Și în acest caz se pot obține eficiențe de epurare relativ mari, de până la 90%. Eficiențe de epurare satisfăcătoare, situate între 50-70% se obțin la consumuri specifice de energie de 0,4-1,2 kWh/m³.

La o urmărire a eficienței de epurare, în domeniul densităților de curent de 10-50 A/m² și celulă tip B – EC, eficiențele cele mai ridicate se obțin la 30 și 50 A/m², ele fiind între 55 și 70 la consum de energie de circa 0,45 kWh/m² și respectiv de 85-90 A·m², la consumuri de circa 5 ori mai mari.

Concluziile privind această serie de experimentări se referă la:

- Colorantul albastru de tip direct se separă ușor atât în celulă EC (de preferat) cât și în celulă EFC. Flocule separate sau flotante se colorează intens și proba tratată se decolorează avansat.
- Colorantul de tip reactiv se separă comparativ mai dificil, dar se pot delimita și condiții avantajoase de epurare în celulă EC.

3.3.3.3. Seria III-a de experimente

Experimentările de epurare din această serie se referă la estimarea rapidă a posibilităților de separare prin electrocoagulare – electroflotație în celulă tip A (EFC) au unei serii mai extinse de colorant, un colorant direct, c_5 și 3 coloranți reactivi (de fibră) cu structuri relativ complicare, c_6 - c_8 . Coloranții s-au introdus concentrații de 0,1 g/L. Adăusul de NaCl a corespuns la 0,6 g/L iar pH-ul inițial s-a adus la valori în jur de 6. S-a utilizat un raport S_A/S_C de circa 1,5. Densitate de curent pentru exemplele date se referă la anod. S-au folosit șarje de 0,5 L, iar cantitatea de electricitate este exprimat ca A·h/m³ de apă tratată. S-a lucrat în exclusivitate cu anod de aluminiu și

catod grătar din fire de oțel inoxidabil. Evaluările cantitative rapide s-au efectuat din urmărirea spectrofotometrică a decolorării. S-a considerat că structurile coloranților nu se modifică (maximul spectrofotometric nu s-a deplasat), că nu se oxidează și nu se reduce la generarea electrochimică de coagulant.

(Procesul catodic a fost testat separat pe catod de oțel inoxidabil și glassy carbon prin voltametrie).

S-a aproximat deci că evoluția decolorării corespunde unui proces real de epurare prin generare electrochimică de coagulant, legarea colorantului (adsorbție, bridging, coagulare) pe coagulant și separarea sa prin electroflotație.

Rezultatele obținute sunt prezentate succint în exemplele date în Tabelele 3.43-3.46.

Tabelul 3.43. Decolorarea AR cu conținut de colorant c_5 , Roșu Direct 4A, prin electroflotocoagulare; $i_A = 80 \text{ A/m}^2$, c_5 0,1 g/L; NaCl 0,6 g/L, $\text{pH}_i = 6$

Q (Ah/m ³)	U (V)	pH _f	Îndepărtarea culorii		W _{sp} (kWh/m ³)
			Cantitativ (%)	Calitativ	
100	2,6	6,5	89	Roșu foarte deschis	0,26
150	2,5	6,5	96	Aproape incolor	0,51
200	2,4	6,7	97	Incolor	0,75

Tabelul 3.44. Decolorarea AR cu conținut de colorant c_6 , Roșu Reactiv M3A, prin electroflotocoagulare; $i_A = 80 \text{ A/m}^2$, c_6 0,1 g/L; NaCl 0,6 g/L, $\text{pH}_i = 6$

Q (Ah/m ³)	U (V)	pH _f	Îndepărtarea culorii		W _{sp} (kWh/m ³)
			Cantitativ (%)	Calitativ	
100	2,4	6,8	44	Roșu	0,24
150	2,4	6,8	56	Roșu	0,48
200	2,4	6,8	61	Roșu deschis	0,72
250	2,4	6,9	64	Roșu deschis	0,96
300	2,3	7,0	68	Roșu deschis	1,19
500	2,3	8,2	72	Roșu deschis	2,11

Tabelul 3.45. Decolorarea AR cu conținut de colorant c_7 , Orange Reactiv MG, prin electroflotocoagulare; $i_A = 80 \text{ A/m}^2$, c_7 0,1 g/L; NaCl 0,6 g/L, $\text{pH}_i = 6$

Q (Ah/m ³)	U (V)	pH _f	Îndepărtarea culorii		W _{sp} (kWh/m ³)
			Cantitativ (%)	Calitativ	
100	2,6	6,8	20	Portocaliu	0,26
150	2,5	6,9	28	Portocaliu	0,51
200	2,4	7,0	35	Portocaliu deschis	0,75
250	2,4	7,3	40	Portocaliu deschis	0,99
300	2,4	7,6	48	Portocaliu deschis	1,23
500	2,4	8,8	66	Portocaliu deschis	2,19

Tabelul 3.46. Decolorarea AR cu conținut de colorant c_8 , Albastru Reactiv 4, prin electroflotocoagulare; $i_A = 80 \text{ A/m}^2$, c_8 0,1 g/L; NaCl 0,6 g/L, $\text{pH}_i = 6$

Q (Ah/m ³)	U (V)	pH _f	Îndepărtarea culorii		W _{sp} (kWh/m ³)
			Cantitativ (%)	Calitativ	
100	2,4	6,8	94	Albastru deschis	0,24
150	2,4	6,9	97	Albastru deschis	0,48
200	2,4	7,0	98	Albastru foarte deschis	0,72
250	2,4	7,2	99	Mov foarte deschis	0,96
300	2,4	7,2	99	Mov foarte deschis	1,20

Diminuarea culorii AR și separarea coloranților prin electroflotație ca metodă de epurare, este realizabilă practic pentru toate cazurile urmărite și exemplificate. Evaluarea cantitativă a eficienței de decolorare a arătat o evoluție diferențiată cu creșterea duratei de electroliză (creșterea lui Q), astfel: o decolorare foarte avansată pentru colorantul c_5 , Roșu Direct 4A (de până la 96-97% pentru colorantul c_8 , albastru reactiv 4 (97-98% la 0,5-0,75 kWh/m³), dar decolorări sensibil dificil de realizat la coloranții reactivi c_6 și c_7 , unde eficiențele de decolorare au atins cu greu 60-70% chiar la w_{sp} mari de până la peste 2 kWh/m³. Aceste diferențieri se pot atribui proprietăților coloranților respectivi de a se adsorbi pe solide, uneori diminuate datorită structurii lor.

Concluzii privind experimentele din seria II și III

Chiar în condițiile mai puțin favorabile, decolorarea cu coagulant generat electrochimic se poate considera ca satisfăcătoare ca metodă de preepurare sau epurare, privită ca treaptă care ar precede epurarea biologică. În general atât EC, în celulă tip B, care conferă densități de curent volumice mari, la densități de curent relativ mici, pe seama raportului mare suprafață de electrod/volum probă (sau per volum celulă), cât și EFC în celulă tip A, care oferă avantajul unei bune separări a precipitatelor "colectoare de poluant" prin flotație.

Se obțin eficiențe de epurare prin separare situate între 50-99%, dependent de modul de evaluare (CCOCr sau culoare) cât și de natura și structura coloranților.

3.3.4. Concluzii

Electrocoagularea și electroflotocoagularea, în celule de tip B, cu electrozi verticali și în celule de tip A, cu electrozi orizontali, oferă condiții eficiente și adesea avantajoase de tratare și epurare a apelor reziduale cu conținut de coloranți.

Eficiențele de epurare sunt condiționate de natura coloranților în măsură mult mai mare decât de modul de lucru.

O evaluare a eficienței de epurare prin indicatorul CCOCr arată posibilități de preepurare eficientă și de optimizare a acesteia prin asocierea unor trepte, de tip EC cu EFC sau EF.

O evaluare rapidă a eficienței de epurare din decolorarea AR tratate, respectiv spectrele absorbantă- λ , în vizibil, dă un indiciu calitativ și cantitativ orientativ rapid asupra corelației între generarea de coagulant, colectarea de colorant (de exemplu prin adsorbție sau formare de complecși insolubili) și îndepărtarea colorantului și culorii prin coagulare, flotație (EF) sau și decantare. S-a verificat disponibilitatea utilizării anozilor de aluminiu, dar o alternativă o poate constitui și folosirea anozilor de fier – oțel carbon.

În general, eficiențe de epurare 50-99% se pot realiza la consumuri specifice de energie cuprinse între 0,25-1,25 kWh/m³, dependent de natura colorantului, sau/și surfactantului care poate fi prezent (agent de spălare), de încărcare organică globală și de selectarea condițiilor de lucru: pH_{inițial}, densitate de curent, densitate de curent volumică, durata tratării, modul de separare etc.

Datele obținute pe ape reziduale simulate s-au verificat într-un context totuși diferit și pe ape reziduale reale, de spălare, din industria textilă – reale (Întreprinderea de Ciorapi și Întreprinderea “Paltim” Timișoara), problematică care se va trata succint într-unul din capitolele următoare.

3.4. EVALUAREA COMPARATIVĂ A SEPARĂRII PRIN ELECTROFLOTO-COAGULARE SAU ELECTROCOAGULARE A UNOR CATEGORII DE POLUANȚI ORGANICI [293,294,295,297]

3.4.1. Introducere

În cadrul acestui subcapitol ne-am propus să accentuăm relația calitativă și consecințele cantitative, ca eficiențe de epurare prin separare, care se instituie în sistemele model, ape reziduale simulate, între acțiunea coagulantului generat electrochimic și interacțiunile hidrofiele poluant-apă. Apa reziduală se poate privi ca un sistem coloidal, poluanții aflându-se prezenți ca și coloizi hidrofobi (de exemplu, amidonul), sau ca un sistem soluție reală (de exemplu fenol în apă, interacțiuni hidrofiele), sistem cu micle de asociație (de exemplu coloranți cu proprietăți superficial-active și ca atare), soluție de compus macromolecular sau quasimolecular, în apă).

Interacțiunile la electrodul, solubil, de tip adsorbție, modificarea udării electrodului sau și implicare în procesul de electrod principal (activare, inhibare sau complexarea metalului dizolvat) pot include speciile poluante și acest lucru se resimte parțial în datele de polarizare (vezi capitolul în care sunt prezentate curbele de polarizare).

3.4.2. Modul de lucru

Datele care se vor prezenta și discuta în continuare, parțial cu caracter retrospectiv, se referă la următoarele exemple de poluanți organici, supuși separării din apele reziduale model (simulate) supuse tratării electrochimice: colorant albastru direct (colorant 0,1 g/L + surfactant 0,1 g/L), amidon (amidon 0,1 g/L și surfactant), lignină ca Alkai Indulin AT – sarea de sodiu (0,563 g/L Indulin AT și fenol (0,1-1 g/L).

Eficiența de epurare prin separare s-a evaluat și apreciat prin CCOCr, date spectrofotometrice (coloranți, amidon, surfactanți, lignină), analiză specifică (fenol), teste de adsorbție-desorbție pe coagulantul generat electrochimic.

S-a lucrat în celule de tip A, B și C, prezentate în Capitolul 2, pentru electroflotocoagulare (EFC) și electrocoagulare (EC). S-a folosit și varianta C, sistem bipolar cu alternarea periodică a polarității electrozilor.

Reactivii folosiți au fost după caz, de grad tehnic (coloranți, surfactant, lignin indulin AT) sau p.a. (fenol, amidon), produși Chimopar, Procter Gamble, Fluka și Aldrich.

3.4.3. Rezultate. Discuții. Concluzii

În Tabelele 3.47-3.52 se exemplifică selectiv câteva situații distincte de separare (epurare prin EFC și EC).

Tabelul 3.47. Epurare în celulă tip A, EFC, AR cu colorant Albastru Direct FF 0,1 g/L, LABS 0,1 g/L; NaCl 0,6 g/L; CCOCr 368 mg O₂/L; pH 4,1; 30 A/m² (v. și Tabelul 3.41 din paragraful 3.3.3), date selective

Q (Ah)	U (V)	pH _f	COOCr (mg O ₂ /L)	Eficiență (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,10	1,9	6,7	372	54,6	0,41
0,15	1,8	7,3	163	80,1	0,79
0,25	1,7	8,4	121	85,2	1,90

Tabelul 3.48. Epurare în celulă tip B, EC, AR cu colorant Albastru Direct FF 0,1 g/L, LABS 0,1 g/L; NaCl 0,6 g/L; CCOCr 368 mg O₂/L; pH 4,1; 10 A/m² (v. și Tabelul 3.40 din paragraful 3.3.3), date selective

Q (Ah)	U (V)	pH _f	COOCr (mg O ₂ /L)	Eficiență (%)	W _{sp} (kWh/m ³)
0,05	2,0	7,4	34	89,9	0,25
0,10	1,8	8,2	29	91,4	0,70
0,20	1,7	9,1	10	97,0	2,23

Tabelul 3.49. Epurare în celulă tip B, EC, AR cu amidon 0,1 g/L, LABS 0,1 g/L; Na₂SO₄ 0,1 M, NaCl 0,02 M; CCOCr 834 mg O₂/L; pH 4,1; 10 A/m²

Q/Vol (Ah/L)	U (V)	pH	COOCr (mg O ₂ /L)	Eficiență (%)	W _{sp} (kWh/m ³)	Obs.
0,166	1,4	6,8	266	68,1	0,232	Al-Al, pH _i 4,4 Flotație
0,333	1,4	7,8	247	70,4	0,464	Fe-Al, pH _i 3,5 Decantare

Vol - volum

Tabelul 3.50. Epurare în celulă tip B, EC, electrozi Al-Al, AR cu lignină Indulin AT 0,563 g/L, Na₂SO₄ 0,1 M, NaCl 0,02 M; pH 5,5; 12,5 A/m²

Voi (Ah/L)	U (V)	pH	c* (g/L)	Eficiență (%)	W _{sp} (kWh/m ³)	Obs.
0,167	4,9	6,5	0,0721	87,2	0,818	Flotație
0,334	4,7	8,5	0,0654	88,4	1,470	
0,501	4,6	9,1	0,0100	98,0	2,305	

c* - concentrația evaluată din măsurători UV directe

Tabelul 3.51. Epurare în celulă tip B, EC, electrozi Fe-Fe (oțel-carbon), AR cu lignină Indulin AT 0,563 g/L, Na₂SO₄ 0,1 M, NaCl 0,02 M; pH 5,5; 25 A/m²

Q/Vol (Ah/L)	U (V)	pH	c* (g/L)	Eficiență (%)	W _{sp} (kWh/m ³)	Obs.
0,167	0,66	8,5	0,057	89,9	0,110	Decantare+
0,334	0,70	9,0	0,057	89,9	0,234	Flotație

Tabelul 3.52. Epurare în celulă tip C, EC – sistem bipolar AR cu fenol (0,1 și 1 g/L), Na₂SO₄ 0,1 M, NaCl 0,25 M; pH 3,5, curent inversat (polaritate schimbată) la Q/2, trepte – separare și retratare

Q/Vol (Ah/L)	i (A/m ²)	U (V)	pH _i	Fenol		W _{sp} (kWh/m ³)	Mențiuni
				Inițial (g/L)	Îndepărtat (%)		
0,5	50	1,30	7,5	0,1	25,1	0,65	1 treaptă flotație
1,0	50	1,25	9,2	0,1	32,3	1,25	2 trepte
0,5	100	1,40	8,6	1	30,3	0,70	2 trepte
1,0	100	1,35	9,5	0,1	45,9	0,675	2 trepte
0,5	200	1,65	9,3	0,1	44,4	0,825	Repaus 1/2 h;
0,5	200	1,65	-	0,1	3,1	0,825	Desorpție

Din analiza datelor prezentate în tabele au rezultat următoarele aspecte:

- Coagularea cu coagulant generat electrochimic, electrocoagularea, asociată de obicei cu electroflotația sau sedimentarea/decantarea, duce la eficiențe de epurare prin separare situate între 40-98%, dependent de indicatorul urmărit și tipul de poluant separat.
- Separarea colorantului direct (albastru direct FF) decurge cu eficiență foarte mare (Tabele 3.47 și 3.48) atât în celulă EFC cât și EC, evaluată prin indicatorul CCOCr și din gradul de decolorare (vezi și capitolul anterior). Această separare este asociată cu destabilizarea ușoară a sistemului colorant-apă, adsorbția puternică a colorantului pe precipitatul generat electrochimic; coagulantul este puternic colorat, colorație persistă, adsorbția și înglobarea are o remanență mare.
- Separarea ligninei decurge cu eficiență ridicată atât la folosirea perechilor de electrozi Al-Al și Fe-Fe (Tabele 3.50, 3.51). Această separare se poate asocia cu trecerea prin punctul izoelectric a sistemului de tip polimeric cât și a realizării unei condiții de complexare sau schimb ionic cu ionii generați electrochimic respectiv de destabilizare a sistemului și transformarea interacțiunilor hidrofile în interacțiuni predominant hidrofobe. (Lignina acționează ca un complexant, legând ionii de metal; lignin indulin AT-ul se separă parțial din sistem în jur de pH 5,5 prin simpla variere de pH, iar la generarea de coagulant hidroxid-polimeric se separă cu randament mare în flocculele flotațiile (electrozi de aluminiu) și decantabile (electrozi de fier).
- Sistemele de AR simulate care conțin amidon și surfactant îmbină caracteristici de soluție coloidală cu coloizi de tip hidrofob (amidon) de tip micele de asociație (surfactant). Destabilizarea și separarea corespunde unor

eficiențe destul de mari la consumuri specifice de energie moderate (s-au exemplificat două variante EC, cu electrozi Al-Al și Fe-Al, Tabelul 3.49).

- Separarea fenolului și adsorbția sa pe coagulant este relativ modestă ca eficiență datorită interacțiunilor hidrofiele puternice (în balanța hidrofob-hidrofilă a sistemului coagulant fenol-apă). Adsorbția relativ slabă și desorbția rapidă, care au fost verificate (rândurile 5 și 6 din Tabelul 3.52) certifică un mecanism de adsorbție reversibilă, la care ireversibilitatea este de scurtă durată. Din acest motiv se sugerează scoaterea rapidă a apei tratate din sistem (din celulă), cum sugerează și literatura, efect salting-out, dacă este posibil, sau alternative mai eficiente, cum sunt cele de oxidare, sau/și adsorbție pe cărbune activ. Asocierea electrocoagulării cu adsorbția pe cărbune [ISE 2000] activ (neredată în tabel) dă ușor eficiențe “stabile” de 50-60%, dar de fapt constituie un compromis care satisface doar parțial soluționarea problemei.
- Ca o concluzie generală, electroflotocoagularea și electrocoagularea dă rezultate bune sau foarte bune de obicei acolo unde și coagularea cu reactivi are efecte de separare acceptabile. Diferența constă în faptul că se utilizează coagulant proaspăt cu suprafață specifică și capacitate de sorbție mare, amorf în primele 30-60 sec și relativ uniform distribuit în volumul AR supusă tratării.

3.5. EPURAREA UNOR APE REZIDUALE DIN INDUSTRIA TEXTILĂ PRIN PROCEDEE COMBinate

3.5.1. Introducere

Epurarea apelor reziduale model cu conținut de coloranți (v. capitolul 3.3.) va arăta că procedeele EFC și EC acționează eficient pentru un spectru larg de specii poluante (v. experimentările cu coloranți direcți și reactivi) de tip coloranți din și în absența sau prezența unor tensioactivi.

3.5.2. Mod de lucru. Rezultate. Concluzii

În acest subcapitol se exemplifică datele experimentale obținute la tratarea unor ape reziduale reale.

S-au distins două cazuri reprezentative, AR reală de la S.C. “Ciorapi” S.A. Timișoara și AR reală din industria textilă/vopsitorie și finisaj textil, de la “Paltim” [271,331].

În primul caz s-a experimentat coagularea cu reactiv, tratare chimică urmată de coagularea cu coagulant generat electrochimic și electroflotație, adică electroflotocoagulare în celulă EFC, tip A.

În Tabelul 3.53 se dau caracteristicile apei AR1 tratate și limitele admise pentru deversare.

Tabelul 3.53. Caracteristicile apei reale AR1 din industria textilă (S.C. "Ciorapi" S.A.)

Nr.	Parametrul	U.M.	Valoarea	Val. max. admisă
1	Culoarea	-	roz-violet	
2	Oxigen dizolvat	mg/L	7,7	
3	Cloruri	mg/L	407,79	300
4	Oxidabilitate chimică(CCO-Mn)	mg O ₂ /L	426,6	75
5	Oxidabilitate chimică(CCO-Cr)	mg O ₂ /L	224,23	
6	pH		7,2	6,5-9
7	Alcalinitate	mvali HCl/L	2,5	
8	Suspensii sedimentabile	cm ³ /L	2,5	

S-a experimentat tratarea cu reactivi, după cum urmează: a) tratare cu MgCl₂ și KOH, b) tratare și coagulare cu FeCl₃, c) tratare și coagulare cu FeCl₃ în prezență de cărbune activ, d) tratare și coagulare cu sulfat feros și lapte de var. Indicatorul urmărit a fost CCOMn. Rezultatele variantelor de tratare s-au situat între 48-73%, după indicatorul CCOMn, dependent de varianta aplicată.

Rezultatele cele mai bune s-au obținut la utilizarea de sulfat feros și var, când s-au atins eficiențe situate în jur de 70% pentru doze de Fe(II) de 5-30 mg/L.

Coagularea cu sulfat feros, lapte de var și cărbune activ mărește această eficiență la circa 85-86%, evident pe seama adsorbției asociată cu coagularea. Doar în această variantă se satisface condiția de deversare a apei tratate și epurate.

La utilizarea electroflotocoagulării cu anod de aluminiu aplicată ca treapta 2-a pentru ape coagulate cu sulfat feros și var la pH = 9 (oxidare Fe(II) la Fe(III) cu aer), eficiența în treapta I după CCOMn de 73,2% (decolorare parțială), a dus la o eficiență suplimentară pe treaptă (treapta II-a) 49,4% pentru anod de aluminiu și de 52,1% pentru anod de fier (la 200 A/m² și U = 8,3 respectiv 12,2). Eficiențele globale au fost de peste 85% în primul caz și de peste 88% în cel de-al doilea caz. Consumurile specifice de energie situate în jur de 10 kWh/m³ s-au datorat densităților de curent mari.

Decolorarea totală și scăderea CCOMn sub 70 mg O₂/L (57-55) asigură condiția pentru deversare.

Scăderea CCOMn de la 426,6 la 57-55 mg O₂/L a corespuns unei eficiențe globale de circa 86,5-87,1%. S-a apreciat că la transpunerea pe scară mare consumul specific de energie poate fi optimizat.

În cel de-al doilea caz, s-a comparat coagularea cu reactivi și electroflotocoagulare pentru o apă reziduală reală AR2, cu caracteristicile prezentate în Tabelul 3.54.

Tabelul 3.54. Caracteristicile apei brute AR2

Nr.	Parametru	U.M.	Valoarea	Val. Max. admisă de C ₉₀₋₈₃
1	Culoare	-	albăstruie	incolor
2	Oxigen dizolvat	mg/L	3,2	-
3	Oxidabilitate chimică (CCO Mn)	mg O ₂ /L	632,5	75
4	Cloruri	mg/L	410	300
5	pH	-	5,8-6,2	6,5-9
6	Suspensii sedimentabile	cm ³ /dm ³	2,8	-

Tabelul 3.55. Tratarea prin coagulare cu $Al_2(SO_4)_3$ la $pH_i=7$ a apei reziduale AR2

Parametru	UM	Nr. probei					
		1	2	3	4	5	6
Doză de coagulant	mg Al^{3+} /L	60	80	100	120	140	160
Oxidabilitate chimică după coagulare	mg O_2 /L (CCOMn)	472,5	490,1	405,6	320,2	281	330
Grad de reducere a încărcării organice	%	25,2	28,2	35,8	43,6	55,5	50,0

Tabelul 3.56. Eficiențe de epurare obținute în cazul aplicării electroflotocoagulării în celulă EFC, anod de Al, AR2, $pH_{inițial} = 5,6$

i_A [A/m ²]	I [A]	Q [A·h]	t [min]	U [V]	CCO-Mn [mg O_2 /L]	Eficiența [%]	W_{sp} [kWh/m ³]	Observații
50	0,39	0,1	15	2,3	421,9	32,1	0,46	-
50	0,39	0,3	46	2,5	351,5	44,5	1,5	culoarea dispare
50	0,39	0,5	76,9	2,6	281,2	56	2,6	-
50	0,39	0,7	107,8	2,7	210,9	72,3	3,78	-
50	0,39	0,9	122,3	3,0	220,7	70,2	4,21	-
100	0,78	0,1	7,6	3,1	421,9	32	0,62	-
100	0,78	0,3	23,8	3,2	210,9	66,7	1,98	culoarea dispare
100	0,78	0,5	38,5	3,3	140,6	77,2	3,3	-
100	0,78	0,7	53,8	3,3	139,2	77,8	4,62	-
100	0,78	0,9	68,4	3,5	150,4	69,3	5,03	-
150	1,17	0,1	5,13	3,8	421,9	35,1	0,76	-
150	1,17	0,3	15,4	3,9	208,5	67,2	2,34	culoarea dispare
150	1,17	0,5	25,6	4,0	135,2	79,3	4	-
150	1,17	0,7	35,9	4,0	120,8	80,1	5,6	-
150	1,17	0,9	46,6	4,2	130,5	75,6	6,2	-

Rezultatele celor două variante sunt prezentate în Tabelele 3.55 (coagulare cu reactivi) și 3.56 (electroflotocoagulare). La aplicarea electroflotocoagulării se obțin rezultate sensibil superioare, eficiențele de epurare ajungând la 70-80% (pentru consumuri de energie relativ mari, de circa 4-5 kWh/m³) și densități de curent anodice de 50-150 A/m². Procedul este flexibil din punct de vedere al densității de curent și culoarea eliminată complet. Totuși CCOMn rămâne peste limitele de deversare.

Din acest motiv s-a experimentat și un procedeu în două trepte, coagulare cu reactiv, urmată de electroflotocoagulare. Caracteristicile apei tratate prin coagulare au corespuns la CCOMn = 281 mg O_2 /L, pH = 6, culoare – albăstruie. Eficiențele și condițiile privind aplicarea electrocoagulării, în celulă EFC cu anod de Al, în cea de-a 2-a treaptă sunt prezentate în Tabelul 3.57. S-au obținut eficiențe de epurare de 76-77% pentru densitatea de curent anodică de 150 A/m², culoarea a dispărut, iar valoarea CCOMn a satisfăcut condiția de deversare. Eficiența globală a atins valori de 92,4-92,8% pentru un CCOMn final de 48-45 mg O_2 /L de exemplu la 150 A/m² și la consumuri specifice de energie de circa 4 kWh/m³.

Tabelul 3.57. Condiții eficiente de epurare, aplicarea electroflotocoagularii la AR2 tratată prin coagulare cu reactiv

i_A [A/m ²]	I [A]	Q [A·h]	t [min]	U [V]	CCO-Mn [mg O ₂ /L]	Eficiența [%]	W_{sp} [kWh/m ³]	Observații
50	0,39	0,1	15	3,2	230	22,1	0,46	-
50	0,39	0,3	46	3,3	159,7	43,2	1,5	culoarea dispare
50	0,39	0,5	76,9	3,4	112,5	60,1	2,6	-
50	0,39	0,7	107,8	3,4	110,3	63,1	3,78	-
100	0,78	0,1	7,6	4,2	210,3	25,1	0,62	-
100	0,78	0,3	23,8	4,3	140,6	52,5	1,98	culoarea dispare
100	0,78	0,5	38,5	4,4	70,3	75	3,3	-
100	0,78	0,7	53,8	4,5	70,3	75	4,62	-
150	1,17	0,1	5,13	4,8	200,8	30,2	0,76	-
150	1,17	0,3	15,4	4,9	90,2	55,1	2,34	culoarea dispare
150	1,17	0,5	25,6	5,1	47,8	76,2	4	-
150	1,17	0,7	35,9	5,1	45,8	77,1	5,6	-

Consumurile pot fi reduse la circa 3 kWh/m³ pentru o eficiență globală de epurare satisfăcătoare, de exemplu de 88,9% la 100 A/m² și CCOMn situat în jur de 70 mg O₂/L. Evident trecerea la scară mare și modificarea distanței anod-catod ar duce la optimizarea corelației eficiență – consum specific de energie electrică.

Ca o concluzie generală utilă, se poate sublinia că în cazurile apelor reziduale reale asocierea coagularii cu reactivi cu electroflotocoagulara poate da rezultate performante satisfăcând atingerea limitelor inferioare ale indicatorilor de poluare care dictează condiția de deversare a apelor tratate.

3.6. EPURAREA UNOR APE DE SPĂLARE DE PE PLATFORMA INDUSTRIALĂ A UNEI INTEPRINDERI DE LACURI ȘI VOPSELE [266]

3.6.1. Introducere

În scopul evaluării disponibilităților de aplicare a unor procedee electrochimice relativ ușor accesibile ca electroflotocoagulara și electroflotația s-au efectuat experimentări de tratare-epurare pe o altă categorie de ape reziduale reale, probele AR3 și AR4, rezultate ca ape de spălare de pe platforma industrială "Azur" Timișoara. Apele au fost impurificate cu rășini, uleiuri și solvenți organici, parțial degradate și asociate cu alți impurificatori prezenți pe platformă (pigmenți, praf, etc.).

3.6.2. Mod de lucru

Probele de apă reziduală au fost caracterizate prin indicatori globali:

- AR3 – CCOCr 20732 mg O₂/L, turbiditate 850° SiO₂, pH = 6;
- AR4 – CCOCr 728 mg O₂/L, turbiditate 1063° SiO₂, pH = 7;

S-au aplicat următoarele variante de tratare-epurare:

- coagulare cu FeSO₄, cu metoda Jar-Test stabilindu-se condițiile optime de coagulare;
- electroflotocoagulare cu anod de aluminiu sau fier;

- adaus de coagulant și separare în celulă de electroflotație cu anod insolubil de grafit. Electroflotocoagularea s-a condus în celulă tip A, EFC, cu anod de aluminiu sau fier (oțel carbon).

3.6.3. Rezultate. Discuții. Concluzii

În Tabelul 3.58 se redau datele corespunzătoare determinării dozei optime de sulfat feros și eficiențelor de epurare pentru apa AR3.

Tabelul 3.58. Determinarea dozei optime la coagularea cu sulfat feros pentru apa AR3

Doza coagulant mg Fe ²⁺ /L	Oxidabilitate CCOCr mg O ₂ /L	Efic. CCO %	Turbiditate ° SiO ₂	pH _{final}
100	9951	52,4	15	7,5
250	5950	71,8	7	7,7
500	5742	72,2	8	7,3
750	5556	73,2	9	7,4
1000	5476	73,7	9	7,3

Tabelul 3.59. Evoluția procesului de epurare prin electroflotocoagulare, anod de aluminiu, – apa AR3; volum tratat 2L

Nr. crt.	i _a A/m ²	Q A·h	U V	pH	CCOCr mg O ₂ /L	Efic. CCO %	W _{SD} kWh/m ³
1	100	0,05	2,2	5,5	4550	78	0,22
2		0,10	3,5	6,0	-	-	-
3		0,15	2,9	6,0	-	-	-
4		0,20	3,8	6,5	2990	85	1,52
5		0,25	4,5	6,5	2550	88	2,25
6		0,30	4,8	7,0	1780	91	2,90
7	200	0,10	7,5	5,5	6101	70	0,70
8		0,20	8,0	6,0	-	-	-
9		0,30	8,0	6,5	-	-	-
10		0,40	8,5	6,5	3800	82	2,70
11		0,50	9,5	6,5	-	-	-
12		0,60	9,5	7,0	2330	89	3,70

Tabelul 3.60. Evoluția procesului de epurare prin electroflotocoagulare, anod de fier-apa AR3, volum tratat 2L

Nr. crt.	i_a A/m ²	Q A·h	U V	pH	CCO-Cr mg O ₂ /L	Efic. CCO %	W _{SD} KWh/m ³
1	100	0,05	2,9	7,5	4125	80	0,29
2		0,10	2,8	8,0	3640	82	0,56
3		0,15	2,8	8,0	2995	85	0,84
4		0,20	2,7	8,5	1716	92	1,10
5		0,25	2,8	9,5	1580	92	1,40
6		0,30	2,8	9,5	1350	93	1,70

Rezultatele aplicării electroflotocoagulării cu anod de aluminiu, Tabelul 3.59, și respectiv cu anod de fier, Tabelul 3.60, au arătat că în aceste variante se pot obține eficiențe de epurare sensibil mai mari, de circa 90% față de 72-74% de la coagularea cu reactivi.

Rezultatele obținute pentru apa AR4, privind coagularea cu sulfat feros, Tabelul 3.61, și electroflotația + coagularea la adăos de sulfat feros în celula de electroflotație + coagulare, Tabelul 3.62, cu anod insolubil de grafit.

Tabelul 3.61. Determinarea dozei optime la coagularea cu sulfat feros pentru apa AR4

Doza coagulant mg Fe ²⁺ /L	Oxidabilitate CCOCr mg O ₂ /L	Efic. CCO %	pH _{final}
10	650	11	7,5
30	457	37	7,2
50	246	66	7,7
70	295	59	7,3

Tabelul 3.62. Evoluția procesului de epurare prin electroflotocoagulare, anod de insolubil (grafit) și adăos de sulfat feros-apa AR4, volum tratat 2 L

Nr. crt.	i_a A/m ²	Q A·h	U V	pH	CCOCr mg O ₂ /L	Efic. CCO %	W _{SD} KWh/m ³
50 mg Fe ²⁺ /L							
1	100	0,05	5	8,5	296	59	0,12
2		0,10	5	8,6	253	65	0,25
3		0,15	5	8,8	205	72	0,37
4		0,20	5	8,8	225	69	0,50
5		0,30	5	9,0	168	77	0,75
100 mg Fe ²⁺ //L							
6	100	0,05	5,9	8,5	318	56	0,15
7		0,10	6,1	8,8	273	62	0,30
8		0,15	6,1	8,8	159	78	0,46
9		0,20	6,3	9,0	175	76	0,63
10		0,30	6,3	9,2	132	82	0,94

Din date se observă că cea de-a doua variantă duce la eficiențe cu circa 20% mai ridicate și poate fi o alternativă eficientă de tratare printr-un procedeu combinat neconvențional. Deoarece s-a lucrat cu volume mari de AR, respectiv de 2 L ($S_A \sim 0,7 \text{ dm}^2$), consumurile specifice de energie au fost relativ scăzute situându-se sub 1 kWh/m^3 , aspect care a oferit procedeuului combinat disponibilități pentru aplicabilitate reală.

3.7. TRATAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR APE CU CONȚINUT DE SULFOCIANURĂ

3.7.1. Introducere

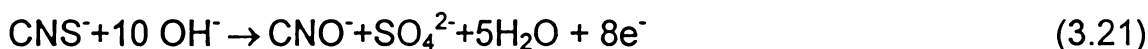
În prezent degradarea și eliminarea sulfocianurilor din apele reziduale se face în special prin procedee biologice. care sunt însă foarte sensibile la apariția șocurilor de concentrație a impurificatorilor.

Din acest motiv prezintă interes și alte metode de degradare a sulfocianurilor, dintre care oxidarea anodică directă sau indirectă pare a fi competitivă [6,18,165,187].

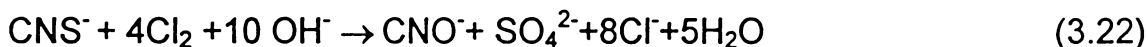
În varianta electrochimică, sulfocianurile pot fi oxidate anodic prin alegerea unui material anodic insolubil adecvat. De fapt preocuparea pentru găsirea unor materiale anodice insolubile și performante a devenit de mare interes [5,6].

Oxidarea sulfocianurilor poate decurge direct și indirect cu „clor activ”, conform reacțiilor următoare:

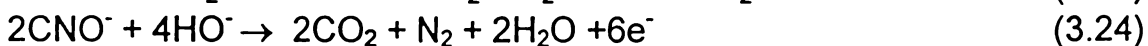
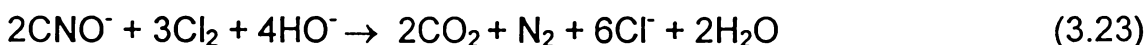
-oxidare electrochimică directă:



-oxidare electrochimică indirectă:



Cianatul format se poate degrada prin oxidare (la CO_2 și N_2) sau poate hidroliza ușor conform reacțiilor:



Capitolul se referă la eliminarea SCN^- prin transformare/degradare la oxidare anodică.

3.7.2. Mod de lucru

Experiențele au fost conduse în regim galvanostatic, sistem șarjă, într-o celulă paralelipipedică confecționată din stiplex. S-a lucrat cu electrozi sub formă de plăci plane: anozii din grafit și titan activat (PbO_2 electrodepus pe titan) și catodii din oțel inoxidabil. Utilizarea anozilor de titan activat oferă o alternativă eficientă de anozii stabili, relativ ieftini, pentru tratarea apelor reziduale.

Concentrația inițială de SCN^- a soluțiilor, introdus ca și KSCN , a fost de 200 mg/L, iar concentrația de NaCl de 1,2 g/L.

Datele analitice au fost evaluate pe baza unei metode specifice pentru dozarea ionului SCN^- .

S-a utilizat un volum util de celulă de 0,192 L, la condiția $S_A = S_C$ (A-anod, C-catod), 4 anodi și 5 catodi, 8 suprafețe anodice active (a 0,02 dm² – PbO_2/Ti sau grafit), $S_{A \text{ total}} = 0,16 \text{ dm}^2$, $\text{pH}_i \cong 8$.

3.7.3. Rezultate și discuții

În cazul folosirii anozilor de grafit, s-au obținut datele prezentate în Tabelul 3.63.

Din analiza acestora rezultă că odată cu creșterea cantității de electricitate, pentru aceeași densitate de curent, are loc o mărire progresivă a eficienței de epurare, cu intrarea într-un domeniu de limitare pe măsura avansării procesului.

Eficiența maximă de epurare, pentru toate cele trei densități de curent, a fost obținută la o cantitate de electricitate de 2,5 Ah și a variat între 57,5-63,6%.

Odată cu creșterea densității de curent de la 100 la 200 A/m², îmbunătățirea eficienței de epurare este considerată nesemnificativă, mai ales datorită faptului că are loc o mărire a consumului specific de energie electrică de la 60 la 84 kWh/kg SCN^- eliminată.

Tabelul 3.63. Evoluția eliminării sulfocianurilor ($C_{\text{SCN}^-} = 200 \text{ mg/l}$) folosind anodi de grafit

i_A [A/m ²]	Q [Ah]	U [V]	$C_{\text{SCN}^-}^f$ [mg/l]	Ef. epurare [%]	W_{sp} [kWh/kg]
100	0,5	2,8	194	3,0	233,3
	1,0	2,8	161	19,5	71,8
	1,5	2,7	156	22,2	165,7
	2,0	2,8	139	30,3	92,4
	2,5	2,7	99	50,5	66,8
	3,0	2,8	100	55,0	76,4
150	0,5	3,2	163	18,2	43,9
	1,0	3,1	136	32,1	48,2
	1,5	3,1	124	37,8	61,5
	2,0	3,2	104	48,2	66,4
	2,5	3,3	80	60,1	68,6
200	0,5	3,7	186	7,0	132,1
	1,0	3,8	153	23,5	80,8
	1,5	4,0	126	37,0	81,1
	2,0	3,8	107	46,5	81,7
	2,5	3,6	85	57,5	78,3

Simboluri folosite în Tabelele 3.60-3.63: i_A - densitate de curent anodică; Q - cantitate de electricitate; U - tensiune; $C_{\text{SCN}^-}^f$ - concentrații inițiale și finale; Ef. Epurare - eficiența de epurare; W_{sp} - consum specific de energie electrică; t - timp.

Tabelul 3.64. Evoluția eliminării sulfocianurilor folosind anozii de PbO₂/Ti

i_A [A/m ²]	Q [Ah]	U [V]	C^{SCN^-} [mg/l]	Ef. epurare [%]	W_{sp} [kWh/kg]
100	0,2	2,8	190	5,0	56,0
	0,5	2,8	158	21,2	33,0
	1,0	2,9	118	41,2	33,9
	1,5	2,8	80	60,1	34,9
	2,0	3,0	64	68,1	44,0
150	0,2	3,2	155	22,4	13,9
	0,5	3,2	102	49,17	16,0
	1,0	3,2	23	88,27	17,9
	1,5	3,1	5	97,5	23,8
	2,0	3,1	8	96,1	32,1
200	0,2	3,2	175	12,3	26,0
	0,5	3,3	137	31,3	26,3
	1,0	3,4	29	85,4	19,9
	1,5	3,4	17	91,3	27,9
	2,0	3,4	16	92,1	36,9
400	0,2	3,5	186	7,2	48,6
	0,4	3,4	186	7,2	48,6
	0,6	3,7	106	46,9	23,6
	0,8	3,5	68	65,9	21,2
	1,0	3,7	15	92,4	20,0
	1,5	3,7	3	98,7	28,1

Într-o a doua categorie de experimente de epurare s-au folosit anozii de PbO₂/Ti. Păstrând neschimbate celelalte condiții, au fost obținute rezultatele prezentate în Tabelul 3.64.

Se observă și în acest caz, că odată cu creșterea cantității de electricitate are loc o creștere a eficienței de epurare. Începând cu densitatea de curent de 150 A/m² se obțin eficiențe de epurare foarte ridicate, de peste 90%.

Rezultatele cele mai bune s-au obținut în cazul folosirii anozilor de titan activat, când randamente de epurare de peste 90% au corespuns condițiilor redată în Tabelul 3.65.

Tabelul 3.65. Condiții optime de lucru pentru epurarea avansată prin degradarea sulfocianurii

i_A [A/m ²]	Q [Ah]	Ef. epurare [%]	W_{sp} [kWh/kg]	t [min]
150	1,5	97,6	23,8	100
200	1,5	91,3	27,9	75
400	1,0	92,4	20,0	25

Din aceste date se deduc următoarele condiții optime în domeniul urmărit: densitatea de curent 400 A/m², cantitatea de electricitate 1 Ah (5 Ah/L, 5000 Ah/m³).

În aceste condiții se înregistrează o eficiență de epurare de peste 92,4% la un consum specific de energie electrică relativ scăzut (20 kWh/kg SCN⁻, ceea ce revine la circa 4 kWh/m³) și la durate de electroliză relativ mici (25 minute/probă).

3.7.4. Concluzii

La electrooxidarea SCN⁻, cu anodi de grafit și respectiv de titan activat – PbO₂/Ti, rezultă o superioritate evidentă a celei de a doua variante, exprimată prin eficiențele de epurare mai mari și consumuri specifice de energie electrică, raportate la kg de SCN⁻ eliminată/degradată, mai mici.

Datele analitice obținute reflectă transformarea avansată a sulfocianurilor. Folosirea anozilor de titan activat oferă o alternativă convenabilă și eficientă de anodi de tip stabil relativ ieftini și disponibili în epurarea apelor reziduale de tipul studiat.

3.8. TRATAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR APE REZIDUALE CU CONȚINUT DE CuSO₄ ȘI EXTRAGEREA CUPRULUI

3.8.1. Introducere

Eliminarea ionilor metalelor grele, deosebit de toxice, din apele reziduale și recuperarea acestor metale a devenit o problemă foarte importantă și actuală. Apele reziduale cu conținut de ioni de metale grele pot fi privite ca soluții diluate de electroliți, de aceea problemele epurării și recuperării metalelor pe cale electrochimică se identifică cu cele privind extragerea metalelor din soluții diluate. Concentrațiile scăzute impun condiții foarte dificile pentru procesul de electrodepunere. De aceea rentabilizarea electroextragerii metalelor din soluții diluate este strâns legată de intensificarea transportului de masă și de găsirea unor noi alternative privind designul electrozilor și celulelor [4,7].

3.8.2. Considerații teoretice

Una din problemele determinante la extragerea metalelor din apa reziduală este dată de supratensiunea de transport de masă.

Vibrarea electrozilor intensifică transportul de masă. Procesul s-a găsit rentabil pentru soluții nu prea diluate [332,340]. Aplicată la ape reziduale și soluții diluate de ioni de metale, utilizarea catodilor vibrați poate deveni o variantă de extragere [334] și de epurare. Forma electrodului, condiția vibrat – nevibrat și o amplitudine de vibrație adecvată vor constitui variabile operaționale importante [335] pentru eficiența procedurii.

Dacă se urmărește doar extragerea metalului, procedeul poate fi rentabil în anumite limite [336,337,338]. Dacă se urmărește și o epurare avansată, condițiile devin mai severe și necesită un nou studiu de detaliu. Acest aspect s-a urmărit în cadrul prezentului capitol, sugerându-se și alternative.

S-a avut în vedere faptul, că principalul efect al vibrării catodului, intensificarea transportului de masă, este echivalentă cu o creștere a coeficientului de transport de masă [335-338] conform relației generale:

$$I_{lim} = K_m \cdot C$$

(3.25)

unde: I_{lim} - curent limită, K_m - coeficient de transport de masă mediu, C - concentrația din volum a soluției.

Acest aspect poate fi echivalat formal cu o scădere semnificativă a stratului de difuziune. Are loc o creștere utilă a curentului limită și implicit a randamentului de curent [332,337] la curenți apropiați, dar mai mari decât curentul limită.

Prezintă interes și asigurarea condițiilor de eficacitate dictate de relația dintre K_m , amplitudine și dimensiunea caracteristică pe direcția de vibrație [338]. Aceasta se poate optimiza prin realizarea unui microrelief, ca promotor de turbulență cu dimensiunea caracteristică de ordinul de mărime al amplitudinii.

Un progres important în domeniul electrolizei soluțiilor diluate (ape reziduale), îl constituie utilizarea electrozilor tridimensionali, în variantele pat fix și pat mobil [5-10]. Electrozii tridimensionali oferă un raport al ariei reale a electrodului pe unitatea de volum foarte mare și posibilitatea realizării unui regim hidrodinamic convectiv intensiv, având drept consecință posibilitatea conducerii proceselor la densității de curent aparente (calculate pe secțiunea geometrică aparentă a patului) relativ mari și deci la curenți relativ mari (productivitate mare). Microrugozitățile particulelor patului și porozitatea lor dictează aria reală de lucru a electrozilor. Pe măsura epuizării electrolitului în specia reactantă, electrozii tridimensionali oferă o extindere a zonei active de desfășurare a reacției utile de electrod.

La elaborarea și testarea unui electrod tridimensional vibrat, de concepție proprie, s-au avut în vedere următoarele criterii :

- realizarea unui electrod pat cu avantajele oferite de categoria electrozilor tridimensionali (raport mare arie/volum, etc.)
- realizarea concomitentă a unui electrod vibrat cu avantajul intensificării transferului de masă la electrod, prin vibrație;
- combinarea efectelor de vibrația unui pat fix, cu cea a unui pat parțial mobil și absența necesității unei circulații intense a electrolitului;
- posibilitatea asocierii și cu o circulație intensă a electrolitului;
- posibilitatea eluării metalului depus prin striping anodic, dacă se utilizează un contactor – colector inert (ex. Ti – platinat, Ti – activat, grafit, etc.)
- posibilitatea eluării ulterioare a metalului, de ex. chimic din granulele patului.

3.8.3. Mod de lucru

În cadrul lucrării s-a urmărit comparativ utilizarea mai multor tipuri de catozi : neted, sită și tridimensional, nevibrați sau vibrați. S-a lucrat în regim galvanostatic, utilizând o sursă stabilizată de curent continuu. S-a urmărit o epuizare a soluției printr-o extragere avansată de metal, lucrând în sistem discontinuu. S-a folosit o celulă de laborator confecționată din stiplex, prevăzută cu doi anodi (grafit) și câte un catod dispus între cei doi anodi. Catodul a fost confecționat din oțel inoxidabil, în variantele placă, placă plană netedă, respectiv placă plană – sită din fire cu $\varnothing = 0,5$ mm și suprafață activă aproximativ egală cu cea geometrică (aparentă). Suprafețele de lucru (anod – S_A , catod S_C) au fost $S_A = S_C = 0,455$ dm².

S-a utilizat și un catod tridimensional de concepție proprie. Acest catod a fost confecționat din stiplex și a fost prevăzut cu o umplutură de granule ($\varnothing \sim 3$ mm) de grafit fixate între site neconductibile de material plastic. Catodul pat paralelipipedic s-a folosit în varianta vibrat la o amplitudine de 2 mm. S-a utilizat un vibrator

electromagnetic DDR tip K. Zeiss Jena (50 Hz, 40 W) prevăzut cu un circuit anexă pentru reglarea amplitudinii. Catozii au fost vibrați longitudinal, pe o direcție paralelă cu fețele plane. Când s-a urmărit și influența amplitudinii, aceasta a fost de $a = 0,5$; 1 și 2 mm. Uzual s-a lucrat la o amplitudine de 2 mm.

S-au utilizat probe de câte 0,2 L de soluție la o concentrație inițială de 3 g/L Cu^{2+} (ca sulfat) și 2,5 g/L H_2SO_4 , simulând ape reziduale de spălare de la galvanizare (băi acide), respectiv ape de spălare de la depunerea uzuală a cuprului. S-a urmărit extragerea avansată a cuprului din aceste soluții și s-a simulat astfel situația de epurare a unor ape reziduale.

La folosirea catodului pat s-a lucrat și în alte domenii de concentrație.

Evoluția procesului s-a urmărit prin analiza soluției (complexonometric și prin absorbție atomică), recoltând probe la intervale de timp corespunzătoare unor cantități de electricitate „Q” impuse și prestabilite. S-a calculat de fiecare dată randamentul de curent, gradul de extragere al metalului și consumul specific de energie electrică. Din seria determinărilor efectuate, în lucrare se prezintă selectiv câteva situații reprezentative.

3.8.4. Rezultate și discuții

În Tabelele 3.66-3.69, se prezintă condițiile de lucru și datele obținute la folosirea catodului placă netedă.

Tabelul 3.66. Evoluția epurării apei reziduale cu 3 g Cu^{2+} /L, catod placă netedă nevibrat

Densit. de crt. [A/m^2]	Intensit. [A]	Tens. [V]	Cant. de electricitate [Ah]	Cu^{2+} rezidual [mg/l]	Grad de elim. [%]	Rand de crt. [%]	Consum de energ. elec [kWh/kg]
200	0,91	4,0	0,30	1880	40,7	68,7	4,9
200	0,91	3,6	0,50	1372	54,2	55,0	5,6
200	0,91	3,8	0,70	978	67,4	48,8	6,6
200	0,91	3,5	0,90	902	69,9	39,4	7,5
200	0,91	3,3	1,10	508	83,1	38,2	7,2
200	0,91	3,1	1,30	432	85,6	33,3	7,8

Tabelul 3.67. Evoluția epurării apei reziduale cu 3 g Cu^{2+} /L, catod placă netedă vibrat cu o amplitudine de 0,5 mm

Densit. de crt. [A/m^2]	Intensit [A]	Tens. [V]	Cant. de electricitate [Ah]	Cu^{2+} rezidual [mg/l]	Grad de elim. [%]	Rand de crt. [%]	Consum de energ. elec [kWh/kg]
200	0,91	3,7	0,30	1449	51,7	87,2	3,6
200	0,91	3,5	0,50	953	68,2	69,2	4,3
200	0,91	3,5	0,70	445	85,2	61,6	4,8
200	0,91	3,3	0,90	343	88,6	49,8	5,6
200	0,91	3,2	1,10	152	94,9	43,7	6,3
200	0,91	3,2	1,30	152	94,9	37,0	7,3

Tabelul 3.68. Evoluția epurării apei reziduale cu 3 g Cu²⁺/L, catod placă netedă vibrat cu o amplitudine de 1 mm

Densit. de crt. [A/m ²]	Intensit [A]	Tens. [V]	Cant. de electricitate [Ah]	Cu ²⁺ rezidual [mg/l]	Grad de elim. [%]	Rand de crt. [%]	Consum de energ. elec [kWh/kg]
200	0,91	3,6	0,30	1296	56,8	95,8	3,2
200	0,91	3,3	0,50	470	84,3	85,5	3,3
200	0,91	3,1	0,70	153	94,9	56,9	3,8
200	0,91	3,0	0,90	51	98,3	55,3	4,6

Tabelul 3.69. Evoluția epurării apei reziduale cu 3 g Cu²⁺/L, catod placă netedă vibrat cu o amplitudine de 2 mm

Densit. de crt. [A/m ²]	Intensit [A]	Tens. [V]	Cant. de electricitate [Ah]	Cu ²⁺ rezidual [mg/l]	Grad de elim. [%]	Rand de crt. [%]	Consum de energ. elec [kWh/kg]
200	0,91	3,5	0,30	1296	56,8	95,8	3,3
200	0,91	3,2	0,50	407	86,4	87,7	3,1
200	0,91	3,0	0,70	64	97,9	70,8	3,6
200	0,91	2,9	0,90	13	99,6	56,1	4,5

Situația catodului nevibrat (Tabelul 3.66) poate fi luată ca situație de referință. Comparând datele din tabele, se observă efectul favorabil al vibrării, atât în privința creșterii randamentelor de curent, cât și a gradelor de extragere. Totodată se observă efectul favorabil al creșterii amplitudinii de vibrare asupra procesului catodic. Odată cu creșterea randamentelor de curent și a gradului de extragere a cuprului, în condițiile vibrării are loc o scădere a consumurilor specifice de energie. Astfel pentru amplitudinii de vibrare de 1 și 2 mm, aceste consumuri scad până la jumătate față de situația catodului nevibrat. Scăderea consumurilor specifice de energie la vibrare, cu realizarea unor eficiențe de extragere comparabile sau mai mari, este evidentă. Această scădere considerăm că se datorează intensificării transportului de masă asociată cu o selectivitate mai mare pentru depunerea de metal și scăderea polarizării catodice.

Întrucât la creșterea amplitudinii de vibrare de la 1 la 2 mm, pentru tipul de catod folosit efectele nu se îmbunătățesc semnificativ, putem considera ca optimă (sau eficientă) amplitudinea de 1 mm, condiții în care se pot realiza grade de extracție a cuprului de peste 90%, cu randamente de curent acceptabile. În general diferențe mai mari se manifestă la cantități de electricitate, Q, mici ca apoi să se atenueze în timp pe seama scăderii avansate a concentrației de cupru din soluție.

Deoarece un electrod sită asigură condiția unor microrugozități favorabile generării de turbulențe și acțiunii factorilor de intensificare a transportului de masă [7,337,338] s-a încercat și folosirea acestui tip de catod. Totodată s-au selectat condiții constructive de apropiere a dimensiunii firelor sitei, de ordinul de mărime al amplitudinii [338].

În Tabelele 3.70 – 3.73 sunt prezentate rezultatele obținute în cazul folosirii unui catod sită, lucrând în condiții similare cu de la folosirea catodului placă (pană netedă).

Tabelul 3.70. Evoluția epurării apei reziduale cu 3 g Cu²⁺/L, catod sita nevibrat.

Densit. de crt. [A/m ²]	Intensit [A]	Tens. [V]	Cant. de electricitate [Ah]	Cu ²⁺ rezidual [mg/l]	Grad de elim. [%]	Rand de crt. [%]	Consum de energ. elec [kWh/kg]
200	0,91	3,5	0,15	2287	23,7	78,9	3,7
200	0,91	3,4	0,30	1614	42,2	77,2	3,8
200	0,91	3,3	0,45	1156	61,4	68,3	4,1
200	0,91	3,3	0,60	2200	73,3	61,1	4,5
200	0,91	3,2	0,80	2352	78,4	52,3	5,2
200	0,91	3,2	0,90	457	84,7	47,1	5,7
200	0,91	3,1	1,10	216	92,8	42,7	5,6
200	0,91	2,7	1,3	152	94,9	36,9	5,5

Tabelul 3.71. Evoluția epurării apei reziduale cu 3 gCu²⁺/L, catod sita vibrat cu o amplitudine de 0,5 mm.

Densit. de crt. [A/m ²]	Intensit [A]	Tens. [V]	Cant. de electricitate [Ah]	Cu ²⁺ rezidual [mg/l]	Grad de elim. [%]	Rand de crt. [%]	Consum de energ. elec [kWh/kg]
200	0,91	3,0	0,30	1194	66,1	57,2	4,5
200	0,91	3,2	0,50	508	83,1	84,2	3,2
200	0,91	3,2	0,70	191	93,6	67,8	3,9
200	0,91	3,1	0,90	76	97,5	54,8	4,8
200	0,91	3,2	1,10	26	99,1	45,6	5,9
200	0,91	3,2	1,30	13	99,6	38,8	4,2

Tabelul 3.72. Evoluția epurării apei reziduale cu 3 g Cu²⁺/L, catod sita vibrat cu o amplitudine de 1 mm.

Densit. de crt. [A/m ²]	Intensit [A]	Tens. [V]	Cant. de electricitate [Ah]	Cu ²⁺ rezidual [mg/l]	Grad de elim. [%]	Rand de crt. [%]	Consum de energ. elec [kWh/kg]
200	0,91	3,0	0,30	398	53,4	90,1	2,8
200	0,91	2,8	0,50	394	86,9	88,1	2,7
200	0,91	3,0	0,70	25	99,1	71,8	3,6
200	0,91	2,9	0,69	13	99,6	56,1	4,4

Tabelul 3.73. Evoluția epurării apei reziduale cu 3 g Cu²⁺/L, catod sita vibrat cu o amplitudine de 2 mm.

Densit. de crt. [A/m ²]	Intensit [A]	Tens. [V]	Cant. de electricitate [Ah]	Cu ²⁺ rezidual [mg/l]	Grad de elim. [%]	Rand de crt. [%]	Consum de energ. elec [kWh/kg]
200	0,91	2,9	0,30	1563	47,9	80,9	3,0
200	0,91	2,8	0,50	394	86,9	88,0	2,7
200	0,91	3,1	0,70	25	99,1	71,8	3,6
200	0,91	3,1	0,90	13	99,6	56,0	4,7
200	0,91	3,2	1,10	25	99,1	71,8	5,9
200	0,91	3,2	1,30	13	99,6	56,0	4,1

La compararea datelor obținute pe catod sită vibrat și nevibrat, se regăsește de asemenea efectul favorabil al vibrării, atât din punct de vedere a gradului de extracție cât și din cel al consumului specific de energie. Catodul sită oferă condiții de extragere mai bune. Totodată diferențele date de variația amplitudinii se atenuază sensibil la avansarea extragerii.

În general peste amplitudinea de 0,5 mm se asigură deja efectele favorabile, pentru manifestarea efectului pozitiv al vibrării, aspect care este motivat și de existența microreliefului catodilor sită.

Analizând comparativ rezultatele obținute pentru cele două tipuri de catodi, catod placă netedă, respectiv catod plan sită, se regăsește aspectul așteptat. În ambele situații rezultatele obținute la vibrarea catodului sunt superioare față de cazul nevibrării. Dacă din punct de vedere al gradului de extracție și al randamentului de curent, la vibrare, rezultatele pentru cele două tipuri de catodi sunt relativ apropiate, observăm că în cazul folosirii catodului sită consumurile specifice de energie sunt mai mici. Totodată pentru asemenea catod efectele vibrării se manifestă pozitiv chiar la amplitudine mică. Desigur, micșorarea densității de curent la un anumit grad de epuizare a electrolitului va permite o mai completă valorificare a avantajelor vibrării.

Microrelieful catodului sită satisface condiția unor promotori de turbulență [339]. Din acest motiv performanțele sale sunt profund îmbunătățite față de un catod neted, atât la situația catod stație cât și vibrat.

În cele ce urmează prezentăm un exemplu (Tabelul 3.74) privind utilizarea catodului tridimensional pat vibrat la o amplitudine de 2 mm, problema în sine fiind descrisă și studiată de noi în detaliu într-un alt context.

Tabelul 3.74. Evoluția epurării apei reziduale cu 3g/L Cu²⁺, catod vibrat tridimensional, 200 A/m², amplitudine a = 2 mm.

Q [Ah]	t [min]	U [V]	Cu ²⁺ rezid [mg/l]	Grad de extracție [%]	Rand. de curent [%]	W _{sp} [kWh/kg]
0,3	22	2,7	450	85,0	98,00	2,12
0,4	28	2,6	111	93,6	93,18	2,93
0,5	35	2,6	84	97,2	75,48	3,71
0,6	42	2,8	21	99,6	64,26	4,89
0,7	50	2,7	15	99,5	54,08	5,63

Un asemenea catod a permis extragerea cuprului cu epuizarea efluenților în condiții comparabile cu catodul vibrat sită. Totodată s-au obținut performanțe satisfăcătoare și la concentrații inițiale mai scăzute (neredate detaliat aici). De exemplu la o concentrație inițială de 0,5 g/L Cu^{2+} și la densitate de curent de 80 A/m² s-au obținut grade de extracție de 14 – 90% la randamente de curent cuprinse între 38 – 25 %. La creșterea densității de curent la 160 A/m² gradul de extracție a fost cuprins între 27 – 94% iar randamentul de curent s-a îmbunătățit fiind cuprins între 70 – 27%. O astfel de comportare, ne conduce la ipoteza conform căreia pentru domeniul explorat la densități de curent mici, electrodul lucrează în plan, iar la densități de curent mai mari lucrează tridimensional. Se remarcă faptul că electrodul tridimensional poate fi folosit în domenii de concentrații la care utilizarea altor catozi vibrați devine dezavantajoasă sau nu dă rezultate.

Menționăm că elaborarea catodului tridimensional este perfectibilă concomitent cu extinderea studiului și din acest motiv s-au prezentat selectiv doar unele date.

3.8.5. Concluzii

Aplicabilitatea vibrării catodului pentru extragerea avantajoasă a cuprului din soluții diluate pornind de la concentrații inițiale relativ scăzute se confirmă și la condițiile severe impuse de o epuizare a soluțiilor și epurare. Se detailează totodată și unele aspecte privind regimul de vibrare și tipul suprafeței catodice.

Alternativa de extragere, cu epuizarea soluției poate principal devenii o metodă convenabilă de epurare și la concentrații inițiale mai scăzute, având disponibile alternative de perfecționare a procedurii cum sunt amplitudinea de vibrare, geometria și microgeometria suprafeței catodice, inclusiv considerarea unor catozi tridimensionali vibrați. În ultimul caz se poate practica adiacent a doua treaptă de stripping anodic și extragerea a 2-a din soluții mai concentrate, avantajoasă pentru depunerea de metal compact

Odată cu aprofundarea acestor aspecte prevedem aplicații în domeniul epurării apelor reziduale și pentru cazul altor metode.

3.9. SEPARAREA ZINCULUI CA HIDROXID ÎNTR-O CELULĂ DE ELECTROFLOTAȚIE (EF). UN CRITERIU DE SELECTARE A CONDIȚIILOR OPTIME

3.9.1. Introducere

Zincul este un impurificator frecvent în apele reziduale. Clasic acesta este eliminat prin precipitarea lui în mediu bazic la pH-ul optim, ca hidroxid alcalin sau carbonat [1,3], urmată de separarea precipitatului prin decantare sau filtrare. Decantarea are dezavantajul unei separări incomplete a precipitatului format și respectiv a unui timp suficient de lung necesar decurgerii eficiente a celor două faze de precipitare și separare. Filtrarea la rândul său este dificilă, datorită caracterului precipitatelor.

Separarea zincului ca metal prin depunere electrochimică sau precipitare electrochimică ca hidroxid ridică de asemenea dificultăți dictate de concentrațiile scăzute de metal, de specificul electrochimiei zincului [341,342] și de posibilitatea

blocării catodului cu hidroxidul format (descărcarea H_2 , alcalinizare, precipitarea zincului). Electroflotația hidroxidului poate fi o alternativă [23].

3.9.2. Mod de lucru

S-a efectuat precipitarea zincului (Zn^{2+} introdus ca $ZnSO_4$) cu hidroxid (introdus ca și soluție de KOH).

Separat, proba suspensie de hidroxid de zinc s-a supus tratării într-o celulă de electroflotație, EF, de tip A, dar cu anod insolubil. Caracteristicile dimensionale și constructive corespund cu cele date în capitolul de prezentare a celulelor.

S-a practicat selectarea unor volume utile diferite și unor probe supuse tratării corespunzătoare înălțimilor de 0,1; 0,15; 0,20 și 0,25 m coloană de lichid (înălțimea cuvei a fost mai mare).

Anodul celulei a fost confecționat din grafit, iar catodul grătare de oțel inoxidabil. Raportul suprafețelor anodică (S_A) și catodică (S_C) a fost $S_A/S_C \approx 1$.

S-a lucrat în regim galvanostatic și sistem șarjă.

3.9.3. Rezultate. Discuții. Concluzii

S-a lucrat cu ape reziduale simulate, model unde zincul a avut concentrații cuprinse între $C_i = 80 - 800 \text{ mg/dm}^3$ și cele două variante de eliminare și separare a zincului (precipitare – decantare și respectiv precipitare - electroflotație) au dus la rezultatele globale date în din Tabelul 3.75.

Tabelul 3.75. Variația zincului rezidual în funcție de concentrația inițială a zincului

C_i [mg/L]	80	100	200	300	400	800
Zn^{2+} (rez) [mg/L] precipitare -decantare	3,1	3,2	3,8	4,5	5,1	8,5
Zn^{2+} (rez) [mg/L] precipitare + electroflotație	3,0	3,1	3,9	5,3	6,8	10,2

Se observă că s-au obținut aproximativ aceleași eficiențe de epurare (mai ales la concentrații mici). Totuși, în condițiile variantei de precipitare- electroflotație timpul necesar eliminării zincului a fost de numai 10 min, față de 60 – 90 min. necesare în cazul variantei de precipitare – decantare.

În consecință s-a urărit definirea condițiilor optime de lucru pentru electroflotația precipitatului de Zn dintr-o soluție de concentrație Zn^{2+} $C_i = 100 \text{ mg/L}$ condusă la diferite densități de curent.

S-a urmărit stabilirea unui criteriu operațional care să țină cont de variabilele principale ale procesului, precum și de corelația lor.

În calitate de variabile și caracteristici utile s-au considerat consumurile specifice de energie și productivitatea celulei de electroflotație.

În acest sens s-a definit un parametru K_1 , ca fiind egal cu raportul între consumul specific de energie electrică și productivitate:

$$K_1 = \frac{W_{sp}}{P} \quad (3.26)$$

unde: K_1 - parametru convențional

W_{sp} – consum specific de energie electrică, [Wh/m³]

P – productivitatea [m³/h]

Consumul specific de energie, se definește prin relația:

$$W_{sp} = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (3.27)$$

unde: U - tensiunea electrică, [V]
 I – intensitatea curentului [A]
 t – timpul [h]
 V – volumul celulei [m³]

Productivitatea celulei, este dată de relația:

$$P = \frac{V}{t} \quad (3.28)$$

unde: V – volumul util al celulei (egal cu volumul de probă tratată în timpul t) [m³]
 t – timpul [h]

Prin înlocuirea expresiilor lui W_{sp} în relația (13.26). s-a obținut:

$$K_1 = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \cdot \frac{t}{V} \quad (3.29)$$

Cum volumul este

$$V = S \cdot h \quad (3.30)$$

unde: S - suprafața celulei [m²]
 h – înălțimea probei în celulă [m]

Prin introducerea sa în expresia lui K_1 se obține:

$$K_1 = \frac{U \cdot I \cdot t}{S \cdot h} \cdot \frac{t}{S \cdot h} \quad (3.31)$$

Dar

$$i_A = \frac{I}{S} \quad (3.32)$$

unde: i_A - densitatea de curent anodic, [A/m²]

Se poate obține:

$$K_1 = \frac{U \cdot i_A \cdot t^2}{S \cdot h^2} \quad (3.33)$$

Deoarece suprafața celulei este menținută constantă, aceasta poate fi introdusa în parametrul K_1 și vom obține parametrul K :

$$K = \frac{U \cdot i_A \cdot t^2}{h^2} \quad (3.34)$$

Parametrul K se exprimă în Volt-Amper-Oră² (VAh²).

Privit ca o funcție de i , t și h el trebuie să tindă spre minim la o productivitate optimă selectată, adică să realizeze un proces care să se desfășoare cu un consum minim de energie pentru o productivitate maximă.

Pentru a stabili valorile minime ale parametrului K , s-a urmărit eficiența de îndepărtare a zincului precipitat prin electroflotație în diferite condiții. S-a lucrat la diferite densități de curent situate între 25-150 A/m², și pentru fiecare densitate de curent s-a urmărit eficiența de epurare la diferiți timpi adică la variația lui Q .

Este important de precizat că acest parametru K , s-a evaluat pentru eficiențe de epurare considerate optime, reperul aproximativ fiind 96-97%.

Rezultatele sunt prezentate centralizat în Tabelele 3.76-3.79.

Tabelul 3.76. Eficiența de separare a zincului prin electroflotație. $C_i = 100$ mg Zn²⁺/L, $V_{\text{probă}} = 500$ cm³ ($H = 0,1$ m)

i [A/m ²]	I [A]	t [min]	Q [A.h]	U [V]	Zn (rez) [mg/L]	Ef [%]	K
25	0,187	5	0,15	3,1	68,4	31,6	1432,2
		10	0,31	3,2	57,3	42,7	
		15	0,46	3,3	30,2	69,8	
		20	0,62	3,4	23,2	76,8	
		25	0,77	3,3	3,2	96,8	
50	0,375	5	0,31	4,4	58,4	41,6	1437,5
		10	0,62	4,5	38,4	61,6	
		15	0,93	4,6	3,2	96,8	
		20	1,25	4,6	3,1	96,9	
		25	1,56	4,7	3,3	96,7	
75	0,562	3	0,28	5,1	61,3	38,7	1560
		6	0,56	5,1	59,6	40,4	
		9	0,84	5,2	38,4	61,6	
		12	1,12	5,2	3,2	96,8	
		15	1,40	5,2	3,1	96,9	
100	0,750	2	0,25	6,0	51,2	48,8	830,2
		4	0,5	6,0	33,1	66,9	
		6	0,75	6,1	3,3	96,7	
		8	1	6,2	3,1	96,9	
		10	1,25	6,1	3,2	96,8	
125	0,937	2	0,31	7,0	48,5	51,5	900
		4	0,62	7,1	30,1	69,9	
		6	0,93	7,2	3,2	96,8	
		8	1,24	7,1	3,1	96,9	
		10	1,56	7,2	3,1	96,9	
150	1,125	2	0,37	8,3	40,1	59,9	1275
		4	0,75	8,4	21,2	78,8	
		6	1,125	8,5	3,2	96,8	
		8	1,5	8,5	3,1	96,9	
		10	1,87	8,5	3,2	96,8	

Tabelul 3.77. Eficiența de separare a zincului prin electroflotație. $C_i = 100 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{L}$, $V_{\text{probă}} = 1000 \text{ cm}^3$ ($H = 0,15 \text{ m}$)

i [A/m ²]	I [A]	t [min]	Q [A.h]	U [V]	Zn (rez) [mg/L]	Ef [%]	K
25	0,187	5	0,15	3,7	68,5	31,5	1055,5
		10	0,31	3,7	60,1	39,5	
		15	0,46	3,8	33,4	66,6	
		20	0,62	3,8	20,3	79,7	
		25	0,77	3,8	10,2	89,8	
		30	0,93	3,8	3,3	96,7	
50	0,375	5	0,31	4,5	60,2	39,8	1160,4
		10	0,62	4,6	40,1	59,9	
		15	0,93	4,7	9,4	90,6	
		20	1,25	4,7	3,3	96,7	
		25	1,56	4,6	3,2	96,8	
75	0,562	3	0,32	5,2	65,4	34,6	719,8
		6	0,65	5,3	62,3	37,7	
		9	0,97	5,4	40,5	59,5	
		12	1,30	5,4	3,3	96,7	
		15	1,63	5,4	3,3	96,7	
100	0,750	3	0,37	6,2	50,2	49,8	630
		6	0,75	6,2	10,4	89,6	
		9	1,12	6,3	4,3	95,7	
		12	1,5	6,4	3,1	96,9	
		15	1,87	6,4	3,2	96,8	
125	0,937	2	0,31	7,3	43,2	56,8	740,7
		4	0,62	7,3	40,1	59,9	
		6	0,93	7,5	20,1	79,9	
		8	1,24	7,5	3,2	96,8	
		10	1,56	7,4	3,2	96,8	
150	1,125	2	0,37	8,1	39,2	60,8	875
		4	0,75	8,1	35,6	64,4	
		6	1,12	8,1	15,3	84,7	
		8	1,5	8,2	3,3	96,7	
		10	1,87	8,3	3,1	96,9	

Tabelul 3.78. Eficiența de separare a zincului prin electroflotație. $C_i = 100 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{L}$, $V_{\text{probă}} = 1500 \text{ cm}^3$ ($H = 0,20 \text{ m}$)

i [A/m ²]	I [A]	t [min]	Q [A.h]	U [V]	Zn (rez) [mg/L]	Ef [%]	K
25	0,187	10	0,31	3,9	70,1	29,9	871,9
		20	0,62	4,0	40,2	59,8	
		30	0,93	4,1	15,3	84,7	
		35	1,09	4,1	4,2	95,8	
		40	1,24	4,2	3,6	96,4	
50	0,375	10	0,62	4,8	43,1	56,9	1063,3
		15	0,93	4,8	32,3	67,7	
		20	1,25	4,9	15,8	84,2	
		25	1,56	4,9	4,3	95,7	
		30	1,87	5,0	4,1	95,9	
75	0,562	5	0,46	5,4	60,1	39,9	656,2
		10	0,93	5,5	30,2	69,8	
		15	1,40	5,6	4,3	95,7	
		20	1,87	5,6	4,2	95,8	
		25	2,34	5,7	3,8	96,2	
100	0,750	3	0,37	6,4	72,1	27,9	458,3
		6	0,75	6,5	60,2	39,8	
		10	1,25	6,6	4,4	95,6	
		12	1,5	6,7	4,1	95,9	
		15	1,87	6,8	3,8	96,2	
125	9,37	3	0,46	7,6	62,1	37,9	677,1
		6	0,93	7,7	32,2	67,8	
		10	1,56	7,8	4,1	95,9	
		12	1,87	7,9	4,0	96	
		15	2,34	8,0	3,7	96,3	
150	1,125	2	0,37	8,1	35,2	64,8	875
		4	0,75	8,2	28,3	71,7	
		6	1,12	8,4	14,3	85,7	
		8	1,5	8,4	3,2	96,8	
		10	1,87	8,5	3,2	96,8	

Tabelul 3.79. Eficiența de separare a zincului prin electroflotație. $C_i = 100$ mg/L, $V_{\text{probă}} = 2000 \text{ cm}^3$ ($H = 0,25\text{m}$)

i [A/m ²]	I [A]	t [min]	Q [A.h]	U [V]	Zn (rez) [mg/L]	Ef [%]	K
25	0,187	20	0,62	4,2	60,4	39,6	1194,4
		30	0,93	4,2	53,2	46,8	
		40	1,24	4,3	30,4	69,6	
		50	1,55	4,3	3,4	96,6	
		60	1,87	4,4	3,3	96,7	
50	0,375	20	1,25	5,1	58,2	41,8	1470,11
		25	1,56	5,2	50,1	49,9	
		30	1,87	5,3	28,4	71,6	
		35	2,18	5,4	3,6	96,4	
		40	2,5	5,4	3,4	96,6	
75	0,562	10	0,93	6,7	68,1	31,9	1416,16
		20	1,87	6,7	50,1	49,9	
		25	2,34	6,8	3,4	96,6	
		30	2,81	6,8	3,4	96,6	
		35	3,27	6,9	3,2	96,8	
100	0,75	5	0,62	7,7	62,4	37,6	1404,4
		10	1,25	7,8	48,2	51,6	
		15	1,87	7,9	31,2	68,2	
		20	2,5	7,9	3,8	96,2	
		25	3,12	8,0	3,6	96,4	
125	0,937	5	0,78	9,0	55,4	44,6	1137,5
		10	1,56	9,0	45,6	54,4	
		15	2,34	9,1	4,2	95,8	
		20	3,12	9,2	4,1	95,9	
		25	3,90	9,2	3,8	96,2	
150	1,125	5	0,93	9,9	50,6	49,4	1530
		10	1,87	10,1	46,8	53,2	
		15	2,81	10,2	4,9	95,1	
		20	3,75	10,2	4,0	96	
		25	4,68	10,3	3,9	96,1	

Analizând rezultatele se observă că pentru un același volum de probă tratată, odată cu creșterea densității de curent, timpul necesar electroflotației pentru a atinge o eficiență optimă (min. 96%) scade, ceea ce este evident logic.

Pentru determinarea condițiilor optime de lucru, pentru care K devine minim, în Figura 3.10 s-a reprezentat, valoarea sa în funcție de densitatea de curent la fiecare din cele patru volume de probă tratate (care au corespuns înălțimilor medii de coloană de lichid menționate la tabele).

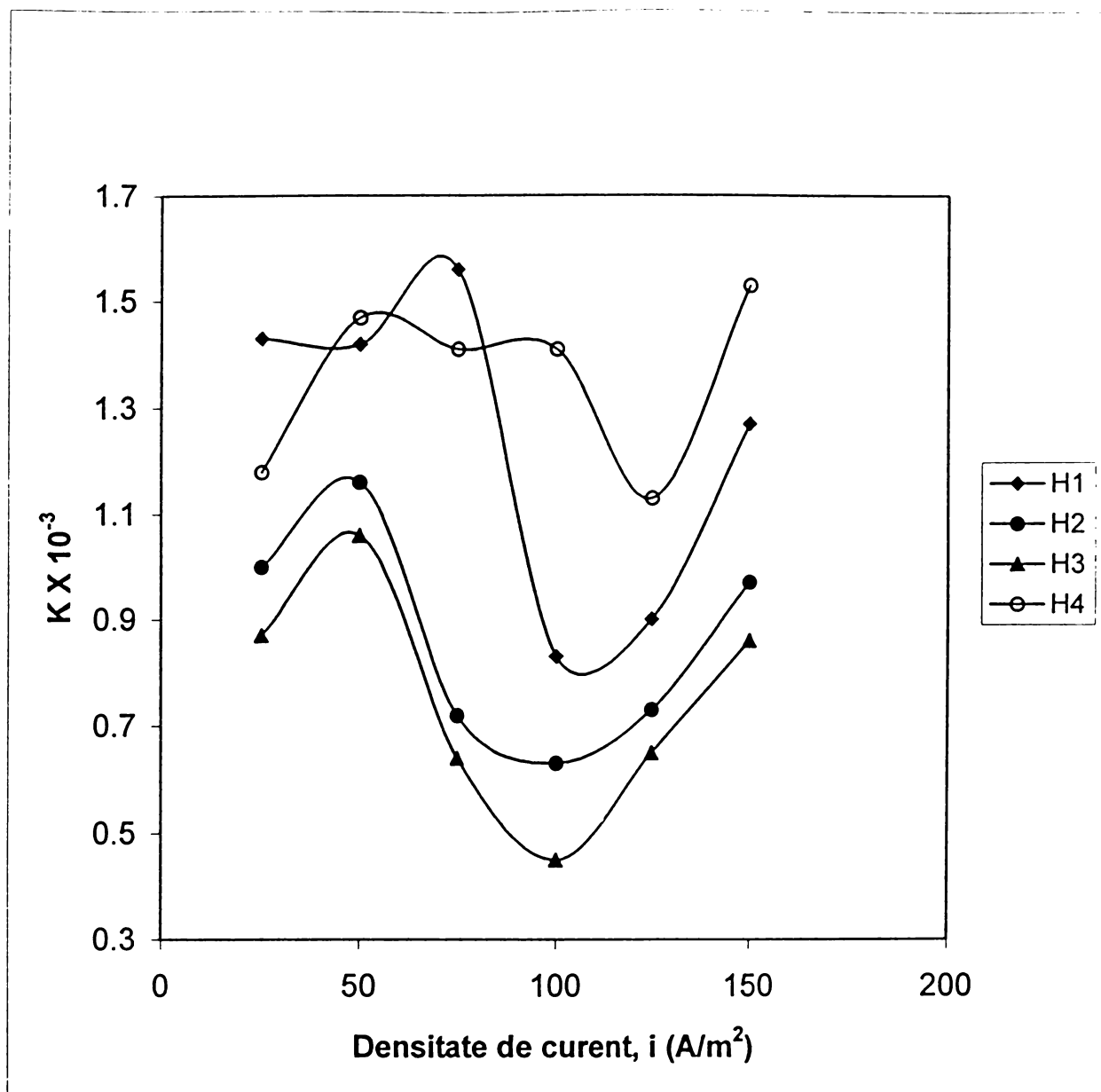


Figura 3.10. Variația parametrului K cu densitatea de curent pentru diferite înălțimi ale coloanei de lichid – proba supusă tratării în celula de electroflotație

Din analiza acestor dependențe (Figura 3.10) se constată că valoarea minimă pentru K se obține pentru o densitate anodică de $i_a = 100 A/m^2$, timpul $t = 10$ min. și o înălțime $H = 0,2$ m, respectiv un volum de probă de $1500 cm^3$, condiții care reprezintă alternativa optimă de separare din seria de experimentări efectuate.

S-a stabilit astfel un criteriu global cantitativ care ține seama de realizarea unei eficiențe convențional maxime la consum specific de energie minim și productivitate maximă. Acest criteriu suplinește într-o formă sintetică analiza unor dependențe de tip eficiență de separare funcție de consumul specific de energie ($Ef.(\%) = f(w_{sp})$) care ar genera variante de selecție mult prea complicate.

S-a realizat astfel o separare eficientă a zincului (II) precipitat ca hidroxid prin electroflotație și s-a verificat eficacitatea utilizării unui parametru global convențional pentru definirea condițiilor optime de separare.

4. CONCLUZII GENERALE

Orientarea tezei pentru studierea și aplicarea unor metode fizico-chimice neconvenționale de tratare - epurare a apelor reziduale, sub forma metodelor electrochimice, a fost stabilită ținând seama de următoarele aspecte:

- a) Modificările cantitative și calitative actuale referitoare la apele reziduale, legate evident de evoluția economico - socială a lumii contemporane se regăsesc în debitele mari de ape reziduale, creșterea complexității gradului de poluare, în special cu referire la poluanți refractari, atât la metodele clasice generale de tratare, cât mai ales la treapta biologică, utilizată adesea ca treaptă finală de epurare avansată;
- b) Disponibilitățile largi oferite de metodele electrochimice actuale, cu referire atât la poluanți anorganici cât și organici, acolo unde metodele convenționale au rezultate modeste sau întâmpină dificultăți în aplicare. Pe lângă eficiențele de epurare realizabile, de obicei mai mari decât la metode tradiționale de tip similar (oxidări, reduceri, separări), sau efectele pozitive acolo unde metodele clasice sunt ineficiente, metodele electrochimice permit uneori recuperarea și reciclarea avantajoasă a materialelor valoroase. În plus, cu referire specială la poluanții organici, adesea se satisface relativ ușor condiția de scădere a încărcării organice și de inducere a biodegradabilității și în aceste cazuri metodele electrochimice devin trepte utile de preepurare înaintea treptei biologice;
- c) Experiența colectivului timișorean, inițiată în jurul anului 1980 la Universitatea "Politehnica" la Facultatea de Chimie Industrială și filiala integrată a ICPEAR (actuala Sucursală a Institutului Național ECOIND) și continuată până în prezent, în domeniul studierii și aplicării metodelor electrochimice în tehnologia apei motivează logic preocuparea din cadrul tezei. Totodată, trebuie specificat că realizările în acest domeniu interdisciplinar de mare actualitate s-au amplificat și prin colaborarea în cadrul unui colectiv de membrii activi ai Societății Internaționale de Electrochimie - Secțiunea de Inginerie Electrochimică și Mediu, constituit la Timișoara, nucleul unui grup de cercetare în continuă evoluție. Corelarea preocupărilor cu specificul regiei AQUATIM Timișoara, posibilă de asemenea într-un context evolutiv și stimulat, oferă alternative noi de extindere a cercetărilor și în perspectivă apropiată de pilotare și verificare a variantelor optime privind metodele electrochimice studiate.
- d) Accesul la aparatura performantă de la Facultatea de Chimie-Biologie-Geografie a Universității de Vest, Laboratorul de Electrochimie, a constituit de asemenea o condiție deosebit de favorabilă pentru fundamentarea științifică a preocupărilor noastre de tip predominant tehnologic.

Obiectivul tezei a fost realizat în etape, regăsite și în structura sa. În cele ce urmează, ne propunem să redăm sub forma unor concluzii generale retrospectiv și pe scurt principalele componente, idei, rezultate și contribuții ale tezei, astfel:

1. În partea introductivă a tezei s-a realizat o evaluare sintetică a literaturii științifice din ultimii 30 de ani privind metodele electrochimice de tratare a apelor și soluțiilor reziduale, clasificarea și definirea principalelor tendințe, avantajele acestor metode cât și spectrul lor de aplicabilitate. S-au menționat două variante de clasificare, cea corespunzătoare **proceselor de transformare** sau degradare și respectiv **de separare**, cât și cea care clasifică procedeele electrochimice în **electroliză directă**, **electroliză**

- indirectă* ș.a. tipuri adiacente de procedee. În ultimul caz referirea se particularizează apoi pentru implicarea directă a speciilor poluante în procesele de electrod (electroliză directă) sau pentru interacțiunea poluanților cu specii active generate la electrozi și în volumul soluției ca urmare a electrolizei apei de tratat (electroliza indirectă). O atenție de detaliu s-a acordat proceselor și metodelor corespunzătoare de **electrocoagulare**, **electroflotație** și **electroflotocoagulare**, neignorându-se nici procesele de oxidare și reducere, cu o particularizare mai insistentă privitoare la extragerea, depunerea sau separarea ionilor metalelor grele ca metal reciclabil sau a hidroxid, de obicei coprecipitat sau reținut în/pe catod;
2. Capitolul 2 și 3 corespund contribuțiilor originale ale tezei și cuprind o succesiune de etape concordante unor lucrări comunicate, din care majoritatea au fost și publicate, la simpozioane științifice naționale și internaționale în volumele acestor manifestări și în reviste de specialitate (v. lista de lucrări anexată).
 3. În partea introductivă a Capitolului 2 s-a efectuat o prezentare generală a modului de lucru, cu referire atât la studiul proceselor de electrod cât și a unor aspecte cu dominantă fundamentală (modificarea datelor de polarizare în prezența poluanților, "patternul" electrozilor și implicarea poluanților în modificarea acestei "amprente" comportamentale, modele, date galvanostatice și potențostatice, etc.) cât și la studiul aplicabilității unor metode de epurare ca atare (electroflotocoagulare, electrocoagulare, generare de reducător, oxidare anodică directă și indirectă, depunere de metal). În această prezentare s-a ținut seama că detalii ale modului de lucru urmau să fie prezentate și în subcapitolele următoare, cu referiri la cazuri concrete particulare. S-au delimitat tehnicile electrochimice și analitice folosite.
 4. Subliniem că măsurătorile electrochimice cu caracter fundamental s-au efectuat la sistemul AUTOLAB PGStat al Universității de Vest, controlat de PC și cu un software menținut la zi (GPES - varianta 4.8), și au fost secondate de utilizarea unui potențostat analog, AMEL Model 549, folosit ca sursă în experimente de epurare ca atare, sau de utilizarea ansamblului de instrumente și celule existente la Sucursala ECOIND și Universitatea "Politehnica" - laboratorul de Tehnologia Apei, cât și de aparatura și tehnicile analitice de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria mediului.
 5. Preocupările din cadrul tezei se pot delimita generic sub forma:
 - A) Studiul proceselor globale de electrod privind metode electrochimice de tratare a apelor reziduale și
 - B) Contribuții privind aplicarea metodelor de epurare electrochimică a apelor reziduale, studiate pe ape model (simulate, soluții preparate controlat) și verificate pe ape reziduale reale.
 6. În cadrul primei părți s-a acordat atenție studiului proceselor de electrod corespunzătoare metodelor electrochimice de tratare a apelor reziduale cu generare de coagulant și reactiv redox, concomitent cu interacțiuni de precipitare - coagulare.
 7. Scopul principal a vizat un criteriu general de preestimare a dizolvării active a unor anozii solubili, în esență din aluminiu și fier (respectiv din oțel carbon) și a decurgerii proceselor catodice cu o preevaluare a unor tensiuni electrice de lucru aplicabile optimizate (la epurări).
 8. O atenție specială s-a acordat comportării specifice a electrodului de aluminiu, particularizat prin faptul că deși uzual un asemenea electrod este pasivat în anumite condiții poate să se supraactiveze atât anodic cât și

catodic, comportarea sa fiind surprinsă sub denumiri ca "dizolvare anormală", "efect de diferență negativ", "dizolvare suprafaradaică". S-au elaborat două modele pentru această comportare.

Aceste modele au ținut cont de curățirea suprafeței aluminiului activat și creșterea sa cu densitatea de curent impusă, autodizolvarea (cu degajare de hidrogen și efectul de Chunk), sugerându-se potențiale diferențiate de electrod (ca un al III-lea model posibil) și o echivalare a așa zisei "dizolvări chimice" la condiția curent anodic (I_a) egal cu curent catodic (I_c), $I_a = I_c$.

9. De asemenea s-a studiat în detaliu comportarea materialelor de electrod în prezența cromului hexavalent, reducerea sa directă și indirectă fiind de fapt un studiu de caz privind epurarea apelor reziduale cu conținut de crom (VI) prin metode electrochimice implicite (reducere pe fier) și explicite, cu generare de reducător (sau/și reducere catodică).
10. În acest context s-a studiat și comportarea unor electrozi micști (Fe pur și aliat, Al, Cu) la curent zero în prezența cromului hexavalent și s-a analizat printr-un model Wagner-Traud cu semnalarea efectului dominant dat de natura metalului electrodului, sau, la concentrații mai mari de Cr(VI) și de acesta.
11. S-au adus contribuții privind studiul proceselor globale de electrod pe electrozi polarizați de tip "solubil", utilizabili atât ca anodi cât și catodi, respectiv pe electrozi de tip "insolubil", care au fost grafit (două sorturi) și oțel inoxidabil, materiale utilizabile ca și catodi.
12. Datele de polarizare, corespunzătoare unor măsurători de voltametrie liniară și ciclică (linear sweep voltammetry și cyclic voltammetry) în variantele potențiostatic (predominant) și galvanostatic au fost completate cu date de tranziție, în special cu referire la polarizare alternată în condiții galvanostatice. Alternarea polarității este o tehnică care servește la depasivarea electrozilor (blocați prin produși de reacție sau precipitate) și activarea lor periodică. Din explorările făcute a rezultat suplimentar că se obține, de exemplu, din măsurători potențial E-timp, o informație rapidă asupra corelației electrod-soluție (apa reziduală de tratat), cu efecte de pasivare ireversibilă, activare sau depasivare lentă.
13. Considerațiile privind comportarea electrozilor și stoechiometria de reacție cu referire la interacțiunea Fe-Cr(VI) au fost completate printr-o analiză suplimentară în prezentările datelor experimentale care preced explorarea sistematică a condițiilor de epurare prin reducere cu Fe sau Fe^{2+} generat electrochimic și coprecipitarea Cr(III) redus ca și $Cr(OH)_3$ cu $Fe(OH)_3$. S-a analizat o stoechiometrie Cr/Fe de 1/3 aplicabilă predominant dar și alternative care corespund domeniului 1/1-1/3. În acest sens s-a speculat o variantă de randament de curent convențional cu evaluări de curent parțial. În mediu puternic acid este posibilă și dizolvarea supraactivă a fierului sau asocierea sa și cu reducerea H^+ (H_3O^+).
14. S-au analizat tendințele generale de tratare prin procedee electrochimice a soluțiilor reziduale cu conținut de crom și a apelor reziduale cu conținut de crom (VI). Dacă pentru prima categorie există preocupări de regenerarea cromului (VI) din soluții epuizate care conțin și crom (VI) și crom (III), pentru cea de-a doua categorie, metodele electrochimice oferă posibilități de reducere directă, catodică și de reducere indirectă cu reducător generat electrochimic (i.e. Fe(II) generat electrochimic).
15. Pentru reducerea directă a cromului (VI) s-a semnalat doar posibilitatea reducerii în condițiile unui control prin transport de masă (soluții diluate de Cr(VI), acide sau slab acide), la curent sau potențial controlat (galvanostatic,

uzual, potențiosstatic mai puțin uzual). Condițiile de reducere directă s-au definit prin măsurători voltametrice, detaliate în mod deosebit cu referire la procesele catodice care au decurs pe două tipuri de electrozi de grafit. În acest caz s-au stabilit și discutat: domeniul de potențial pentru reducerea directă, cu peakul corespunzător pentru reducerea Cr(VI) la Cr(III); influența concentrației, viteza de scanare, pH-ului și tipul de Cr(VI), adică dicromat sau acid cronic, cu prezența acidului sulfuric, sulfatului de sodiu sau/și clorurii de sodiu; prin voltametrie ciclică s-a stabilit manifestarea unei reversibilități slabe manifestate la trecerea de la etapa de reducere (ramura forward a voltamogramei) la cea de reoxidare (ramura backward a voltamogramei) pentru conducerea procesului pe electrod de grafit de tip A. Pe electrod de grafit de tip B (grafit tratat provenit de la tehnologia de tip chlor-alkali), grafit tehnologic, s-au delimitat curenți limită. Aceștia au crescut proporțional cu concentrația și vitezele de scanare. Pe de altă parte în domeniul curentului limită s-a resimțit manifestarea unor trepte corespunzătoare unei posibile suprapunerii de procese de suprafață chimice, asociate cu reducerea electrochimică ca atare, interacțiunea speciilor cu crom, îndeosebi Cr(VI) cu materiale compozite ale electrodului tratat în scop tehnologic.

16. În cadrul experimentelor de epurare privind ape reziduale model cu conținut de crom pe cale electrochimică s-a studiat:
- a) Reducerea cromului (VI) cu pulbere de fier, ca proces electrochimic de tip "coroziune", la care s-au cuplat reducerea directă plus cea indirectă, corespunzător unei reduceri complete. Reducerea s-a asociat apoi cu neutralizarea, coprecipitarea hidroxizilor de Cr(III) și Fe(III) și separarea lor prin decantare;
 - b) Reducerea cromului (VI) în celulă de electrocoagulare (celula tip A, cu electrozi orizontali și fund înclinat) cu anod de fier (oțel carbon). Corectarea de pH s-a produs de la sine ca rezultat al procesului catodic, formării hidroxaquocomplecșilor nestoechiometrici coprecipitați și scoaterii lor din sistem prin electroflotație, secondată de o decantare sau o finisare. S-au obținut eficiențe de epurare (reducere și separare) de peste 99%, cromul (VI) rezidual ajungând sub limita de detecție prin metoda cu difenilcarbamidă. Stoechiometria globală a procesului de reducere, Cr(VI) cu Fe(II), a corespuns practic unui raport Cr/Fe de 1/1. pH-ul soluției tratate a intrat în domeniul 7-8 prin simpla electroliză. Pentru concentrații de crom (VI) situate în domeniul 50-200 mg Cr(VI)/L la densități de curent anodice de 50-200 A/m² (rapoartele S_A/S_C, arii geometrice anod/catod au fost de circa 1/1 și 1,1-1,2). Pentru eficiențele maxime de reducere a cromului hexavalent consumurile specifice de energie au revenit la 0,3-1 kWh/m³, dependent de concentrația inițială a Cr(VI) și densitatea de curent.
 - c) Reducerea cromului (VI) în celulă cu electrozi verticali, sistem monopolar, celulă tip B, s-a realizat cu folosirea unui pachet de anodi și catodi din fier (oțel carbon). Un asemenea tip de celulă a permis utilizarea unor densități de curent relativ mici și implicit tensiuni pe celulă mici și consumuri specifice de energie mai mici decât în celulele de tip A pentru durate de proces comparabile. S-au realizat de asemenea eficiențe de reducere a cromului hexavalent de peste 99% (până la concentrații reziduale sub limita de detecție). Pentru concentrații de crom (VI) de 50-200 mg/L pH-uri inițiale de 3-7, densități de curent de 10-100 A/m², consumurile specifice de energie au fost de 0,2-1 kWh/m³. Singurul inconvenient al acestei variante de tratare electrochimică a provenit din dificultatea

separării, când considerente spațiale au cauzat decantare parțială și flotație parțială. S-a impus decantarea separată și o filtrare de finisare.

- d) S-a testat de asemenea și o alternativă combinată, în trepte, treapta I de scurtă durată în celulă de tip B, cu electrozi de fier, de electrocoagulare, trecerea într-o a doua celulă, de tip A, de electroflotocoagulare cu anod solubil de fier, sau într-o altă asociere, celulă de tip A, de electroflotație, cu anod de grafit, ca cea de a II-a treaptă a procesului global. S-a realizat astfel un proces global eficient în condiții favorizante pentru o separare mai rapidă.
 - e) Utilizarea celulelor echipate cu anod de fier și procedului de electrocoagulare-electroflotație s-a verificat cu succes și pe ape reziduale de spălare cu conținut de crom provenite de la acoperiri galvanice.
 - f) În acest fel toate variantele testate pentru reducerea cromului (VI) și separarea sa au fost experimentate pe soluții model și câteva verificate ca alternative viabile pe soluții reale. În primul caz s-au stabilit domenii ale variantelor de lucru ca cele privind concentrațiile, pH-ul inițial, densitățile de curent, prezența activatorului Cl^- , tipul celei, succesiunea avantajoasă a unor trepte, consecințe privind etapa de separare a precipitatelor amestec. S-a sugerat o posibilă valorificare a precipitatelor ca și coagulanți, materie primă pentru pigmenți anorganici sau reintroducerea în tehnologia primară ca adaus la mineralul de cromit de fier pentru obținerea combinațiilor cromului.
17. Experimentările de epurare electrochimică a apelor reziduale model cu conținut de coloranți direcți sau reactivi, în prezență și în absență de tensioactivi (agenți de condiționare sau spălare), care au simulat ape reziduale de spălare de la vopsitorii, s-au condus cu succes în celule de electroflotocoagulare de tip A și în celule de electroflotocoagulare de tip A în trepte succesive și asociere cu celule de electrocoagulare de tip B. S-a experimentat predominant utilizarea anodului de aluminiu în asociere cu catod de oțel inoxidabil, dar și variante de tip Al-Al și Fe-Fe.

Eficiențele de epurare au fost diferențiate în funcție de colorant. S-au făcut evaluări după CCOCr și gradul de decolorare, respectiv o serie de evaluări rapide numai după gradul de decolorare. În general s-a obținut o bună separare a colorantului, pe/cu coagulant și precipitat generat electrochimic (colorantul a fost reținut prin adsorbție sau bridging-punți), corespunzător unor decolorări avansate și a unor eficiențe medii de epurare raportate la CCOCr de 45-60% și chiar mai mult pentru consumuri specifice de energie de 1-3 kWh/m³ (pentru 100 și 200 A/m²), dependent și de tipul de colorant, de surfactantul prezent și de tipul de celulă.

Rezultate bune s-au obținut și pentru realizarea procesului global în două trepte electrochimice, când eficiențe mari s-au realizat la consumuri de energie sensibil mai scăzute. S-au experimentat succesiunile: tratare în celulă tip B, anodi de aluminiu, urmată de tratarea în celulă de tip A, cu anodi de aluminiu sau grafit.

Din seria de experimente bazate exclusiv pe urmărirea decolorării se pot menționa situații corespunzătoare unei decolorări practic complete de 97-98%, la consumuri de energie sub 1 kWh/m³ cât și cazuri de decolorare mai dificilă (de exemplu eficiențe de circa 50-65% pentru 1,2-2,2 kWh/m³ pentru colorantul Orange Reactiv MG). A rezultat fără echivoc că electrocoagularea și electroflotocoagularea sunt metode foarte adecvate pentru tratarea și epurarea electrochimică a apelor reziduale cu conținut de coloranți.

18. Într-o etapă de evaluare comparativă a separării prin electroflotocoagulare sau electrocoagulare a unor categorii de poluanți organici s-au evaluat date cantitative (eficiențe de epurare) în corelație cu tăria interacțiunilor hidrofile (de exemplu interacțiunea fenol-apă și colorant-apă), caractere superficial active și de adsorbție pe precipitatul-coagulant generat electrochimic, stabilitatea sistemului substanță adsorbită-solvent (desorbție rapidă în cazul fenolului), alte tipuri de destabilizări (complexare, schimb ionic – destabilizare în funcție de pH – cazul ligninei) sau simplă destabilizare a unor sisteme de tip coloizi micelari (soluții de colorant) sau de tip coloizi hidrofobi (sistemul amidon-apă).
19. Rezultatele obținute la aplicarea metodei electrochimice pentru apele reziduale simulate cu conținut de coloranți și agent de spălare (tensioactiv) au fost încurajatoare pentru experimentarea tratării unor ape reziduale din industria textilă, ca ape de spălare cu compoziție organică mixtă definită doar global (indicator CCOCr, CCOMn). Tratarea electrochimică, de tip electrocoagulare-electroflotație s-a experimentat cu succes în variantele: a) coagulare cu reactivi succedată de tratare electrochimică; b) tratare electrochimică directă. Totuși, eficiențele de epurare satisfăcătoare de 50-80% raportat la CCOCr s-au obținut în unele situații numai la consumuri de energie relativ mari de 1-5 kWh/m³, ceea ce a indicat un anumit grad de dificultate în separare, dictat și de prezența agenților de condiționare, cât și de încărcarea organică mare. Condiția de decolorare s-a satisfăcut însă rapid.
20. Rezultatele pozitive obținute la aplicarea electroflotației asociată cu adăugarea de coagulant și anod insolubil și a electrocoagulării-electroflotației cu anod solubil, în celulă de tip A, pentru ape de spălare de pe platforma chimică Azur (cu conținut de rășini, uleiuri și pigmenți) au corespuns unor eficiențe de epurare ridicate (50-90%) și unui proces global flexibil și ușor de condus, la consumuri specifice de energie acceptabile (0,2-1 kWh/m³).
21. Tratarea electrochimică a unor ape reziduale simulate cu conținut de sulfocianură (introdusă ca și KSCN) s-a realizat în celulă cu anodi stabili de PbO₂/Ti (pachet de electrozi, sistem monopolar) și catodi de oțel. Degradarea sulfocianurilor s-a realizat prin oxidare anodică directă și indirect (în soluție a fost prezent și anionul Cl⁻) cu oxidant generat electrochimic. Pentru concentrații inițiale de 200-1200 mg/L s-au obținut eficiențe de epurare, echivalente ca SCN⁻ degradată, de 57,5-63,6%, corespunzător unui consum specific de energie relativ ridicat (de exemplu de 20 kWh/kg SCN⁻ degradată sau de circa 4 kWh/m³, evident dependent și de concentrația inițială).
22. Tratarea electrochimică a unor ape reziduale cu conținut de CuSO₄ (simulând ape reziduale acide de la cuprarea acidă) s-au condus în celulă cu catod vibrat în variantele: a) catod de oțel inoxidabil, placă plană verticală sau sită dispusă vertical, catodul fiind vibrat pe direcția lungimii sale (vertical) și b) catod pat vertical din granule de grafit, dispuse într-o incintă plasă-sită de fibre de PVC și colector de oțel inoxidabil; catodul pat a fost de asemenea vibrat vertical. S-au obținut grade de separare (eliminare) a cuprului de peste 95%, la un consum specific de energie de 4-7 kWh/kg Cu, dependent de concentrația inițială și amplitudinea de vibrație, la randamente de curent finale medii de 50-60%. Folosirea catodului pat poate oferi alternativa obținerii unor concentrate prin striping anodic.
23. S-au experimentat și condițiile privind separarea zincului din ape reziduale model cu conținut de ZnSO₄, sub formă de hidroxid de zinc prin precipitare

preliminară ca hidroxid și separare prin electroflotație. Pentru concentrație inițială de Zn^{2+} de 100 mg/L și densități de curent de 25-150 A/m³ s-a variat înălțimea coloanei de lichid cu suspensie și "soluție" coloidală de hidroxid de zinc – proba supusă tratării prin electroflotație și separării hidroxidului. S-au obținut o multitudine de rezultate, corespunzător unor separări cu eficiențe de peste 95%, asociate cu valorile corespunzătoare ale variabilelor de lucru (I, Q, U) și consumurile specifice de energie. Pentru definirea condițiilor optime s-a dat expresia unui parametru K criterial care a ținut cont de variabilele de lucru, o eficiență mare selectată, convențional, de 96%, productivitate și consum specific de energie. Prin utilizarea unei dependențe K – densitate de curent s-a circumscris grafic condiția optimă care corespunde unui K minim.

S-a realizat totodată o separare eficientă a hidroxidului de zinc prin electroflotație și s-a verificat utilitatea parametrului criterial K.

24. Ca o concluzie generală finală, **teza de doctorat elaborată susține**, atât din punct de vedere al studierii unor aspecte fundamentale, cât și printr-o serie de experimente de epurare, aplicate la tipuri variate de ape reziduale și poluanți model (câteva verificări aplicative s-au obținut și pe ape reale), **disponibilitățile flexibile ale metodelor electrochimice de tratare eficientă și epurare a apelor reziduale**. În acest fel se certifică prin contribuții proprii că variantele de metode fizico-chimice neconvenționale de tip electrochimic se înscriu ca una din cele mai promițătoare direcții din domeniul tehnologiei tratării apelor reziduale. Epurarea electrochimică se poate constitui într-un context bine selectat ca o treaptă de preepurare, care precede epurarea biologică finală, iar uneori chiar ca o treaptă finală de epurare avansată.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Burtică, I. Vlaicu, A. Negrea, R. Pode, V. Pode, D. Micu, "Tehnologii de tratare a efluenților reziduali", Editura POLITEHNICA, 2000.
2. I. Vlaicu, "Ecologie aplicată", Editura MIRTON, 1998.
3. J.W. Patterson, Wastewater Treatment Technology, Ann. Arbor, 1975.
4. D.J. De Renzo, "Unit Operations for Treatment of Hazardous Industrial Wastes", Noyes Data Co., N.J., 421-435, 1978.
5. K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, G.M. Swain, J. Appl. Electrochem., 24 (1994) 1077-1091.
6. K. Rajeshwar, J. Ibanez, "Environmental Electrochemistry", Academic Press, San Diego, 1997.
7. G. Kreysa în "Process Technologies for Water Treatment", Ed. S. Stucki, Plenum Publ. Co., 65-85, N.Y., 1988.
8. K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, Electrochim. Acta, 45 (2000) 2575.
9. D. Pletcher, F.C. Walsh, "Industrial Electrochemistry", Chapman and Hall, London, 1990.
10. D.J. Pickett, "Electrochemical Reactor Design", Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 1979.
11. K. Scott, "Electrochemical Processes for Clean Technology", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
12. C.A. Sequeira, "Studies in Environmental Science 59 – Environmental Oriented Electrochemistry", Elsevier, Amsterdam-London-N.Y.-Tokyo, 1994.
13. A.T. Kuhn, în "Modern Aspects of Electrochemistry", J. O'M. Bockris, B.E. Conway, Eds., Plenum Press, N.Y., 273-334, 1972.
14. A.T. Kuhn, în "Electrochemistry of Cleaner Environments", Plenum Press, N.Y., 99-130, 1972.
15. A.T. Kuhn, în "Electrochemistry – The Past Thirty and the Next Thirty Years", Plenum Publ. Co., N.Y., 355-371, 1974.
16. A.T. Kuhn, în "Electrochemistry – The Past Thirty and the Next Thirty Years", Plenum Publ. Co., N.Y., 355-371, 1974.
17. T.A. Kharlamova, L.T. Gorohova, Khim. Tekh. Vody, 4 (1982) 157.
18. A.P. Tomilov, J.M. Osadchenko, N.S. Fucks, Khim. Promyshl., 4 (1972) 27.
19. E.G. Revenko, A.A. Manakov, Elektron. Obrabot. Mat., 1 (1976) 55.
20. A.A. Mamakov, A.I. Kushir, R.V. Drondina, L.P. Ignatova, Elektron. Obrabot. Mat., 4 (1977) 67.
21. T.A. Harlamova, G.A. Teodoradze, Khim. Promyshl., 2 (1981) 21.
22. E.N. Sloma, Yu.B. Shafinov, Khim. Promyshl., 12 (1981) 731.
23. V.A. Chanturiya, G.N. Nazarova, "Elektrokhimicheskaya Tekhnologiya v Obogatitel'no Ghidrometallurghicheshih Protsessah", Nauka, M., 7-11, 100-150, 1977.
24. S.M. Shiffrin, ș.a., Zhur. Prikl. Khim., 52 (1979) 1648.
25. S.S. Svetashova, ș.a., Zhur. Prikl. Khim., 49 (1976) 2244.
26. P.N. Endyushkin, ș.a., Zhur. Prikl. Khim., 52 (1979) 547.
27. R.S. Safin, ș.ă., Elektron. Obrabot. Mat., 3 (1981) 48.
28. R. Audinos, Inform. Chemie, 1982 (1978) 201.
29. R.P. Quellte, J.A. King, P.N. Cherenisinoff, "Electrotechnology and Separation Methods", vol. 1, Ann. Arbor Sc., M., 1978.
30. P.C. Poon, Th.G. Brueneker, J. Wat. Pollut. Control Fed., 47 (1975) 66.
31. R. Lewandowski, Tribune du CEBEDEAU, 407 (1977) 351.

32. I. Popescu, Publicație CAN, ICPGA, 1975.
33. L.A. Kuls'kii, P.P. Stokach, V.A. Slipchenko, E.I. Saigak, "Ochistka Vody Elektrocoagulyatsya", Budivelnik, Kiev, 1978.
34. M.A. Shevchenko, ș.a., "Ochistka pityevyk I Stochnyh Vod ot Yadokhinnikatov", Budivelnik, Kiev, 1975.
35. A.A. Proskuryakov, L.I. Shmidt, "Ochistka Stochnyh Vod Khimicheskoi Promyshlennosti", Khimia, L., 1977.
36. L.A. Kuls'kii, "teoreticheskie Osnovy I Tekhnologhiya Konditsionirovanja Vody", Naukova Dumka, Kiev, 1980.
37. Asahi Chemical Co., "Ion Exchange Membrane and its Applications", publication note, 1980.
38. C. Traini, în "Proceeding of Oronzio De Nora Symposium", p. 53, 15-18 May, Venice, 1979.
39. V. Coheci, C. Radovan, V. Cernea, " Probleme Actuale ale Protecției, Tratării și Epurării Apelor în R.S.R.", vol. III, Timișoara, 4-6 octombrie, 1984.
40. M.Ya. Fioshin, "Uspehi voblasti elektrosinteya neorganicheskikh soedinenii", Khimia, M., 1974.
41. R. Lumbroso, L'eau et l'industrie, 55 (1981) 67.
42. P.M. Robertson, R. Schleder, G. Theis, N. Ibl, Chem. Ind., (1978) 459.
43. A. Gaunod, D. Hutin, F. Coeuret, Electrochim. Acta, 22 (1977) 93.
44. G. Kreysa, Chem. Ing. Tech., 50 (1978) 332.
45. G. Hutin, A. Storck, F. Coeuret, Inf. Chemie, 189 (1979) 227.
46. E. Grohs, H. Reiche, G. Reynvann, Dechema – Monograph, Band 86/II, Nr. 1775-1801, 771-789, 1979.
47. G. Kreysa, Metalloberfläche, 34 (1980) 12.
48. Carbone – Enviro – Cell, publication note, 1982.
49. M. Germani, Inquinamento, 6 (1981) 89.
50. N. Nojiri, N. Tanako, K. Sato, Y. Sakai, J. Wat. Pollut. Control. Fed., 52 (1980), 1898.
51. V.V. Grebenyuk, A.A. Mazo, "Obessolivanie Vody ionitami", Khimiya, 1980.
52. V. Coheci, C. Radovan, "Proceedings of the Second National Symposium of Applied Electrochemistry", vol II, 575-589, 4-5 octombrie, Timișoara, 1985.
53. L. Burtseva, I. Myasnikov, V. Petanina, Inf. Byull. vod. hozyaistva, 1 (1980) 48.
54. L.B. Fainshtein, A.A. Mamakov, Elektron. Obrabot. Mat. 1 (1970) 50.
55. Y.I. Karpinskyi, Elektron. Obrabot. Mat. 4 (1980) 64.
56. A.I. Sergheev, G.A. Tasturova, S.V. Gelavina, F.T. Buts, V.N. Kantsap, Elektron. Obrabot. Mat., 6 (1977) 66.
57. B.V. Drondina, V.E. Syrbu, V.A. Tatveevich, A.N. Romanov, Elektron. Obrabot. Mat., 3 (1980) 71.
58. C. Berset, Tribune du CEBEDEAU, 424 (1979) 79.
59. E. Dobolyi, Wat. Res., 12 (1978) 1113.
60. V. Dimitriev, V. Semenov, Vodospabjenya I sanitarnaya tekhnika, 8 (1978) 4.
61. Yu.S. Gorodetskii, N.V. Drondina, Elektron. Obrabot. Mat., 2 (1972) 63.
62. S.P. Novikova, T.L. Shkerbatova, E. Ya. Sokol, Khim. Tech. Vody, 4 (1982) 352.
63. C. Camilleri, Tribune du CEBEDEAU, 405-406 (1977) 302.
64. L.B. Feinshtein, A.A. Mamakov, Elektron. Obrabot. Mat., 3 (1970) 52.
65. A. Mamakov, Elektron. Obrabot. Mat., 5 (1974) 4.
66. B.M. Matov, B.P. Lazarenko, Elektron. Obrabot. Mat., 3 (1969) 44.
67. B.M. Matov, Elektron. Obrabot. Mat., 5 (1973) 71.

68. V.A. Glembotskii, A.A. Mamakov, V.N. Sorokina, *Elektron. Obrabot. Mat.*, 5 (1973) 6.
69. V.G. Revenko, A.A. Mamakov, *Elektron. Obrabot. Mat.*, 1 (1976) 55.
70. V.G. Seivanov, V.F. Mal'ko, *Elektron. Obrabot. Mat.*, 3 (1973) 35.
71. A.L. Sergeev, *Elektron. Obrabot. Mat.*, 6 (1983) 50.
72. A.A. Mamakov, *Elektron. Obrabot. Mat.*, 5 (1977) 41.
73. V. Cocheci, C. Radovan, A. Bugarski, L. Andres, *Rev. Chimie*, 40 (1989) 446
74. S.V. Yakovlev, I.G. Krasnoborod'ko, V.M. Rogov, "Tekhnologhiya elektrokmičeskoj ochiski vody", Stroizdat, Leningrad, 1987.
75. S. Rubac, I.F. Saur, *Filtration and Separation*, october (1997) 877.
76. C. Berset, H. Jaskiewicz, C.T.M. Sung, F. Sandret, *Tribune du Cebedeau*, 424 (1979) 79.
77. C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, M. Adam-Stoia, in "Proceedings of the Symposium on Energy and Electrochemical Processing for a Cleaner Environment", (Waton, C.W., Rudd, E.J., Eds) vols. 27-28, ECS, Pennington, N.J., 1998, p. 427.
78. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, M. Adam – Stoia, *Ann. West Univ. Timișoara, Ser. Chem.*, 6 (1997) 259.
79. G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, L. Pitulice, *Electrochim. Acta.*, 46 (2000) 297.
80. F. Goodridge, C.J. Vance, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 1237.
81. F. Coeuret, *J. Appl. Electrochem.*, 10 (1980) 687.
82. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, I. Costin, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)*, 1997, vol.42 (56), p.21-26.
83. R. Alkire, R. Gould, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 1842.
84. R. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1220.
85. M. Pauling, D. Hutin, F. Coeuret, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 180.
86. J.A. Trainham, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1528.
87. J.A. Trainham, J. Newman, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1977) 287.
88. R.P. Tison, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1981) 319.
89. J. Newman, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 903.
90. F. Goodridge, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 929.
91. F. Goodridge, C.J.H. King, A.R. Wright, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 1087.
92. J.A. Trainham, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1987) 58.
93. A. Gaund, F. Coeuret, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1197.
94. A. Storck, P.M. Robertson, N. Ibl, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 373.
95. F. Goodridge, C.J.H. King, A.R. Wright, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 347.
96. F. Goodridge, C.J. Vanes, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 1073.
97. G. Kreysa, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1351.
98. P.M. Robertson, N. Ibl, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1977) 309.
99. R.E.W. Janson, G.A. Ashworth, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1977) 309.
100. G. Kreysa, G. Reynvaan, *J. Appl. Electrochem.*, 12 (1982) 241.
101. R.E.W. Janson, R.J. Marshall, J.E. Rizzo, *J. Appl. Electrochem.*, 8 (1978) 28.
102. R.E.W. Janson, R.J. Marshall, *J. Appl. Electrochem.*, 8 (1978) 287.
103. R.E.W. Janson, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1345.
104. U.S. Pat., 1535551, 1975.
105. G. Carrenõ, E. Sosa, I. González, C. Ponce-de-León, N. Battina, M.T. Oropeza, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2633.
106. R.C. Widner, M.F.B. Sousa, R. Bertazzoli, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1997) 201.
107. G. Kreysa, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1351.

108. J.A. Trainham, J. Newman, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1977) 287.
109. A. Gaunand, D. Hutin, F. Coeuret, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 93.
110. R.D. Armstrong, M. Todd, J. W. Atkinson, K. Scott, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 379.
111. J. St-Pierre, N. Massé, É. Fréchette, M. Bergeron, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 369.
112. F.S. Holand, *Chem. Ind.*, July (1978) 463.
113. M.R.V. Lanza, R. Bertazzoli, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 61.
114. J.D. Genders, D. Hartsough, D.T.Hobbs, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 1.
115. K.N. Njau, W.-J. Van der Knapp, L.J.J.Janssen, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 343.
116. E.O. Cobo, J. B. Bessone, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 713.
117. M. Germani, *Inquinamento*, 6 (1981) 89.
118. K. Scott, *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1998) 659.
119. K. Scott, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 245.
120. K. Scott, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 235.
121. K. Scott, *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 837.
122. K. Scott, *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 859.
123. G.H. Sedahmed, L.W. Shemilt, *Letters in Heat and Mass Transfer*, vol. 3, p. 499-512, 1976.
124. L.W. Shemilt, G.H. Sedahmed, *J. Appl. Electrochem.*, 6 (1976) 471.
125. G.H. Sedahmed, L.W. Shemilt, *Letters in Heat and Mass Transfer*, vol. 8, p. 515-523, 1981.
126. G.H. Sedahmed, L.W. Shemilt, *J. Appl. Electrochem.*, 11 (1981) 537.
127. G.H. Sedahmed, L.W. Shemilt, *Chem. Eng. Sci.*, 37 (1982) 159.
128. G.H. Sedahmed, L.W. Shemilt, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 123.
129. D.R. Gabe, F.C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.*, 12 (1983) 3.
130. J.E. Entwistle, *Effluent Wat. Treat. J.*, March (1976) 123.
131. D.C. Walsh, N.A. Gardner, D.R. Gabe, *J. Appl. Electrochem.*, 12 (1982) 299.
132. I. Vlaicu, C. Radovan, G.A. Ciorba, V. Rus, Symposium Interdisciplinary Regional Research (Hungary, Romania, Yugoslavia), Novisad, 24-25 September 1998, Proceedings, Part I, Stylos-Novisad, 1999, 315-318 (Voltammetric Characteristics for the System Fe(0) Fe(II) Fe(III) and Cr(VI), Cr(III)).
133. G. Bourceanu, V. Melnig, J. Vatmanu, R. Vasiliu, *Electrochim. Acta*, 43 (9), 1998, 1031.
134. K. Scott, A.O. Ibanez, *Electrochim. Acta*, 38 (6), 1993, 847.
135. S.A. Martinez, C. Barrera, *Water Sci Techn.*, 42 (5-6), 2000, 55.
136. M.A. Alatorre, S. Gutiérrez, U. Páramo, *J. Appl. Electrochem.*, 28, 1998, 551.
137. N. Kongscicharoen, C. Polprasert, *Wat. Sci. Techn.*, 34 (9), 1996, 109.
138. N. Kongsnicharoen, C. Polpnasert, *Wat. Sci. Techn.*, 31 (9) 1995, 109.
139. M.Nicola, M. Zahiu, *Rev. Chim.*, 48 (9), 1997, 814.
140. S. Cady, Andco Environmental Processes, Inc., lecture for The 8th International Forum on Electrolysis in Chemical Industry, Lake Buena Vista, Florida, 1994
141. M. Abda, Z. Gavra, Y. Oren, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 1991, 734.
142. D. Golub, Y. Oren, *J. Appl. Electrochem.*, 19, 1989, 311.
143. I.G. Agarwal, A.M. Rochon, H.D. Geser, A.B. Sparling, *Water Res.*, 18 (2), 1984, 227.

144. Ch. Wei, S. German, S. Badak, K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (4), 1993, L60.
145. R. Senthuechelvan, Y. Wang, S. Basak, K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1), 1996, 44.
146. V.M. Rogov, T.L. Svetashova, V.L. Filipchuk, *Khim. Tekh. Vody*, 7 (1), 1985, 43.
147. V.V. Veshimina, V.D. Tehebukova, O.R. Topilina, *Stroit. Mat. URSS*, 8, 1978, 92.
148. T.T. Taylor, *Chem. Eng. Progr.*, 79, 1982, 70.
149. J.D. Genders, N.L. Weinberg (Eds.), "Electrochemistry for a Cleaner Environment", The Electrosynthesis Co., East Amherst, New York, 1992.
150. M. Abda, Y. Oren, *Wat. Res.*, 27 (1993) 1535.
151. D. Pletcher, N.L. Weinberg, *Chem. Eng.*, Nov. (1992) 132.
152. K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 1067.
153. D. Pletcher, F.C. Walsh, in "Electrochemistry for a Cleaner Environment", J.D. Genders, N.L. Weinberg (Eds.), The Electrosynthesis Co., East Amherst, New York, 1992.
154. C.C. Travis, C.B. Doty, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 2302.
155. M.J. Molina, F.S. Rowland, *Nature (London)*, 249 (1974) 810.
156. C.C. Travis, S.T. Hester, *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 814.
157. J. Ibanez. A. Alatore, N. Batina, *Proceedings Volume 97 – 28*, p. 61 – 71, Eds. C.W. Walton, E. J. Rudd, The Electrochemical Society, Inc, P.; N.J. 1998.
158. S. Takacs, A. Tatar, *Environ. Res.*, 42 (1987) 312.
159. S.A. Katz, H. Salem, *J. Appl. Toxicol.*, 13 (1993) 217.
160. B.C. Challis, *Nature (London)*, 244 (1973) 466.
161. B. Hilenman, *Chem. Eng. News*, Aug. (1988) 26.
162. E. Marshall, *Science*, 247 (1990) 276.
163. U. Ogutveren, E. Toru, S. Koparal, Z. Poyraz, 44th Meeting of ISE, Berlin, Germany, 5-10 Sept., 1993.
164. N.L. Weinberg, in "Electrochemistry for a Cleaner Environment", J.D. Genders, N.L. Weinberg (Eds.), The Electrosynthesis Co., East Amherst, New York, 1992.
165. F. Hine, M. Yasuda, T. Idu, Y. Ogata, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 1389.
166. P.M. Bersier, in *Proceedings of the Sixth International Forum on Electrolysis, "Environmental Technology"*, Electrosynthesis Co., East Amherst, New York, 1992.
167. D.W. Kirk, H. Sharifan, F.R. Foulkers, *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 285.
168. A. Kuhn, R. Clarke, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 26 (1976) 407.
169. K. Scott, A.O. Ibhaddon, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 847.
170. Ch. Comninellis, E. Platner, *Chimia*, 42 (1988) 250.
171. Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 703.
172. Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 108.
173. S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, W. Suter, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 99.
174. C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, Ch. Comninellis, *Wat. Res.*, 28 (1994) 887.
175. H. Sharifian, D.W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 921.
176. K.F. Kawagoe, D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 3404.
177. M. Gatrell, D.W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1534.
178. A.B. Boscolletto, F. Gottardi, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 1052.

179. Ch. Comninellis, în " Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties", W.W. Eckenfelder, A.R. Bowers, J.A. Roth, Eds., vol. 3, 190, Technomic Publ., Lancaster-Basel, 1993.
180. D.W. Kirk, H. Sharifian, F.R. Foulkes, J. Appl. Electrochem., 15 (1985) 288.
181. P.J. van Duin, J. van Erkel, US Pat., 4, 443, 309 (1984).
182. F. Beck, H. Schulz, B. Wermeckes, Chem. Eng. Technol., 13 (1990) 371.
183. L. Kaba, G.D. Hitchens, J. o'Bockris, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 1341.
184. A. Kowal, J. Kowal, J. Haber, "Int. Conf. Mod. Electrochem. Ind. Prot. Of Environ.", Krakow, Poland, 1993.
185. I. Vlaicu, C. Radovan, A. Chiriac, Proceedings of the IV th International Symposium .REGIONAL MULTIDISCIPLINARY REASEARCH, Romania-lugoslavia-Ungaria, 16-18 Noiembrie 2000, Timisoara, Romania, CD Rom, publicat integral, Editor ANSTI, Asociatia pentru Cercetare Multidisciplinara din Zona de Vest a Romaniei.
186. P. Tissot, M. Fragniere, J. Appl. Electrochem., 24 (1994) 509.
187. A. Samsonowicz, L. Lorens, Gaz, Woda Techn. Sanit., 51 (1977) 286.
188. N. Weinberg, "The Destruction of Organic Pollutants", 6th Int. Forum Electrolysis Chem. Ind., The Electrosynthesis Co., Fort Lauderdale, FL, 1992.
189. H.J. Byker, U.S. Pat., 4, 659, 443 (1987).
190. D.Schmal, P.J. van Duin, A.M. C.P. de Jong, Dechema Monogr., 124 (1991) 241.
191. A. Watanabe, H. Takahashi, Y. Horimoto, Denki Kagaku, 53 (1985) 207.
192. D.T. Hobs, in "Electrochemistry for a Cleaner Environment", D. Genders, L. Weiberg, Eds., Ch. 12, Electrosynthesis Co., East Amherst, N.Y., 1992.
193. D.T. Hobbs, 8th Int. Forum Electrolysis Chem. Ind.", The Electrosynthesis Co., Lake Buena Vista, FL, 1984.
194. A.B. Mindler, S.B. Tuwiner, U.S. Pat., 3, 542, 657 (1970).
195. D. Pletcher, I. Whyte, F.C. Walsh, J.P. Millington, J. Appl. Electrochem., 21 (1991) 659.
196. D. Pletcher, I. Whyte, F.C. Walsh, J.P. Millington, J. Appl. Electrochem., 23 (1993) 82.
197. V. Tricoli, N. Vatistas, P.F. Marconi, J. Appl. Electrochem., 23 (1993) 390.
198. M. Abda, Y. Oren, A. Soffer, Electrochim. Acta, 32 (1987) 1113.
199. B.G. Ateya, A.A. Ateya, M.E. El-Shake, J. Appl. Electrochem., 14 (1984) 357.
200. R. Spotnitz, G. Ambrose-Ritchey, D.S. Mc. Farland, R. Wormsbecher, H. Zerhusen, J.T. Lundquist, in "Electrochemistry for a Cleaner Environment", J.D. Genders, N.L. Weinberg (Eds.), The Electrosynthesis Co., East Amherst, New York, 1992.
201. D. Simonson, J. Appl. Electrochem., 14 (1984) 595.
202. K. Kusakabe, H. Nishida, S. Moroka, Y. Kato, J. Appl. Electrochem., 16 (1986) 121.
203. Y. Bingkun, J. Appl. Electrochem., 30 (1990) 974.
204. D.C. Johnson, in "Electrochemistry for a Cleaner Environment", J.D. Genders, N.L. Weinberg (Eds.), The Electrosynthesis Co., East Amherst, New York, 1992.
205. E. Avci, J. Appl. Electrochem., 18 (1988) 288.
206. K.N.Njau, L.J.J. Janssen, J. Appl. Electrochem., 25 (1995) 982.
207. V. Coheci, C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, Rev. Roum. Chim., 40 (7-8), (1995) 615.

208. E.A. El-Ghaoni, R.-E.W. Jansson, C. Moreland, *J. Appl. Electrochem.*, 12 (1982) 75.
209. R.L. Clarke, A.T. Kuhn, E. Okoh, *Chem. Britt.* (1975) 59.
210. T.C. Franklin, G. Oliver, R. Nanodimele, K. Couch, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2192.
211. T.C. Franklin, J. Darlington, T. Soulouki, N. Tran, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2285
212. F. Beck, H. Schultz, *J. Appl. Electrochem.*, 17 (1987) 914.
213. F. Beck, H. Schultz, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1569.
214. J. Feng, D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 507.
215. R. Tomat, A. Rigo, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 1.
216. T. Matsue, M. Fujihara, T. Osa, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 2565.
217. M.W. Verbrugge, E.W. Schneider, R.S. Connell, R.F. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3421.
218. J.S. Do, C.P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1632.
219. V.A. Reagov, V.L. Filipchik, "Elektrokhimicheskaiya Tekhnologiya Izmeneniya Svoistv Vody", "Vysha Shkola", Lvov, 1989.
220. C.Radovan, I. Vlaicu, F. Manea, G.A. Ciorba, G. Antal, *Zilele Academice Timişene*, Mai 22-24, p.161-170,1997.
221. A. Radwan, A. El-Kiar, H.A. Farag, G.H. Sedahmed, *J. Appl. Electrochem.*, 22, (1992) 1161.
222. S.V. Yakovlev, I.G. Krasnoborod'ko, V.M. Rogov, "Tekhnologhiya elektrokhimicheskoi ochiski vody", *Strcizdat, Leningrad*, 1987.
223. A.A. Mamakov, *Sovremennoe sostoianie i perspektivy primeneniya elektroliticheskoi flotatsii veschestv* I, II, "Stiintsa", Kishinev, 1975.
224. T.A. Kharlamova, N.I. Mitashova, *Khim. Promyshl.*, 4 (1986) 14.
225. S.H. Lin, C.F. Peng, *Wat. Res.*, 28 (1994) 277.
226. A.S. Michaels, *Desalination*, 77 (1990) 5.
227. A.S. Michaels, *Chem. Tech.*, March (1982) 162.
228. H.P. Dhar, J. O'M. Bockris, D.H. Lewis, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 229.
229. US Pat. 4619745 (1986).
230. G.E. Stoner, G.L. Cahen, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 9 (1982) 229.
231. Y. Oren, H. Tobias, A. Soffer, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 347.
232. T. Matsunaga, Y. Namba, T. Nakajima, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 13 (1985) 393.
233. Ch. Comninellis, *Inform. Chemie*, 35 (1994) 109.
234. A.M. Couper, D. Pletcher, F.C. Walsh, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 837.
235. C. Wei, S. German, S. Basak, K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) L60.
236. Y. Jkariyama, W. Heineman, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1803.
237. P. Ward, M.R. Smyth, *Talanta*, 40 (1993) 1131.
238. J. Wang, A. Brennstainer, A. Sylwester, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1002.
239. N. Sleszynski, J. Osteryoung, M. Carter, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 130.
240. M.R. Callstrom, T.X. Neeanan, R.L. Mc. Creery, D.C. Alsmeyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 4954.
241. D. Ingersoll and D.H. Hurskisson, *J. Electroanal. Chem.*, 307 (1991) 281.
242. US Pat. 4422917 (1983).
243. R. Clarke, R. Pardoe, in "Electrochemistry for a Cleaner Environment", J.D. Genders, N.L. Weinberg (Eds.), *The Electrosynthesis Co.*, East Amherst, New York, 1992.

244. V.B. Baez, J.E. Graves, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 340 (1992) 273.
245. G.M. Swain, R. Ramesham, Anal. Chem., 65 (1993) 345.
246. R. Tenne, K. Patel, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Electroanal. Chem., 347 (1993) 409.
247. D. Gandini, E. Mahé, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, Ch. Comninellis, J. Appl. Electrochem., 30 (2000) 1345.
248. US Pat., 4690741 (1987).
249. G.S. Zenin, Y.V. Vodolazhki, L.Y. Markitanova, V.N. Filatova, E.B. Bolakistva, J. Appl. Chem. USSR (Eng. Transl.) 64 (1991) 831.
250. A.M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia, J. Appl. Electrochem., 29 (1999) 147.
251. A. Stavart, A. Van Lierde, J. Appl. Electrochem., 31 (2001) 469.
252. A.C. Almon, B.R. Buchanan, in "Electrochemistry for a Cleaner Environment", J.D. Genders, N. Weinberg, Eds., Ch. 5, The Electrosynthesis Co., East Amherst, NY, 1992.
253. N. Totir, S. Marchian, C. Volanschi, M.I.Ch., Studii și cercetări de protecție și igienă a muncii în industria chimică, PROTOXCHIM, Brașov, 1976, 120-123.
254. N. Totir, S. Marchian, C. Volanschi, N. Cimpoeru, R. Andrei, E. Funduc, Rev. Roum. Chim., 22 (1977) 137.
255. V. Coheci, C. Radovan, M. Radovan, N. Stoica, Bul. The. IPT "Traian Vuia" Timișoara, Ser. Chimie, 27(41) (1982) 75.
256. C. Radovan, Brevet RSR 76965 (1981).
257. C. Radovan, Brevet RSR 77877 (1981).
258. V. Coheci, C. Radovan, M. Radovan, Brevet RSR 82431 (1983).
259. V. Coheci, C. Radovan, N. Stoica, M. Radovan, Brevet RSR 86642 (1985).
260. V. Coheci, C. Radovan, M. Rusu, Fr. Schultz, C. Minea, Brevet RSR 86412 (1984).
261. V. Coheci, C. Radovan, A. Martin, N. Pălușan, Brevet RSR 88074 (1985).
262. V. Coheci, C. Radovan, A. Bugarski, L. Andres, Rev. Chimie, 40 (1989) 446.
263. V. Coheci, C. Radovan, L. Andres, A. Bugarski, Rev. Roum. Chim., 37 (1992) 51.
264. V. Coheci, C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, A II-a Sesiune de comunicări științifice "Realizări tehnice și cultural științifice pe meleaguri arădene", Arad, 5-6 mai 1994, Profil: Chimia Protecției și Depoluării Mediului, p.46-51.
265. V. Coheci, C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, A. Ungureanu, Zilele Academice Timișene, 25-27 mai 1995, vol.III, p.84-87.
266. V. Coheci, C. Bogatu, C. Radovan, G.A.Ciorba, I. Vlaicu, D. Botău, L. Vlad, E. Brînzei, R. Iliescu, Zilele Academice Timișene, 25-27 mai 1995, vol.III, p.92-95.
267. V. Coheci, C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, Simpozionul "Protecția mediului - parte a restructurării economiei românești" - ediția a IV, 21-23 sept.1995, București, pag.77-86.
268. V. Coheci, C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, C. Bogatu, Proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University, Third Edition, Arad, May 16-17, 1996, voi. II, p.91-96.
269. I. Vlaicu, C. Radovan, G.A. Ciorba, E. Brînzei, Seminarul Național de Inginerie Chimică, Timișoara, 10-11 Oct. 1996, p.140-144.
270. I. Vlaicu, G.A. Ciorba, C.Radovan, S. Pârvu, Zilele Academice Timișene, Mai 22-24, 1997, p.171-176.

271. I. Vlaicu, G. Burtică, A. Iovi, Zilele Academice Timișene, Mai 22-24, 1997, p. 155. -160.
272. G.A. Ciorba, I. Vlaicu, C. Radovan, Simpozion ICPEAR "Mediul și Industria", București, Septembrie, 24-26, 1997, p.185-194.
273. V. Coheci, C. Radovan, G.A Ciorba, I. Vlaicu, J. Rom. Colloid and Surf. Chem. Assoc., voi. 2 (3-4) (1997) 5.
274. V. Coheci, C. Radovan, I. Vlaicu, G.A Ciorba, J. Rom. Colloid and Surf. Chem. Assoc., voi. 2 (3-4) (1997) 9.
275. C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, M. Adam-Stoia, Ann. West University of Timișoara, ser. chem., 6 (1997) 259.
276. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, Ann. West University of Timișoara, ser. chem., 6 (1997) 267.
277. C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, M. Adam-Stoia, în Proceedings of the Symposium on ENERGY AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING FOR A CLEANER ENVIRONMENT, 1997 Joint International Meeting-the 192nd Meeting of The Electrochemical Society, Inc. and the 48th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Symposium, August 31 - September 5, 1997, Paris, France (Clifford W. Walton and Eric J. Rudd, editors), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, New Jersey, 1998, voi. 97-28, p.427-438.
278. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, in, Proceedings of the 3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Novi Sad, Yugoslavia, 24-25 September 1998, p. 315-318.
279. I. Vlaicu, C. Radovan, G.A. Ciorba, V. Rus, in Proceedings of the 3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Novi Sad, Yugoslavia, 24-25 September 1998, p. 881-884.
280. G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, A. Iovi, Studia Universitas Babes-Bolyai, Chimia, 1999, Vol. XLV, No. 1-2, p. 303-310.
281. I. Vlaicu, C. Radovan, A. Chiriac, in Proceedings of the International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Romania-Yugoslavia-Ungaria, CDRom, 90-95, Timișoara, Romania, 16-18 Nov. 2000.
282. G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, L. Pitulice, Electrochimica Acta, 46 (2000) 297.
283. I. Vlaicu, C. Radovan, G. Preda, M. Albuiescu, în Proceedings of 7th Symposium on Analytical and Environmental Problems, October 1, 2000, Szeged, Hungary (Z. Galbacs, editor), SZAB, Szeged, Hungary, p. 219-223.
284. I. Vlaicu, Buletinul Asociației Generale a Inginerilor din România, 2001, nr. 1, p.61-64.
285. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, V.A.Chiriac, D. Dascălu, Ann. West Univ. Timișoara, ser. chem., 10 (2001) 745.
286. C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, D. Dascălu, V.A.Chiriac, Ann. West Univ. Timișoara, ser. chem., 10 (2001) 759.
287. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, D. Dascălu, V.A.Chiriac, UPB Sci. Bull., Series B, 63 (2001) 123.
288. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, V.A.Chiriac, D. Dascălu, UPB Sci. Bull., Series B, 63 (2001) 227.
289. I. Vlaicu, C. Radovan, G.A. Ciorba, V.A.Chiriac, D. Dascălu, UPB Sci. Bull., Series B, 63 (2001) 235.

290. C. Radovan, I. Vlaicu, D. Dascălu, G. Preda, V.A.Chiriac, în Proceedings of 8th Symposium on Analytical and Environmental Problems, October 1, 2001, Szeged, Hungary (Z. Galbacs, editor), SZAB, Szeged, Hungary, p. 178-183.
291. C. Radovan, I. Vlaicu, F. Manea, G. A. Ciorba, "Electrode and Bulk Processes in Removal of Chromium (VI) from Dilute Solution by Electroflotocoagulation and Electroflotation", 49th Annual MEETING of International Society of Electrochemistry, 13-18 September, 1998, Kitakyushu, Japan, Extended Abstracts, P-7-14-04, p. 527.
292. I. Vlaicu, C. Radovan, G. A. Ciorba, A. Iovi, "Technological Aspects of Chromium (VI) Wastewater Treatment by Reduction and Separation in an Electroflotation Cell", 49th Annual MEETING of International Society of Electrochemistry, 13-18 September, 1998, Kitakyushu, Japan, Extended Abstracts, P-7-14-05, p. 528.
293. G. A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, V. Rus, "Removal of Surfactant by Electrocoagulation and Electroflotation. Effects of Surfactant Load" 49th Annual MEETING of International Society of Electrochemistry, 13-18 September, 1998, Kitakyushu, Japan, Extended Abstracts, I-7-14-06, p. 510.
294. C. Radovan, G.A. Ciorba, A. Vogel, L. Haias, I. Vlaicu "Evaluation Criteria of Some Soluble Electrode Materials Available forelectrocoagulation", 50th ISE Meeting-Extended Abstracts, 564, 5-10 september 1999, Pavia, Italy.
295. I. Vlaicu C. Radovan, G.A. Ciorba, D. Carcioban, A. Iovi, "Treatment of Wastewater with Dyes in Absence and Presence of Tensioactive Compoundds. Efficiencies and polarisation Data" 50th ISE Meeting-Extended Abstracts, 569, 5-10 september 1999, Pavia, Italy.
296. C. Radovan, G. A. Ciorba, I. Vlaicu, L. Pitulice, M. Andoni, A.Iovi, 51st Annual ISE Meeting, 3-8 September, 2000, Warsaw, Poland, Abstracts, CDROM, Programme 596.
297. G. A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, A. Masu, L.Pitulice, "Removal of Nonilphenol Ethoxilates Using Electrochemical Generated Coagulant, 51st Annual ISE Meeting, 3-8 September, 2000, Warsaw, Poland, Abstracts, CDROM, Programme 221.
298. G. A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, A. Iovi, Colour Removal from Simulated Wastewaters by Electrochemical Treatment, 2001 JOINT INTERNATIONAL MEETING, The 200th Meeting of The Electrochemical Society and The 52nd Meeting of the International Society of Electrochemistry, San Francisco, September 2-7, 2001, Meeting Abstracts, VOLUME 2001-2, Abstract No. 791, in curs de tiparire ca volum al ECS.
299. A. Thiel, J. Eckel, Z. Elektrochem., 33 (1927) 370.
300. Ya.M. Kolotyркиn, G.M. Florianovich, "Elektrokhimiya", Itoghi Nauki, Ser. Khim., T. 7, 3-64, VINITI, L., 1971.
301. R.T. Foley, Corrosion, 42 (1986) 277.
302. A.D. Davydov, A.N. Kamkin, Elektrokhimiya, 14 (1978) 979.
303. M. Pourbaix (Ed.), "Atlas des Equilibres Electrochimiques", Gauthier-Willars & Co., Paris, 1963.
304. D.M. Drazić, S.K. Zečević, R.T. Atanasoski, Electrochim. Acta, 28 (1983) 751.
305. M. Klisić, J. Radošević, S. Gudić, V. Katalinić, J. Appl. Electrochem., 30 (2000) 823.
306. W.J. James, M.E. Straumanis, M.E. Straumanis, B.K. Bahtia, J.W. Johnson, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 1115.
307. G.A. Marsh, E. Schaschl, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 960.

308. D. Dražič, J.P. Popić, Poster 721, Abstracts Vol., 51st Meeting of ISE, Waesaw, September 2000.
309. R.M. Powell, R.W. Puls, Sh.K. Hightower, D.A. Sabatini, Environ. Sci. Technol., 29 (1995) 1913.
310. C. Wagner, W. Traud, Z. Elektrochem., 44 (1938) 391.
311. D. Gray, A. Cahill, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 443.
312. N. Bonciocat, "Electrochimie și Aplicații", Ed. Europa Nova, 1996.
313. M.R. Bassett, J.L. Hudson, J. Electrochem. Soc., 137(3) (1990) 922.
314. M.R. Bassett, J.L. Hudson, J. Electrochem. Soc., 137(6) (1990) 1815.
315. D.M. Dražić, S.K. Zečević, R.T. Atanasoski, Electrochim. Acta, 28 (1983) 751.
316. P.O. Fromm, D.A. Benoit, M.H. Cutshall, P.V. Hodson, A.J. Mears, D.J. Reish, Chromium/EPA Criteria, Southern California Coastal Water Research Project, 2001.
317. P.O. Fromm, R.M. Stokes, J. Water Pollut. Control Fed., 34 (1962) 1151.
318. D.A. Benoit, Water Res., 10 (1976) 497.
319. G.F. Lee, A. Jones-Lee, American Chemical Society National Meeting, Geochemistry Division, San Francisco, CA, April (1997).
320. S.E. Fendorf, R.J. Zasoski, Environ. Sci. Technol., 26 (1992) 79.
321. I.J. Buerge, S.J. Hug, Environ. Sci. Technol., 33 (1999) 4285.
322. S.J. Hug, H.-U. Laubscher, B.R. James, Environ. Sci. Technol., 31(1) (1997) 160.
323. M.A. Alatorre, S. Gutiérrez, U. Páramo, J. Appl. Electrochem., 28 (1998) 551.
324. K. Scott, A.O. Ibhadon, Electrochim. Acta, 38 (6) (1993) 847.
325. J.P. Gould, Water Res., 16 (1992) 871.
326. A. F. Diaz, D. Schermer, J. Electrochem. Soc., 132(11) (1985) 2571.
327. I. Arslan, I.A. Balcioglu and D.W. Bahnemann, Dyes and Pigments, 47 (2000) 207.
328. B.H. Tan, T.T. Teng and A.K. Mohd Omar, Wat. Res., 34 (2000) 597.
329. J. Wu and T. Wang, Wat. Res., 35 (2001) 1093.
330. G.M. Walker and L.R. Weatherley, Chemical Engineering Journal, 83 (2001) 201.
331. V. Coheci, G. Burtică, I. Vlaicu, Zilele Academice Timișene, 25-27 mai 1995, vol. III, p. 144.
332. Gh. Facsko, I. Rădoi, Brevet RSR 51266 (1968).
333. Gh. Facsko, I. Rădoi, Bul. Șt. Teh. IPT 10(24) (1965) 43.
334. Gh. Facsko, E. Nartea, Bul. Șt. Teh. IPT 19(33) (1974) 257.
335. M.I. Ismail, A.M. Al. Fawell, M.Z. Al. Abd. Appl. Electrochem., 4 (1974) 347.
336. C. Radovan, N. Mirică, A. Angheluș, Bul. Șt. Teh. IPT 27(41) (1982) 257.
337. C. Radovan, M. Poraicu, Bul. Șt. Teh. IPT 27(41) (1985) 77.
338. C. Radovan, M. Poraicu, Rev. Chim., 30(7) (1985) 551.
339. D. Hustin, A. Storck, F. Coeme, Inform. Chemie, 187 (1979) 227.
340. Gh. Facsko, C. Radovan, C. Daminescu, Rev. Roum. Chim., 22(4) (1977) 611.
341. C. Radovan, Teză de doctorat, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, 1976.
342. A.L. Rotinian Ed., „Prikladnaiya elektrokimiya”, ed. 3-a, Khimiya, Leningrad, 1974.