



Universitatea „Babeș - Bolyai” Cluj - Napoca
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Școala Doctorală de Inginerie Chimică



**ELECTROSINTEZA APEI OXIGENATE PE CATOZI DIN
MATERIALE CARBONICE COMERCIALE ȘI RECICLATE**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific

Prof. univ. dr. ing. Petru ILEA

Doctorand

Ing. Ana-Domnica MĂRINCEAN (căs. Rus)

Cluj-Napoca

2019



Universitatea „Babeș - Bolyai” Cluj - Napoca
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Școala Doctorală de Inginerie Chimică



Ing. Ana-Domnica MĂRINCEAN (căs. Rus)

ELECTROSINTEZA APEI OXIGENATE PE CATOZI DIN MATERIALE CARBONICE COMERCIALE ȘI RECICLATE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Comisie de susținere

Președinte

Prof. dr. ing. CĂLIN-CRISTIAN CORMOȘ, Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca

Conducător științific

Prof. dr. ing. PETRU ILEA, Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca

Membri specialiști

Prof. dr. ing. DĂNUT-IONEL VĂIREANU, Universitatea Politehnică, București

Prof. dr. ing. NICOLAE VASZILCSIN, Universitatea Politehnică Timișoara

Prof. dr. ing. GRAZIELLA LIANA TURDEAN, Universitatea „Babeș-Bolyai”,

Cluj-Napoca

Susținere publică 28.11.2019

CUPRINS

INTRODUCERE	1
PARTEA I: STUDIU DE LITERATURĂ	5
1. Importanța H₂O₂ și metode generale de sinteză.....	5
1.1. Aplicațiile H₂O₂ în procesele de tratare/depoluare ale apei.....	7
1.1.1. Aplicațiile H ₂ O ₂ în procesele de tratare ale apei.....	8
1.1.2. Aplicațiile H ₂ O ₂ în procesele de depoluare ale apei	8
1.2. Aplicațiile H₂O₂ în alte procese chimice	17
1.3. Metode de sinteză ale apei oxigenate	17
1.3.1. Metode de sinteză a H ₂ O ₂ la scară industrială	18
1.3.1.1. Procesul de auto-oxidarea al antrachinonei	18
1.3.1.2. Oxidarea alcoolilor	19
1.3.1.3. Sinteza electrochimică în mediu alcalin	20
1.3.2. Tehnologii emergente.....	20
1.3.2.1. Sinteza directă din elemente	20
1.3.2.2. Electrosinteza indirectă a H ₂ O ₂	21
1.3.2.3. Electrosinteza H ₂ O ₂ prin rRO mediată electrocatalitic.....	21
1.3.2.4. Electrosinteza directă a H ₂ O ₂	21
2. Electrosinteza H₂O₂ prin reducerea catodică a oxigenului.....	23
2.1. Reacțiile electrochimice implicate în reducerea catodică a oxigenului	23
2.2. Influența principalilor parametri asupra EAO	24
2.2.1. Efectul materialului catodic	24
2.2.2. Influența densității de curent sau a potențialului aplicat	25
2.2.3. Influența concentrației de O ₂	26
2.2.4. Influența soluției de electrolit	27
2.2.5. Influența pH-ului.....	27
2.2.6. Influența temperaturii	28
2.2.7. Influența configurației reactorului.....	28
2.3. Creșterea eficienței și intensificarea procesului de EAO	30
2.4. Concluziile studiului de literatură	32
PARTEA A II-A: CONTRIBUȚII PERSONALE.....	35
3. Metode de investigare.....	35

3.1. Metode electrochimice de investigare a EAO.....	35
3.1.1. Voltametria hidrodinamică (VH)	36
3.1.2. Electroliza preparativă în regim potențiostatic și galvanostatic	36
3.2. Metode de determinare a concentrației de H₂O₂.....	36
3.2.1. Metoda permanganometrică - determinare cantitativă	37
3.2.2. Metoda spectrofotometrică	37
3.2.3. Metoda amperometrică - determinare semi-cantitativă <i>on-line</i>	39
4. Teste de EAO	42
4.1. Aparatura utilizată.....	42
4.2. Aplicațiile software utilizate	43
4.3. Materiale și reactivi.....	43
4.3.1. Materiale catodice testate	43
4.3.2. Reactivi și soluții de reactivi.....	44
4.4. Condiții experimentale generale	45
4.5. Prelucrarea datelor experimentale	48
4.5.1. Prelucrarea datelor obținute în urma măsurătorilor prin VH.....	48
4.5.2. Prelucrarea datelor obținute în urma testelor de EAO	48
5. Studiul EAO în regim potențiostatic pe materiale carbonice 2D și 3D	51
5.1. Teste de EAO folosind CVR 100 ppi și curgere paralelă cu liniile de câmp	51
5.1.1. Voltametrie hidrodinamică pe E.L. din CVR 100 ppi.....	51
5.1.2. Optimizarea debitului de electrolit	52
5.1.3. Optimizarea debitului de aer	54
5.1.4. Optimizarea potențialului de reducere.....	56
5.1.5. Teste de EAO în regim de acumulare de lungă durată.....	57
5.2. Teste de EAO folosind CVR 500 ppi și curgere perpendiculară pe liniile de câmp	59
5.2.1. Voltametrie hidrodinamică pe E.L. din CVR 500 ppi.....	60
5.2.2. Optimizarea debitului de aer	61
5.2.3. Optimizarea potențialului de reducere.....	62
5.2.4. Teste de EAO în regim de acumulare de lungă durată.....	64
5.3. Teste de EAO în regim potențiostatic folosind E.L. din PG, GGR și GB	66
5.4. Concluzii	66
6. Studiul EAO în regim galvanostatic folosind diferite materiale carbonice.....	68

6.1. Teste de EAO folosind materiale carbonice comerciale: GB, CVR și PG.....	68
6.1.1. Voltametrie hidrodinamică pe E.L. din GB, CVR și PG.....	69
6.1.2. Optimizarea procesului de EAO folosind GB, PG și CVR	69
6.1.3. Teste de EAO în regim de acumulare de lungă durată cu E.L. din CVR	71
6.2. Teste de EAO folosind material carbonic reciclat: GGR	72
6.2.1. Voltametrie hidrodinamică pe E.L. din GGR	73
6.2.2. Optimizarea procesului de EAO folosind E.L. din GGR	73
6.2.2.1. Optimizarea debitului de aer și a curentului de reducere	74
6.2.2.2. Optimizarea dimensiunilor GGR	74
6.2.3. Teste de EAO în regim de acumulare de lungă durată cu E.L. din GGR.....	76
6.3. Compararea rezultatelor obținute în regim galvanostatic folosind cele 4 tipuri de materiale	77
6.4. Compararea rezultatelor obținute folosind cele 4 tipuri de materiale cu date din literatură.....	81
6.5. Teste de electroactivare galvanostatică auto-adaptativă a GGR	83
6.5.1. Optimizarea parametrilor electrici de electro-activare galvanostatică	85
6.5.1.1. Optimizarea etapei de anodizare	86
6.5.1.2. Optimizarea etapei de reducere.....	87
6.5.2. Electro-activarea E.L. din GGR folosind un protocol alcătuit din 4 etape	88
6.5.2.1. Optimizarea duratei etapelor din protocolul de electro-activare în 4 etape....	89
6.6. Concluzii	90
7. Studii referitoare la transportul de masă	94
8. Proiectarea unei instalații pentru EAO	100
8.1. Schema tehnologică a unei instalații pilot pentru EAO bazată pe cercetarea de laborator	100
8.2. Calcule de bilanț de masă și de tensiune pe REFP.....	103
8.2.1. Bilanțul de masă.....	103
8.2.1.1. Bilanțul de materiale pentru compartimentul catodic	104
8.2.1.2. Bilanțul de materiale pentru compartimentul anodic	106
8.2.1.3. Bilanțul global de materiale	107
8.2.2. Evaluarea bilanțului de tensiune	107
8.3. Concluzii	109
9. Teste de depoluare folosind H₂O₂	110

9.1. Aparatura utilizată.....	111
9.2. Materiale și reactivi.....	111
9.3. Mod de lucru	112
9.4. Rezultate și discuții	113
9.5. Concluzii.....	117
9.6. Schema de operații propusă pentru procesul de depoluare folosind H₂O₂ generată <i>in situ</i>.....	118
10. Concluzii generale	120

Bibliografie

Anexe

Cuvinte cheie: electrosinteza apei oxigenate, reactor filtru presă, materiale carbonice, electrozi 3D, granule de grafit recuperat

Abrevieri și simboluri

Abrevieri

CVR	carbon vitros reticulat
C.E.	contra-electrod
DAFAO	detector amperometric în flux pentru apa oxigenată
EAIS	electro-activare <i>in situ</i>
EAO	electrosinteza apei oxigenate
E.D.	electrod detector
EF	electro-Fenton
E.L.	electrod de lucru
GB	grafit bloc
GGR	grafit granule recuperat
M.A.E.	mixer aer-electrolit
M.S.C.	membrană schimbătoare de cationi
PEOA	procese electrochimice de oxidare avansată
PIP	parametri intermediari de performanță
PG	pâslă de grafit
PGP	parametri globali de performanță
Px	pompă numărul x
Ref.	electrod de referință
REFP	reactor electrochimic filtru presă
rrO	reacția de reducere a oxigenului
RTC	rezervor tampon catolit
RTA	rezervor tampon anolit
VH	voltametrie hidrodinamică

Simboluri

$E_{E.L.}$	potențialul electrodului de lucru, [V];
$E_{E.L.max, min}$	potențialul electrodului de lucru maxim sau minim, [V];
$I_{E.D.}$	intensitatea curentului pe electrodul detector, [A];
$I_{E.L.}$	intensitatea curentului pe electrodul de lucru, [A];
Q_{aer}	debit de aer, [mL/min];
Q_{el}	debit de electrolit, [mL/min];
r_F	randament Faradaic, %;
$r_{F,G}$	randament Faradaic global, %;
t	durata unui experiment sau a unei etape, [s];
t_f	timpul final, [s];
W_S	consum specific de energie, [kWh/kg];
$W_{S,G}$	consum specific de energie global, [kWh/kg];
Δt	durata unui segment de timp, [s]
$[H_2O_2]$	concentrația de apă oxigenată electrosintetizată, [mg/L];
$[H_2O_2]_f$	concentrația de apă oxigenată electrosintetizată finală, [mg/L].

INTRODUCERE

În ultimul deceniu, problemele legate de poluarea apei sunt în continuă creștere și sunt cauzate, în principal, de creșterea numărului populației și a industrializării, de dezvoltările urbane, de utilizarea nesustenabilă a resurselor naturale și de utilizarea unor metode de epurare a apelor uzate inefficiente. Această situație a dus la elaborarea legislației pentru protejarea mediului și a la emiterea unor directive în care se evidențiază cererea pentru dezvoltarea unor metode eficiente pentru eliminarea poluanților din ape [1].

În acest context, au fost dezvoltate multe metode noi ce pot fi aplicate pentru procesele de depoluare dintre care cele mai intens studiate sunt procesele electrochimice de oxidare avansată (PEOA) datorită avantajelor pe care acestea le prezintă. PEOA se bazează pe generarea unui oxidant puternic, cel mai adesea pe generarea radicalului HO[•] [2].

Dintre toate PEOA, procesele electro-Fenton (EF) sunt cele mai des utilizate pentru depoluarea apelor uzate. Procesul EF presupune generarea continuă a H₂O₂ prin reacția de reducere a O₂ (rrO) și obținerea radicalului HO[•] prin descompunerea H₂O₂ catalizată de ioni Fe²⁺. Eficiența procesului de depoluare este puternic influențată de procesul de electrosinteză a H₂O₂ (EAO) [3,4].

Partea I: STUDIU DE LITERATURĂ

Apa oxigenată (H₂O₂) este una dintre cele mai utilizate substanțe chimice din lume. Aceasta prezintă aplicații în diferite industrii, precum cea a hârtiei, textilă, metalurgică etc. Se utilizează, de asemenea, pentru sinteza unor produse chimice iar în ultimul timp s-a observat o creștere a interesului pentru utilizarea H₂O₂ în procese de tratare și/sau de depoluare ale apei ca sursă de radical HO[•] [5,6]. În acest context, obținerea H₂O₂ reprezintă o etapă majoră din cadrul procesului de tratare/depoluare a apei [7-15].

Dintre metodele de obținere a H₂O₂, este intens studiată electrogenerarea H₂O₂ prin rrO dar sunt încă multe aspecte neelucidate precum și noi oportunități de a crește eficiența EAO pe baza aplicării ingineriei electrochimie avansate și a științei materialelor (electrocatalizatorilor) [16-19].

Procesul de EAO este puternic influențat de o serie de parametri precum: natura materialului catodic, cantitatea de O₂ dizolvată în soluția de electrolit, densitatea de curent

aplicată, pH-ul și compoziția soluției de electrolit, configurația reactorului electrochimic, temperatura de lucru etc.

Materialul catodic are cea mai mare influență asupra procesului de EAO. În acest context, cu scopul de a crește eficiența procesului de EAO, au fost testate multe materiale pe post de catod. Dintre aceste materiale, cele mai intens studiate sunt materialele carbonice 3D datorită avantajelor pe care acestea le prezintă [20-29].

Deoarece solubilitatea O_2 în soluții apoase la temperatură ambiantă este scăzută, diferite variante de asigurare a necesarului de O_2 sunt, de asemenea, studiate. Modalitatea de introducerea O_2 în proces are un impact major asupra costurilor aferente procesului de EAO [30].

Pentru alegerea compoziției soluției de electrolit și pentru stabilirea pH-ului acesteia trebuie să se țină cont de utilizarea ulterioară a H_2O_2 generată. Dacă se dorește utilizarea H_2O_2 în industria hârtiei, se preferă EAO în mediu alcalin sau dacă se dorește utilizarea H_2O_2 în procesul EF, în special în EF omogen, se va alege EAO în mediu acid [31]. Un alt aspect important este acela că, în funcție de natura soluției de electrolit, pe lângă HO^\bullet se pot obține și alți agenți oxidanți ceea ce duce la creșterea eficienței procesului de depoluare însă din acest artificiu vine și cel mai mare dezavantaj acela că se pot forma compuși secundari toxici [8].

S-au utilizat, pentru EAO, atât reactoare electrochimice divizate cât și celule nedivizate. Reactoarele electrochimice nedivizate au avantajul că EAO se poate realiza cu costuri mai scăzute datorită pierderii de energie mai scăzută însă, H_2O_2 se poate oxida pe suprafața anodului. Dimpotrivă, în celulele divizate, prin existența separatorului interpolar, se împiedică oxidarea H_2O_2 dar se pierde energie și atunci costul EAO va fi mai ridicat. Dintre reactoarele disponibile pentru EAO, reactorul electrochimic filtru presă (REFP) este intens studiat datorită avantajelor referitoare la curgerea fluxurilor de electrolit pe care le prezintă [32-38].

Au fost testate mai multe posibilități pentru creșterea eficienței procesului de EAO. În acest context, s-a încercat: modificarea suprafeței catodului prin metode fizice sau chimice, intensificare transportului de masă. A fost studiată posibilitatea de cuplare a unor procese catodice principale cu alte procese anodice sau a unor procese anodice principale cu procese catodice secundare [39-53].

Partea a II-a: CONTRIBUȚII PERSONALE

În lucrarea de față, au fost efectuate cercetări orientate spre găsirea unor modalități de realizare a procesului de EAO cu costuri cât mai reduse (utilizând aer ca sursă de O_2 , o soluție diluată de Na_2SO_4 ca fond electrolic și materiale carbonice comerciale netratate/nemodificate sau reciclate) și cu eficiență cât mai ridicată pentru a face procesul de EAO convenabil la nivel industrial și aplicabil pentru procese de depoluare.

3. Metode de investigare

În teză, au fost utilizate diferite metode electrochimice de investigare pentru studierea și optimizarea procesului de EAO și, diferite metode chimice și electrochimice pentru monitorizarea procesului de EAO prin determinarea concentrației de H_2O_2 [54].

În lucrarea de față, pentru studiul procesului de EAO, au fost efectuate măsurători prin voltametrie hidrodinamică (VH) și studii de electrosinteză preparativă în regim potențiostatic și galvanostatic.

Pentru monitorizarea procesului de EAO prin determinarea concentrației de H_2O_2 electrosintetizată, au fost testate metode volumetrice, metode spectrometrice și metode amperometrice. Dintre metodele testate, s-au considerat adecvate în acest caz, metoda permanganometrică și metoda amperometrică. Pentru determinarea amperometrică a H_2O_2 a fost elaborat și calibrat un detector amperometric în flux pentru apa oxigenată (DAFAO) [55, 56]. Procesul de EAO a fost monitorizat continuu cu ajutorul DAFAO iar, la final, evoluția concentrației de H_2O_2 pe parcursul procesului de EAO a fost evaluată corelând curenții înregistrați la nivelul DAFAO cu concentrația de H_2O_2 obținută la sfârșitul testelor de EAO, determinată prin titrare cu $KMnO_4$.

4. Teste de EAO

Pentru studiul EAO, a fost elaborat un stand experimental complex, prezentat în Fig. 4.1.. Principale componente ale standului experimental sunt reprezentate de REFP de tip MicroFlow®Cell, DAFAO, rezervoarele tampon pentru anolit (RTA) și catolit (RTC),

pompe peristaltice pentru vehicularea electroliților (P1 și P2) și a aerului (P4), o pompă pneumatică cu membrană (P3) pentru aerarea catolitului pe parcursul măsurătorilor prin VH și o pompă centrifugă cu rol de mixer aer-electrolit (M.A.E.) și sistemele de măsurare a potențialelor de electrod (Ref.1-3). În funcție de măsurătorile efectuate, standul experimental poate fi compus din circuitul anodic (A) și circuitul catodic (B) sau (C).

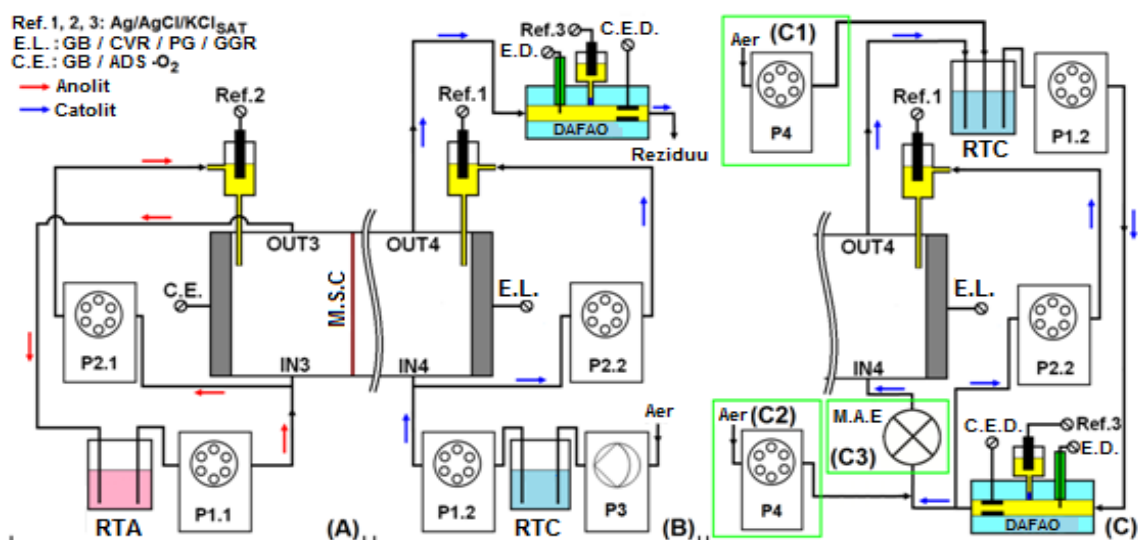


Figura 4.1. Standul experimental elaborat pentru studiul EAO.

REFP a fost echipat cu o membrană schimbătoare de cationi de tip Nafion 117 (M.S.C) iar pentru măsurarea potențialelor au fost introduse, în fiecare compartiment, capilare Luggin confecționate din tuburi de PTFE. REFP a fost echipat pe rând, cu electrod de lucru (E.L.) confecționat din materialele selectate precum: grafit bloc (GB), carbon vitros reticulat (CVR) cu porozitate 100 și respectiv 500 ppi, pâslă de grafit (PG) și granule de grafit recuperat (GGR). Pe post de contraelectrod, (C. E.), a fost utilizat ADS-O₂ pentru toate măsurătorile înafara cazului în care au fost efectuate teste de electroactivare *in situ*. În acest caz a fost utilizat GB pe post de anod. Suprafața activă a materialelor testate pentru EAO a fost 10 cm².

DAFAO a fost poziționată pe fluxul de catolit la ieșirea acestuia din REFP când s-au efectuat măsurători prin VH și la intrarea în REFP în cazul în care au fost efectuate teste de EAO. Pentru a realiza o monitorizare cât mai precisă a EAO folosind DAFAO, înaintea fiecărui test de EAO, electrodul detector (E.D.) a fost condiționat după un protocol prestabilit.

Pentru toate măsurătorile efectuate, ca suport electrolic (anolit și catolit), s-a utilizat o soluție apoasă de Na_2SO_4 0,05 M cu $\text{pH} \approx 4,2$. Soluțiile au fost vehiculate în compartimentele reactorului cu ajutorul pompelor P1.1-2 și în celulele electrozilor de referință, cu P2.1-2.

Pentru a putea evalua, comparativ, influența materialelor catodice testate (GB, CVR 100 ppi, CVR 500 ppi PG și GGR) asupra eficienței EAO, REFP a fost asamblat, așa cum este ilustrat în Fig. 4.2, în diferite configurații specifice, adaptate pentru fiecare electrod în parte.

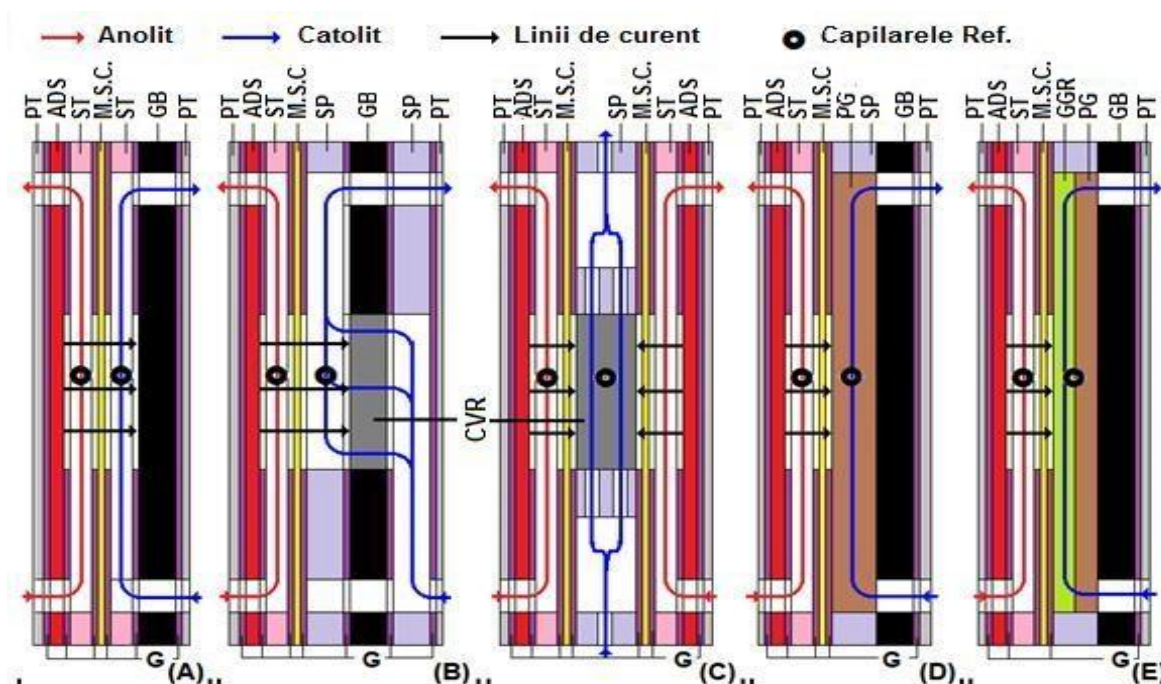


Figura 4.2. Configurația REFP în funcție de materialul catodic testat: GB (A); CVR 100 ppi (B); CVR 500 ppi (C); PG (D); GGR (E). M.S.C. – membrană schimbătoare de cationi; ADS – anod cu dimensiuni stabile; PT – placă terminală din PTFE; G – garnituri de etanșare din cauciuc; ST – separatoare din teflon; SP – separatoare din PMM.

Așa cum se poate observa din Fig. 4.2, în funcție de configurația compartimentului catodic, curgerea electrolitului s-a realizat perpendicular pe liniile de curent electric pentru catodii din GB, CVR 500 ppi, PG și GGR (Fig. 4.2 (A),(C),(D) și (E)) și paralel cu liniile de curent electric pentru catodul din CVR 100 ppi (Fig. 4.2 (B)). În toate configurațiile prezentate, curgerea electrolitului în compartimentul anodic a fost paralelă cu suprafața electrodului și, implicit, perpendiculară pe liniile de curent electric.

Pentru fiecare material testat, înainte de efectuarea testelor de EAO, au fost efectuate măsurători prin VH pentru a obține date necesare pentru începerea studiului EAO. Pentru măsurătorile prin VH s-au utilizat circuitele (A) și (B) iar soluția de electrolit a fost saturată cu O₂, în prealabil, prin barbotarea aerului în RTC.

Pentru studiul EAO, au fost efectuate teste de optimizare în regim de acumulare cu o durată de 1 h și, în unele cazuri, au fost efectuate teste de acumulare de lungă durată (nestabilită la începerea testelor) folosind 100 mL soluție de Na₂SO₄ 0,05 M. Testele de EAO în regim de acumulare de lungă durată, au fost oprite în momentul în care s-a constatat o creștere nesemnificativă a concentrației de H₂O₂ observată cu ajutorul DAFAO.

Toate experimentele au fost efectuate la temperatura camerei (≈ 25 °C).

Controlul parametrilor la nivelul REFP și DAFAO a fost realizat folosind un potențostat/galvanostat și respectiv un bi-potențostat ambele pilotate de calculator. Pentru elaborarea aplicațiilor destinate controlului echipamentelor și achiziției de date s-a folosit software-ul LabView 2015 iar prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului ORIGIN 6.1 și Microsoft Excel.

Materialele catodice disponibile comercial au fost utilizate ca atare (GB) sau au fost fixate esanțioane din CVR 100 ppi, CVR 500 ppi, PG și GGR în montaje speciale construite în cadrul laboratorului. GGR au fost obținute pornind de la bare de grafit (colectoarele catodice de curent) recuperate din baterii epuizate de tip Zn-C. Barele de grafit au fost extrase din baterii uzate de tip AA (Toshiba, China), după care au fost curățate prin spălare succesivă cu apă, H₂SO₄ 48%, amestec de H₂SO₄ 48% și H₂C₂O₄ 5 %, apă potabilă și apă distilată. Ulterior, acestea au fost uscate la temperatura camerei, sfărâmate și apoi sortate pe diferite clase granulometrice cu ajutorul unui sistem de site.

Reactivii utilizați pentru prepararea soluțiilor au fost de puritate analitică.

Cele mai bune condiții de desfășurare a EAO au fost stabilite având ca criteriu de optimizare compromisul optim între concentrația de H₂O₂ electrosintetizată finală ([H₂O₂]_f), randamentul de curent global (r_{F,G}) și consumul specific de energie electrică global (W_{S,G}). În acest caz, valorile obținute pentru acești parametri sunt globale (integrale) corespunzătoare duratei totale experimentelor. Din această cauză, pentru studierea riguroasă a evoluției în timp a parametrilor de performanță pe parcursul procesului de EAO, a fost elaborată o aplicație LabView care permite divizarea datelor pe intervale scurte de timp și obținerea unor valori intermediare pentru parametri de evaluați ([H₂O₂]_f, r_{F,G}, W_S) pe intervale scurte de timp (Δt). Seturile de parametri referitoare la [H₂O₂]_f, r_{F,G} și a

$W_{S,G}$ sunt denumite generic *parametri globali de performanță* (PGP), iar cele ce descriu $[H_2O_2]$, r_F și W_S sunt denumite generic *parametri intermediari de performanță* (PIP).

5. Studiul EAO în regim potențiostatic pe materiale carbonice 2D și 3D

Într-o primă etapă, s-a decis evaluarea, în regim potențiostatic, a performanțelor pentru EAO a unor materiale carbonice 3D, disponibile comercial. Pentru aceste studii a fost selectat inițial CVR cu porozitate de 100 ppi, după care s-a continuat studiul EAO cu CVR 500 ppi, PG, GGR și GB.

5.1. Teste de EAO folosind CVR 100 ppi și curgere paralelă cu liniile de câmp

În acest caz, REFP a fost echipat cu E.L. din CVR 100 ppi, situație în care fluxul de electrolit rezultat a fost paralel cu liniile de câmp electrice, acest model de curgere fiind ilustrat în Fig. 4.2.B .

Pe baza sugestiilor din literatură, la testarea CVR 100 ppi, necesarul de O_2 pentru EAO a fost asigurat prin barbotarea continuă a aerului în RTC, (v. Fig. 4.1 (C1)).

Anterior testelor efective de EAO folosind E.L. din CVR 100 ppi, a fost stabilită prin VH valoare potențialului electrodului de lucru ($E_{E.L.}$) de -1 V, ca punct de pornire pentru efectuarea testelor de optimizare a EAO. Folosind aceste date de pornire, s-a decis efectuarea unor teste pentru stabilirea valorilor optime ale debitului de electrolit (Q_{el}), a debitului de aer (Q_{aer}) și a $E_{E.L.}$ pentru EAO folosind CVR 100 ppi [57, 58], rezultatele obținute fiind prezentate în cele ce urmează.

5.1.2. Optimizarea debitului de electrolit

Pentru stabilirea valorii optime a Q_{el} pentru EAO, soluția de catolit, saturată cu aer la temperatura camerei, a fost circulată prin REFP cu diferite debite, de 4, 8, 20 și 40 mL/min.

Pe baza rezultatelor obținute, s-a concluzionat că cele mai bune rezultate pentru PGP s-au obținut la valoarea Q_{el} de 40 mL/min și s-a constatat că eficiența EAO scade odată cu scăderea Q_{el} , ceea ce indică faptul că necesarul de O_2 pentru proces nu poate fi asigurat doar prin simpla saturare cu aer, la temperatura camerei, a soluției de electrolit

înainte de debutul experimentelor. Din această cauză, s-a decis continuarea testelor de EAO folosind o soluție de catolit saturată cu aer prin barbotarea continuă a acestuia, pe toată durata experimentelor, în RTC. În acest context, au fost efectuate teste pentru a stabili valoarea optimă de Q_{aer} barbotat în RTC pentru EAO.

5.1.3. Optimizarea debitului de aer

Pentru a stabili valoarea optimă a parametrului Q_{aer} , s-au efectuat teste de EAO pentru diferite valori ale acestuia, respectiv de 20, 40 și 80 mL/min.

Evoluția în timp a PIP pentru fiecare valoare a Q_{aer} testată este prezentată în Fig. 5.3, iar influența Q_{aer} asupra valorilor PGP este prezentată în Tabelul 5.2

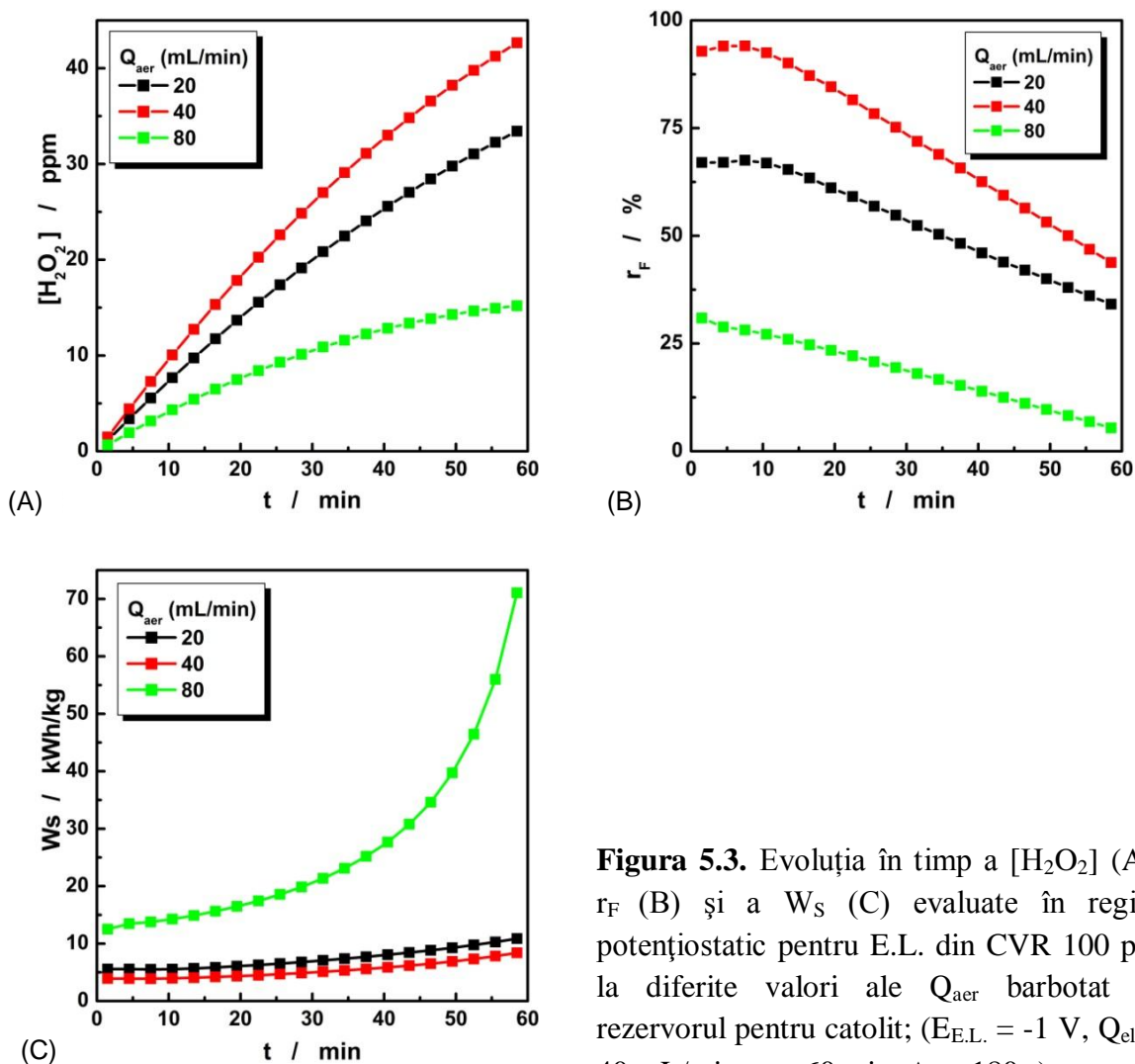


Figura 5.3. Evoluția în timp a $[H_2O_2]$ (A), r_F (B) și a W_s (C) evaluate în regim potențiostatic pentru E.L. din CVR 100 ppi la diferite valori ale Q_{aer} barbotat în rezervorul pentru catolit; ($E_{\text{E.L.}} = -1$ V, $Q_{\text{el}} = 40$ mL/min, $t_f = 60$ min, $\Delta t = 180$ s).

Tabelul 5.2. Influența Q_{aer} asupra PGP evaluați în regim potențiostatic pentru E.L. din CVR 100 ppi

Q_{el} (mL/min)	Q_{aer} (mL/min)	$E_{\text{E.L.}}$ (V)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{f}}$ (ppm)	$r_{\text{F,G}}$ (%)	$W_{\text{S,G}}$ (kWh/kg)
40	20	-1	34	53	7
	40		43	72	5
	80		15	19	21

Prin corelarea datelor din Fig. 5.3 și Tabelul 5.2, s-a putut concluziona că cele mai bune rezultate se obțin pentru o valoare a Q_{aer} de 40 mL/min, situație în care se obține cea mai mare valoare pentru $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{f}}$, cu cel mai bun $r_{\text{F,G}}$ și cel mai mic $W_{\text{S,G}}$. Rezultatele sunt sensibil mai slabe pentru $Q_{\text{aer}} = 20$ mL/min, însă se degradează semnificativ pentru $Q_{\text{aer}} = 80$ mL/min.

Eficiența mai scăzută a EAO la valori mici ale Q_{aer} (20 mL/min) poate fi cauzată de o aerare insuficientă a soluției de electrolit, ceea ce determină o concentrație scăzută de O_2 dizolvat. Acest fapt, coroborat cu conductivitatea scăzută a soluției de electrolit, poate determina distribuția neuniformă a potențialului aplicat în volumul catodului 3D ceea ce poate conduce la apariția unor zone în care sunt favorizate o serie de reacții secundare.

În mod paradoxal, deși barbotarea aerului cu debite mari ($Q_{\text{aer}} = 80$ mL/min) asigură, în mod firesc, o aerare mult mai intensă a soluției de electrolit, aceasta determină o degradare dramatică a PGP. Acest fenomen, semnalat de altfel și în literatură [59, 60] dar neelucidat încă, poate fi pus pe seama faptului că o barbotare excesivă de aer în RTC determină formarea unor bule mari de aer, ce traversează rapid electrolitul, având drept consecință un timp redus de contact între aer și electrolit și, implicit, o aerare inefficientă. De asemenea, excesul de aer barbotat, poate favoriza auto-descompunerea H_2O_2 , în faza de volum și poate determina antrenarea H_2O_2 electrosintetizate sub formă de gaz ce părăsește sistemul, ceea ce ar conduce, de asemenea, la degradarea PIP și, implicit, a PGP.

Necesitatea și efectele benefice ale introducerii de O_2 suplimentar în sistem este confirmată de rezultatele obținute pentru $Q_{\text{aer}} = 40$ mL/min, caz în care s-a înregistrat o eficiență a EAO mult mai bună față de cazul în care se trece prin reactor soluția de electrolit saturată cu aer anterior experimentelor (v. Secțiunea 5.1.2.).

În continuare, în condițiile optime stabilite anterior, s-a decis efectuarea unor teste de optimizare a $E_{\text{E.L.}}$, a căror rezultate sunt prezentate în continuare.

5.1.4. Optimizarea potențialului de reducere

Pentru a stabili $E_{E.L.}$ optim în regim potențiostatic folosind E.L. din CVR 100 ppi, s-au efectuat teste de EAO la diferite valori ale acestuia cuprinse între -0,8 și -1,4 V. Evoluția PIP la diferite valori ale $E_{E.L.}$ (-0,8; -1,0; -1,2 respectiv -1,4 V) este prezentată în Fig. 5.4 iar influența $E_{E.L.}$ asupra valorilor PGP este prezentată în Tabelul 5.3.

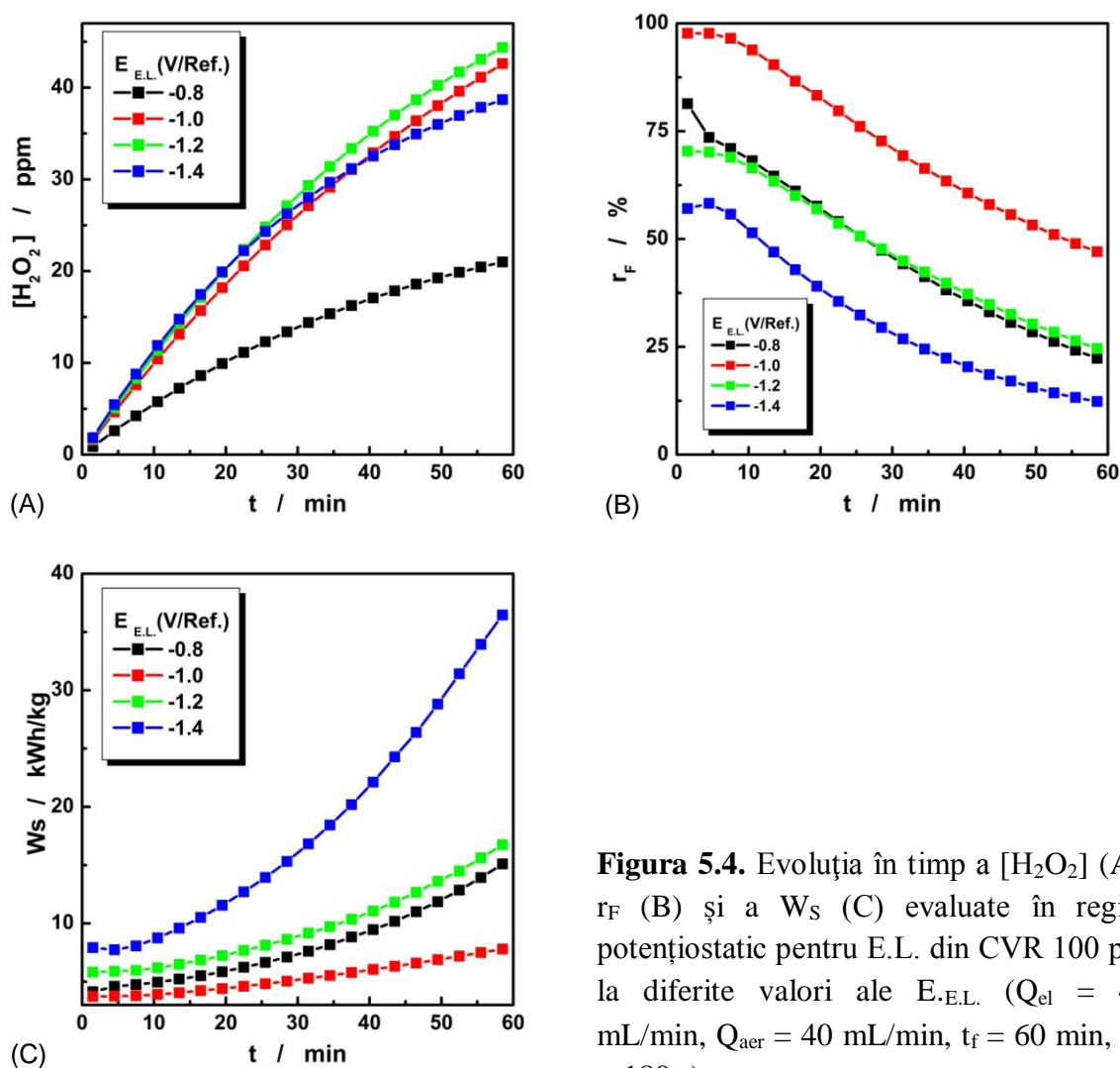


Figura 5.4. Evoluția în timp a $[H_2O_2]$ (A), r_F (B) și a W_s (C) evaluate în regim potențiostatic pentru E.L. din CVR 100 ppi la diferite valori ale $E_{E.L.}$ ($Q_{el} = 40$ mL/min, $Q_{aer} = 40$ mL/min, $t_f = 60$ min, $\Delta t = 180$ s).

Tabelul 5.3. Influența $E_{E.L.}$ asupra PGP evaluați în regim potențiostatic pentru E.L. din CVR 100 ppi

Q_{el} (mL/min)	Q_{aer} (mL/min)	$E_{E.L.}$ (V)	$[H_2O_2]_f$ (ppm)	$r_{F,G}$ (%)	$W_{S,G}$ (kWh/kg)
40	40	-0,8	21	48	7
		-1,0	43	72	5
		-1,2	45	47	9
		-1,4	39	31	14

Din Fig. 5.4 se observă că evoluția $[H_2O_2]$ în timp pentru -1,0; -1,2 și -1,4 V este aproape identică, r_F atinge valori maxime la începutul experimentului și scade continuu pe durata testelor iar W_S crește continuu, atingând valori maxime la sfârșitul experimentelor.

Din Tabelul 5.3 se observă că, pentru valori ale $E_{E.L.}$ de -1,0; -1,2 și -1,4 V, se obțin aproximativ aceleași valori pentru $[H_2O_2]_f$. Coroborând acest rezultat cu valorile obținute pentru $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$ la toate valorile $E_{E.L.}$ testate, este evident faptul că cea mai bună valoare a $E_{E.L.}$ pentru EAO este cea de -1,0 V. La această valoare a $E_{E.L.}$ s-au obținut cele mai bune valori pentru $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$. Pe bază acestor rezultate, s-a concluzionat că $E_{E.L.} = -1,0$ V reprezintă valoarea optimă pentru EAO folosind E.L. din CVR 100 ppi.

În urma testelor efectuate (conform secțiunilor 5.1.2 ÷ 5.1.4), s-a stabilit că, pentru exploatarea E.L. confecționat din CVR 100 ppi pentru EAO, condițiile optime sunt: $Q_{el} = 40$ mL/min, $Q_{aer} = 40$ mL/min și $E_{E.L.} = -1,0$ V. În aceste condiții, s-a decis efectuarea unui test de EAO în regim de acumulare de lungă durată.

Studiul EAO în regim de acumulare de lungă durată folosind E.L. din CVR 100 ppi a fost efectuat în condițiile optime stabilite anterior ($Q_{el} = 40$ mL/min, $Q_{aer} = 40$ mL/min și $E_{E.L.} = -1,0$ V) pe o durată de timp de 4 h. Evoluția $[H_2O_2]$ a fost urmărită cu ajutorul DAFAO, iar oprirea experimentului s-a efectuat când s-a constatat o aplatizare a curentului înregistrat cu ajutorul E.D. ($I_{E.D.}$), ceea ce a indicat o creștere nesemnificativă a $[H_2O_2]$ acumulate.

Pe parcursul testului de acumulare de lungă durată s-a observat că $[H_2O_2]$ crește semnificativ pe parcursul primelor 3 h ale experimentului, după care prezintă o tendință tot mai accentuată de plafonare și o valoare aproximativ constantă la final. În mod corespunzător, r_F prezintă o valoare maximă la începutul testului de EAO de lungă durată și scade până la valori foarte mici spre sfârșitul acestuia iar W_S crește continuu pe toată durata experimentului, atingând valori enorme la final.

La sfârșitul testului de acumulare de lungă durată, $[H_2O_2]_f$ atinge o valoare de 52 ppm, în condițiile unui $r_{F,G}$ de 18% și unui $W_{S,G}$ de 21 kWh/kg. $[H_2O_2]_f$ obținută în regim de acumulare timp de 4 h nu este cu mult mai mare decât cea obținută timp de 1 h în aceleași condiții ($[H_2O_2]_f = 43$ ppm), indicând faptul că prelungirea duratei EAO nu are un efect benefic asupra PGP ai procesului.

Rezultatele nesatisfăcătoare obținute în regim de acumulare de lungă durată pot fi cauzate, cumulativ, de: pasivarea suprafeței electrodului, tipul de curgere necontrolată a

electrolitului, descompunerea H_2O_2 cauzată de barbotarea aerului în RTC și de favorizarea unor reacții secundare.

Un alt aspect important ce poate influența semnificativ eficiența EAO este reprezentat de viteza de curgere a electrolitului (u), exprimată ca raportul dintre Q_{el} și aria secțiunii de curgere a electrolitului (A_s). În raport cu acest parametru, pentru a obține aceleași performanțe la nivel industrial, este nevoie să se mențină raportul dintre Q_{el} și A_s egal cu cel utilizat la nivel experimental. Pentru a satisface acest deziderat, ținând cont de faptul că în cazul E.L din CVR 100 ppi curgerea electrolitului se derulează în paralel cu liniile de câmp electric, mărirea suprafeței electrodului într-o aplicație industrială ar necesita o creștere proporțională a Q_{el} , la valori exagerate. În plus, combinarea unui electrod din CVR de mari dimensiuni și debite foarte mari ar putea genera serioase probleme legate de rezistența mecanică a electrodului.

Având în vedere rezultatele promițătoare obținute folosind E.L. din CVR 100 ppi și din dorința de a rezolva o mare parte din deficiențele sesizate, s-a decis proiectarea, construcția și testarea unui nou model de E.L. 3D pentru EAO pe bază de CVR, care să asigure o curgere a electrolitului perpendiculară pe liniile de câmp electric. În acest scop s-a utilizat un eșantion de CVR 500 ppi, noua configurație permițând curgerea electrolitului printr-o secțiune mai mică, de-a lungul electrodului, prin porii săi.

În continuare, au fost efectuate teste de EAO în regim potențiostatic folosind E.L. din CVR 500 ppi, rezultatele obținute fiind prezentate în cele ce urmează.

5.2. Teste de EAO folosind CVR 500 ppi și curgere perpendiculară pe liniile de câmp

Pentru testele de EAO folosind E.L din CVR 500 ppi, fluxul de electrolit a fost direcționat să curgă prin porii acestui material, perpendicular pe liniile de câmp electric. În plus, pentru a contracara dezavantajele identificate în cazul în care oxigenarea electrolitului s-a realizat prin barbotarea de aer în RTC, s-a decis exploatarea unui sistem trifazic (solid-lichid-gaz), soluție prezentată ca o alternativă eficientă pentru creșterea performanțelor procesului de EAO [61-66]. În mod concret, s-a decis injectarea aerului în fluxul de catolit urmată de introducerea amestecului de aer-electrolit în REFP, obținându-se astfel sistemul trifazic.

Pentru efectuarea măsurătorile folosind E.L. din CVR 500 ppi, s-a utilizat standul experimental prezentat în Fig. 4.1 cu aranjamentul (C2) iar modul de curgere al electrolitului prin interiorul electrodului este prezentat în Fig. 4.2. (C).

Anterior testelor de EAO, pentru a stabili valori de pornire pentru parametri de operare, într-o prima fază, s-au efectuat măsurători prin VH folosind CVR 500 ppi. În urma măsurătorilor prin VH s-a constatat că o productivitate maximă se obține la $Q_{el} = 40$ mL/min la o valoare a $E_{E.L.}$ de -0,8 V, aceste valori au fost utilizate pentru începerea testelor de optimizare a EAO folosind E.L. din CVR 500 ppi.

Având stabilite valorile optime pentru Q_{el} și $E_{E.L.}$, s-a decis efectuarea unui set nou de teste pentru optimizarea Q_{aer} și a $E_{E.L.}$ folosind E.L. din CVR 500 ppi, rezultatele obținute fiind prezentate în continuare.

5.2.2. Optimizarea debitului de aer

Pentru a stabili Q_{aer} optim pentru EAO folosind E.L. din CVR 500 ppi, au fost efectuate teste la diferite valori ale acestuia. Evoluția în timp a PIP este ilustrată în Fig. 5.7 iar valorile PGP obținute la fiecare valoare a Q_{aer} testată sunt prezentate în Tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Influența Q_{aer} asupra PGP evaluați în regim potențiostatic pentru E.L. din CVR 500 ppi

Q_{el} (mL/min)	Q_{aer} (mL/min)	$E_{E.L.}$ (V)	$[H_2O_2]_f$ (ppm)	$r_{F,G}$ (%)	$W_{S,G}$ (kWh/kg)
40	20	-0,8	40	45	8
	40		32	28	13
	80		24	19	20

Prin corelarea datelor din Fig. 5.7 cu cele din Tabelul 5.4 se observă că cele mai bune rezultate s-au obținut pentru o valoare a Q_{aer} de 20 mL/min. Pentru această valoare a Q_{aer} se obține cea mai mare $[H_2O_2]_f$, cu un $r_{F,G}$ bun și cu un $W_{S,G}$ mic. La valori mai mari ale Q_{aer} (40 și 80 mL/min), rezultatele obținute sunt mai puțin satisfăcătoare.

Pe baza rezultatelor prezentate anterior, s-a stabilit că valoarea $Q_{aer} = 20$ mL/min este optimă pentru EAO folosind E.L. din CVR 500 ppi. Această valoare, reprezentând jumătate din Q_{aer} optim evaluat pentru E.L. din CVR 100 ppi, indică o oxigenare mai eficientă a electrolitului prin injectarea aerului în fluxul de catolit față de cazul în care

aerul a fost barbotat în RTC. În consecință, exploatarea sistemului trifazic astfel rezultat poate reduce la jumătate costurile necesare pomparei aerului în sistem.

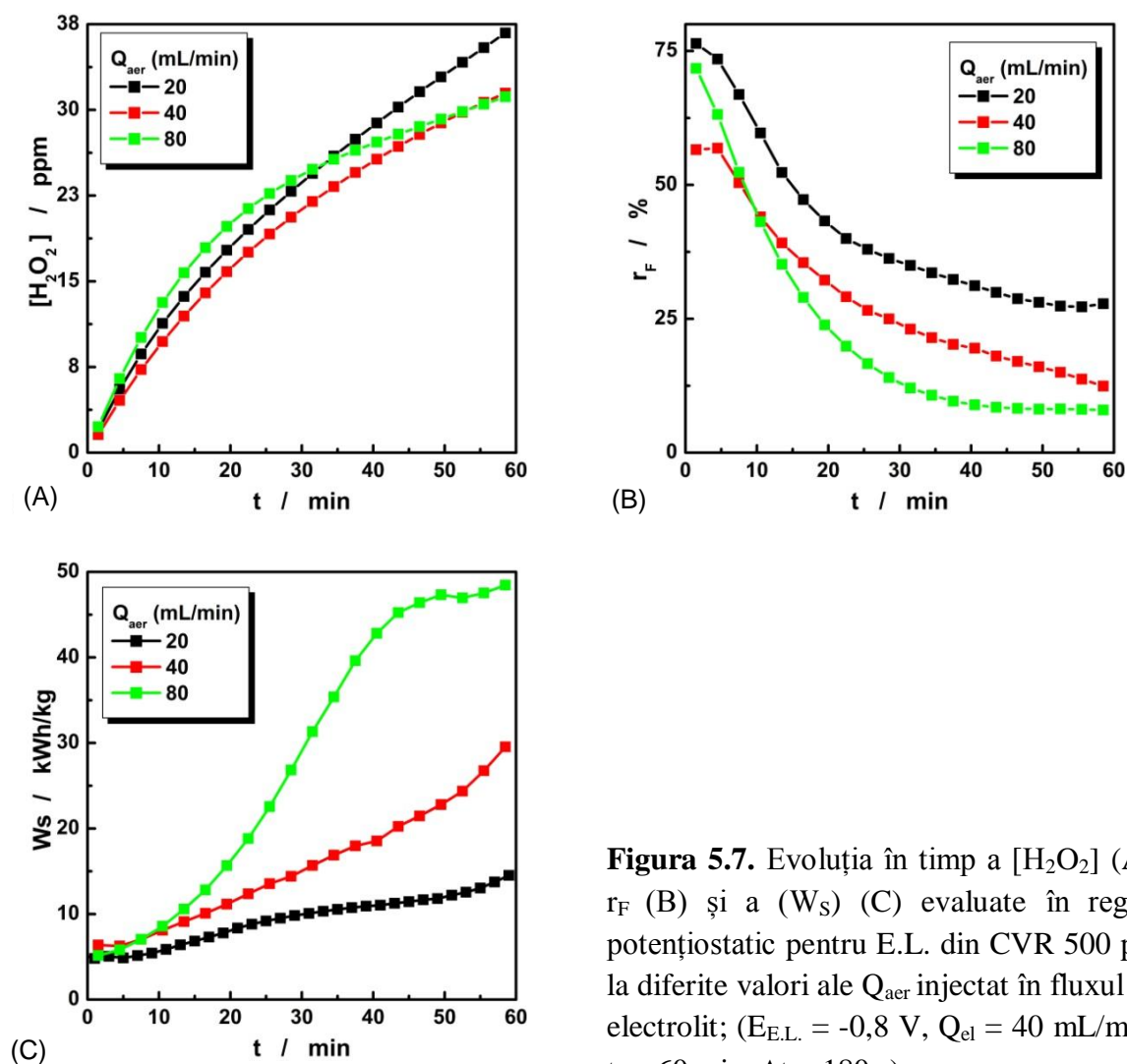


Figura 5.7. Evoluția în timp a $[H_2O_2]$ (A), r_F (B) și a W_S (C) evaluate în regim potențiostatic pentru E.L. din CVR 500 ppi la diferite valori ale Q_{aer} injectat în fluxul de electrolit; ($E_{\text{E.L.}} = -0,8$ V, $Q_{\text{el}} = 40$ mL/min, $t_f = 60$ min, $\Delta t = 180$ s).

Cu privire la scăderea eficienței EAO la valori ale Q_{aer} mari (40, 80 mL/min), aceasta poate fi cauzată de blocarea suprafeței electrodului datorită prezenței bulelor mari de aer în fluxul de electrolit. Bulele mari de aer pot adera la suprafața electrodului și, astfel, se pot forma perne de aer, care pot bloca suprafața activă a electrodului, ducând la scăderea eficienței EAO.

În continuare, utilizând valoarea optimă a Q_{aer} stabilită în urma acestui set de măsurători, s-au efectuat teste de optimizare a $E_{\text{E.L.}}$.

5.2.3. Optimizarea potențialului de reducere

Pentru a stabili $E_{E.L.}$ optim pentru EAO folosind E.L. din CVR 500 ppi, s-au efectuat teste la diferite valori ale acestuia, cuprinse între -0,4 și -1,0 V. Pentru fiecare valoare a $E_{E.L.}$ aplicată, evoluția în timp a PIP este redată în Fig. 5.8, iar influența $E_{E.L.}$ asupra PGP este prezentată în Tabelul 5.5.

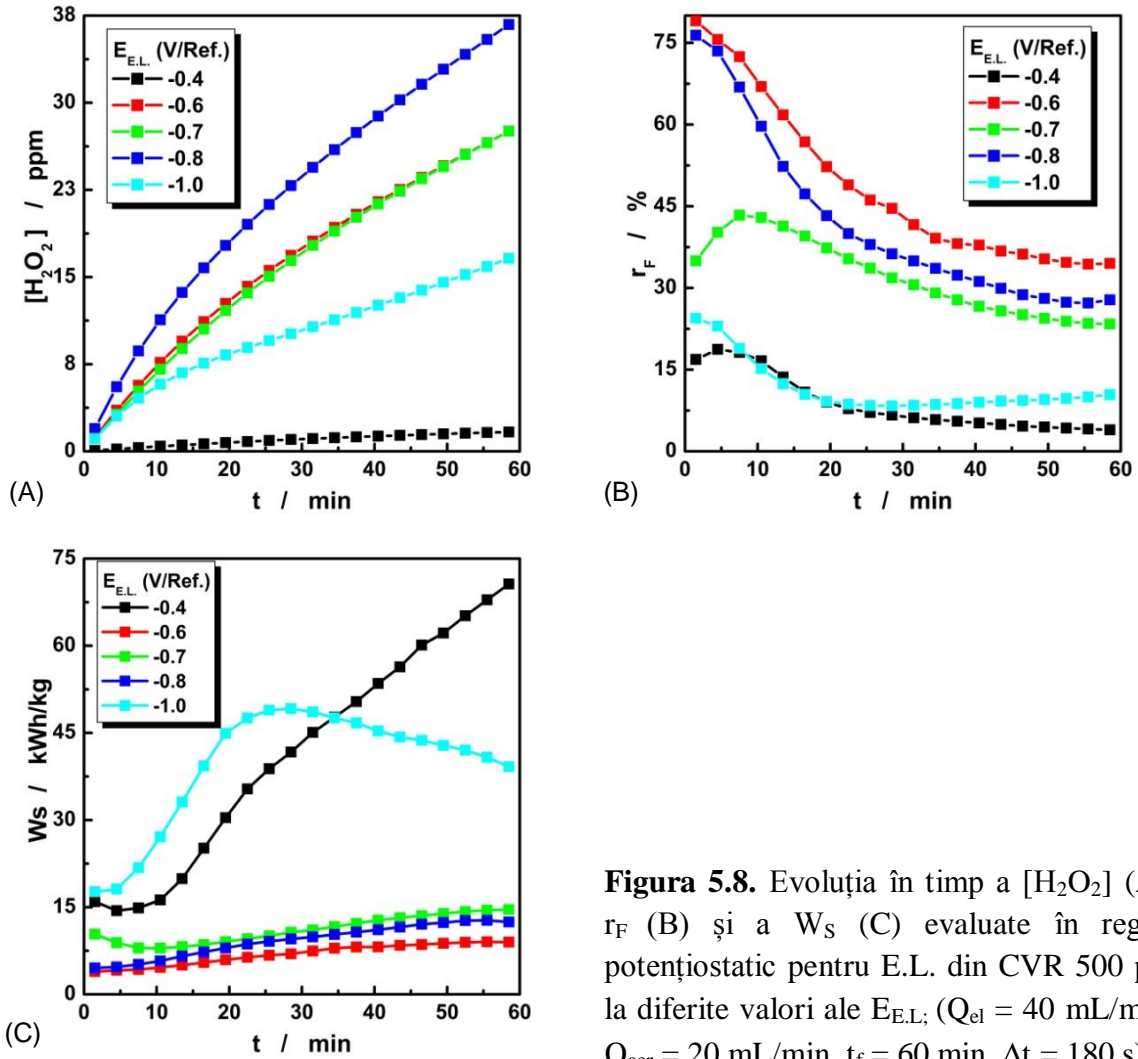


Figura 5.8. Evoluția în timp a $[H_2O_2]$ (A), r_F (B) și a W_S (C) evaluate în regim potențiosstatic pentru E.L. din CVR 500 ppi la diferite valori ale $E_{E.L.}$; ($Q_{el} = 40$ mL/min, $Q_{aer} = 20$ mL/min, $t_f = 60$ min, $\Delta t = 180$ s).

Tabelul 5.5. Influența $E_{E.L.}$ asupra PGP evaluați în regim potențiosstatic pentru E.L. din CVR 500 ppi

Q_{el} (mL/min)	Q_{aer} (mL/min)	$E_{E.L.}$ (V)	$[H_2O_2]_f$ (ppm)	$r_{F,G}$ (%)	$W_{S,G}$ (kWh/kg)
40	20	-0,4	2	8	36
		-0,6	28	48	7
		-0,7	28	32	11
		-0,8	40	45	8
		-1,0	17	12	35

Din Fig. 5.8 și din Tabelul 5.5 se observă că cea mai mare $[H_2O_2]_f$ se obține pentru $E_{E.L.} = -0,8$ V. La $E_{E.L.} = -0,7$ și $-0,6$ V, $[H_2O_2]_f$ obținută este egală (28 ppm). Cea mai mică productivitate, aproape nulă, se obține pentru $E_{E.L.} = -0,4$ V, valoare pentru care curbele obținute prin VH demonstrează că potențialul aplicat este insuficient pentru declanșarea procesului de EAO.

Rezultate modeste referitoare la $[H_2O_2]_f$ s-au obținut și pentru $E_{E.L.} = -1$ V, ceea ce indică faptul că o polarizare excesivă a E.L. poate conduce la favorizarea proceselor parazite, cu efecte negative asupra procesului de EAO.

În ceea ce privește $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$, s-au obținut rezultate similare pentru valori ale $E_{E.L.}$ de $-0,6$; $-0,7$ și $-0,8$ V. Cele mai mari valori ale $W_{S,G}$, de aproximativ 35 kWh/kg, au fost obținute pentru valori ale $E_{E.L.}$ de $-0,4$ și $-1,0$ V, cauzele fiind aceleași care au determinat și o productivitate scăzută în aceste cazuri.

Ținând cont de productivitatea maximă obținută, s-a stabilit că, pentru E.L. din CVR 500 ppi, exploatat în regim potențiostatic și folosind sistemul trifazic, valoare optimă pentru $E_{E.L.}$ este de $-0,8$ V.

Având stabilite valorile optime pentru Q_{el} , Q_{aer} și $E_{E.L.}$, s-a decis, în continuare, studierea EAO folosind E.L. din CVR 500 ppi în regim de acumulare pe o durată mai lungă de timp.

Studiul de lungă durată pentru EAO în regim de acumulare folosind E.L. din CVR 500 ppi a fost efectuat în condițiile optime stabilite anterior ($Q_{el} = 40$ mL/min, $Q_{aer} = 20$ mL/min și $E_{E.L.} = -0,8$ V) pe o durată de timp de 2 h, aceasta din urmă fiind stabilită în funcție de evoluția semnalului înregistrat cu DAFAO. Astfel, s-a decis oprirea experimentului atunci când s-a înregistrat o creștere nesemnificativă a $I_{E.D.}$ pentru a evita scăderea $r_{F,G}$ și creșterea exagerată a $W_{S,G}$ ca și în cazul studiului în regim de acumulare efectuat timp de 4 h folosind CVR 100 ppi.

Pe parcursul testului în regim de acumulare de lungă durată s-a observat că $[H_2O_2]$ crește continuu în timp, r_F atinge o valoare maximă la începutul testului de EAO și scade până la valori foarte mici spre sfârșitul acestuia. W_S crește continuu pe tot parcursul testului de EAO în regim de acumulare de lungă durată.

La sfârșitul testului de acumulare de lungă durată, $[H_2O_2]_f$ atinge o valoare de 42 ppm. Această productivitate se atinge cu un $r_{F,G} = 16\%$ și cu un $W_{S,G} = 22$ kWh/kg. $[H_2O_2]_f$ obținută în regim de acumulare timp de 2 h este aproape egală cu cea obținută timp de 1 h,

($[\text{H}_2\text{O}_2]_f = 40$ ppm), în aceleași condiții experimentale cu valori pentru $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$ mult mai bune ($r_{F,G} \approx 45\%$ și $W_{S,G} \approx 8$ kWh/kg).

Pe baza rezultatelor prezentate anterior s-a constatat că viteza de acumulare a H_2O_2 după 1h de recirculare soluției de electrolit devine nesemnificativă. Din această cauză, se realizează o concentrare scăzută, ceea ce duce la obținerea unor valori mici pentru $r_{F,G}$ și la înregistrarea unor valori mari pentru $W_{S,G}$.

S-a considerat că rezultatele nesatisfăcătoare obținute în regim de acumulare de lungă durată folosind E.L. din CVR 500 ppi au fost cauzate și de modul de asigurarea al necesarului de O_2 . Astfel, prin simpla injectare a aerului în fluxul de electrolit se pot forma bulele mari de gaz care blochează suprafața electrodului.

5.3. Teste de EAO în regim potențiostatic folosind E.L. din PG, GGR și GB

Pentru a obține date comparative, s-a încercat, suplimentar, studierea procesului de EAO în regim potențiostatic, folosind E.L. confecționați din PG, GGR și GB. Din păcate, pe parcursul testelor efectuate cu E.L. din PG și GGR, s-a constatat că operarea EAO în regim potențiostatic este destul de dificilă în cazul în care doar se injectează continuu aer în fluxul de catolit. Practic, în aceste condiții experimentale, vehicularea unor bule mari de aer prin electrodul 3 D a condus la blocarea capilarelor Luggin ce fac legătura cu electrozii de referință, conducând astfel la imposibilitatea unui control riguros al potențialului aplicat la nivelul E.L. și, implicit, a procesului. Din acest motiv, s-a decis continuarea studiului referitor la EAO folosind E.L. din PG și GGR numai în regim de operare galvanostatic.

Folosind E.L. din GB, utilizând ca parametri de pornire datele obținute prin VH, a fost efectuat un prim test de EAO în regim potențiostatic la un $E_{E.L.}$ de $-0,7$ V și $Q_{\text{aer}} = 10$ mL/min. În aceste condiții, s-a obținut $[\text{H}_2\text{O}_2]_f = 7$ ppm cu un $r_{F,G} = 52\%$ și $W_{S,G} = 5$ kWh/kg. Din cauza productivității foarte scăzută obținută în acest caz, nu au fost continuate studiile de optimizare în regim potențiostatic folosind acest tip de material.

Chiar dacă rezultatele obținute în regim potențiostatic folosind E.L. din CVR 100 ppi sunt mai bune decât cele obținute folosind E.L. din CVR 500 ppi, studiul EAO a fost continuat folosind CVR 500 ppi (denumit în continuare CVR) datorită posibilităților referitoare la curgerea electrolitului pe care acest material le prezintă.

6. Studiul EAO în regim galvanostatic folosind diferite materiale carbonice

Având ca scop obținerea H_2O_2 cu costuri cât mai reduse, s-a decis testarea posibilității de utilizare a unor materiale reciclate pentru confecționarea E.L. destinați EAO. În acest context, pentru a evalua fezabilitatea utilizării acestora, s-a decis testarea comparativă a performanțelor materialelor reciclate cu cele ale unor materiale carbonice comerciale, intens studiate pentru EAO [58].

Într-o primă etapă, au fost selectate diferite materiale catodice 2D și 3D, disponibile comercial și reciclate. Dintre materialele disponibile comercial, s-a ales GB pentru electrodul 2D, iar pentru electrozii de tip 3D, s-a selectat CVR și PG. Ca material carbonic reciclat, s-au utilizat GGR.

Anterior testelor de EAO folosind materialele selectate, pentru a împiedica introducerea unor bule mari în REFP prin simpla injectare a aerului în fluxul de catolit, s-a decis utilizarea unui dispozitiv care să asigure mărunțirea bulelor de aer. În acest caz, în standul experimental elaborat pentru studiul EAO a fost introdusă suplimentar o pompă centrifugă cu rol de mixer aer-electrolit (M.A.E.). Cu ajutorul M.A.E. se introduce în REFP o emulsie obținută prin dispersarea fină a bulelor de aer în soluția de electrolit (Secțiunea (C2) + (C3) din Fig. 4.1.C).

În continuare, s-a început studiul de EAO în regim galvanostatic folosind materialele catodice selectate dintre materialele carbonice disponibile comercial (GB, PG, CVR).

6.1. Teste de EAO folosind materiale carbonice comerciale: GB, CVR și PG

Anterior testelor de EAO folosind E.L. confecționați din materialele carbonice disponibile comercial, au fost efectuate măsurători prin VH cu scopul de a obține seturi de valori de pornire pentru testele de optimizare pentru fiecare material selectat. Astfel, pentru E.L. din GB, CVR și PG s-au ales valorile de start ale intensității curentului pe electrodul de lucru ($I_{E.L.}$) de -2, -15 și, respectiv, -40 mA.

Având datele de pornire stabilite pentru fiecare material selectat, s-a decis efectuarea unor teste de optimizare a procesului de EAO.

6.1.2. Optimizarea procesului de EAO folosind GB, CVR și PG

Pe parcursul acestor teste a fost studiată influența Q_{aer} asupra EAO folosind E.L. din CVR și PG și influența $I_{\text{E.L.}}$ folosind E.L. din CVR. Practic, au fost efectuate teste de EAO la valori ale Q_{aer} cuprinse între 10 și 80 mL/min (pentru CVR) și între 10 și 40 mL/min (pentru PG). În toate cazurile descrise, introducerea aerului în sistem s-a realizat așa cum este indicat în Fig. 4.1.C, folosind simultan secțiunile (C2) și (C3). Pentru fiecare dintre cele 3 materiale selectate, studiile privind EAO au debutat pornind de la valorile de $I_{\text{E.L.}}$ stabilite prin VH.

Condițiile de operare pentru testele de EAO efectuate cu fiecare tip de material și rezultatele obținute pentru PGP sunt prezentate în Tabelul 6.1

Tabelul 6.1. Teste de optimizare a EAO folosind E.L. din GB, CVR și PG în regim galvanostatic și rezultatele obținute pentru PGP

Material catodic	$I_{\text{E.L.}}$ (mA)	Q_{aer} (mL/min)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{f}}$ (ppm)	$r_{\text{F,G}}$ (%)	$W_{\text{S,G}}$ (kWh/kg)
GB	-2	10	7	57	5
CVR	-12,5	20	61	76	7
	-15	10	73	76	6
		20	73	76	7
		40	71	74	7
		80	69	72	6
PG	-40	10	124	49	8
		20	111	43	9
		40	128	50	8

Așa cum se poate observa din Tabelul 6.1, prin utilizarea sistemului original de aerare, bazat pe M.A.E, valoarea Q_{aer} are o influență redusă asupra eficienței procesului de EAO. Practic, rezultatele obținute pentru PGP folosind E.L. din CVR și PG nu se modifică semnificativ în funcție de valoarea Q_{aer} testată. Pentru EAO folosind E.L. din PG, valoarea optimă a Q_{aer} a fost considerată 40 mL/min, condiții în care s-au obținut cele mai bune rezultate pentru $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{f}}$ și $r_{\text{F,G}}$. Deoarece pentru EAO folosind E.L. din CVR rezultatele obținute sunt foarte apropiate, indiferent de valoare Q_{aer} impusă, s-a stabilit ca fiind optimă cea mai mică valoare testată a Q_{aer} , de 10 mL/min, deoarece implică cele mai scăzute costuri asociate asigurarea necesarului de O_2 .

Influența $I_{\text{E.L.}}$ asupra EAO folosind E.L. din CVR a fost testată la $Q_{\text{aer}} = 20$ mL/min și s-a constatat că rezultatele obținute pentru $r_{\text{F,G}}$ și $W_{\text{S,G}}$ sunt, practic, identice, însă

productivitate este mai mare în cazul în care valoarea $I_{E.L.}$ este mai mare (-15 mA). Din acest motiv am considerat că valoarea $I_{E.L.}$ de -15 mA este optimă pentru modul de lucru galvanostatic.

Având în vedere productivitatea extrem de scăzută a E.L. din GB, s-a renunțat la studiul influenței Q_{aer} asupra EAO, efectuându-se doar un singur experiment, comparativ, în regim galvanostatic, la $Q_{aer} = 10$ mL/min și $I_{E.L.} = -2$ mA.

În urma testelor de EAO folosind E.L. din GB, CVR și PG, s-a constatat că cea mai mare productivitate s-a obținut folosind E.L. din PG, pentru care s-a înregistrat o valoare a $[H_2O_2]_f$ de 128 ppm. Cu toate acestea, chiar dacă productivitatea cea mai ridicată s-a obținut folosind E.L. din PG, cel mai eficient material pentru EAO a fost considerat CVR pentru că, în acest caz, s-au obținut valori net superioare pentru $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$.

Creșterea eficienței EAO datorită introducerii aerului sub formă de bule fine, folosind M.A.E. este confirmată de productivitatea mult mai ridicată obținută în acest caz folosind E.L. din CVR (71 ppm) față de cea obținută în regim potențiosstatic, prin simpla injectare a aerului în fluxul de electrolit (≈ 40 ppm).

Având în vedere rezultatele prezentate anterior, în continuare s-a efectuat studiul EAO în regim de acumulare folosind CVR.

Studiul EAO în regim de acumulare de lungă durată a fost efectuat în condiții galvanostatice folosind E.L. din CVR la parametrii operaționali optimi stabiliți anterior ($Q_{aer} = 10$ mL/min, $I_{E.L.} = -15$ mA). Durata studiului de EAO în regim de acumulare de lungă durată a fost de aproape 6 ore.

Pe parcursul testului de acumulare efectuat în acest caz, s-a observat că tendința de plafonare a curbei ce indică producția de H_2O_2 este mult mai redusă decât în cazul testelor potențiosstatice. În plus, chiar dacă, în timp, r_F scade și W_S crește, acești parametri se mențin la valori acceptabile (r_F peste 50% și W_S sub 9 kWh/kg) pe o perioadă de aproximativ 3 h

La finalul testului de acumulare de lungă durată, după 6 h, $[H_2O_2]_f$ atinge o valoare de 278 ppm, în condițiile unui $r_{F,G}$ de 49% și a unui $W_{S,G}$ de 9 kWh/kg.

Aceste rezultate obținute în regim galvanostatic folosind E.L. din CVR sunt mult mai promițătoare decât cele obținute în regim potențiosstatic folosind același tip de material.

Pe baza rezultatelor obținute în urma testului de acumulare de lungă durată este confirmat încă o dată faptul că îmbunătățirile efectuate, referitoare la modalitatea de

introducere a aerului și operarea în regim galvanostatic, sunt benefice pentru creșterea eficienței procesului de EAO în regim de acumulare chiar și de lungă durată.

După efectuarea testelor de optimizare și acumulare efectuate folosind materiale carbonice comerciale, s-a decis testarea materialului reciclat și anume a GGR. Astfel că, în cele ce urmează, sunt prezentate testele efectuate și rezultatele obținute folosind acest tip de material.

6.2. Teste de EAO folosind material carbonic reciclat: GGR

Într-o primă etapă, pentru testele de EAO au fost folosite, pentru construcția E.L., GGR cu diametrul cuprins între 0,60 mm și 2 mm, obținute prin sfărâmarea unor bare de grafit recuperate din baterii Zn-C uzate.

Înainte de efectuarea testelor de EAO folosind E.L. din GGR, s-a stabilit prin VH că valoarea optimă a $I_{E.L.}$ pentru exploatarea E.L. din GGR este de -20 mA.

Folosind o serie de electrozi 3D confecționați din GGR, au fost efectuate mai multe teste de optimizare cu privire la $I_{E.L.}$, Q_{aer} și la dimensiunile GGR. Pe parcursul tuturor acestor teste, oxigenarea catodului s-a realizat folosind sistemul original de aerare bazat pe utilizarea M.A.E (v. Fig. 4.1.C, folosind simultan secțiunile (C2) și (C3)) iar curgerea electrolitului s-a realizat conform modelului din Fig. 4.2 (E).

6.2.2. Optimizarea procesului de EAO folosind E.L. din GGR

Condițiile în care s-au efectuat testele de optimizare a $I_{E.L.}$ și Q_{aer} folosind E.L. din GGR și rezultatele obținute pentru PGP sunt prezentate în Tabelul 6.2

Tabelul 6.2. Teste de optimizare a $I_{E.L.}$ și Q_{aer} folosind E.L. din GGR exploatat în regim galvanostatic și rezultatele obținute pentru PGP

Material catodic	$I_{E.L.}$ (mA)	Q_{aer} (mL/min)	$[H_2O_2]_f$ (ppm)	$r_{F,G}$ (%)	$W_{S,G}$ (kWh/kg)
GGR (0,6<d<2 mm)	-10	10	34	53	5
	-20		41	33	10
	-30		41	22	17
	-40		50	19	21
	-40	20	38	15	28

Așa cum se poate observa din Tabelul 6.2, la $Q_{\text{aer}} = 10 \text{ mL/min}$, pentru valori ale $I_{\text{E.L.}}$ de -20; -30 și -40 mA, se obțin rezultate similare în ceea ce privește $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{f}}$, însă $r_{\text{F,G}}$ este din ce în ce mai scăzut, atingând valori de 33, 22 și, respectiv, 19%. În concordanță, $W_{\text{S,G}}$ crește o dată cu creșterea valorii de $I_{\text{E.L.}}$ aplicat și atinge cele mai mari valori la $I_{\text{E.L.}} = -40 \text{ mA}$ ($W_{\text{S,G}} = 21 \text{ kWh/kg}$). Cele mai bune rezultate pentru E.L. din GGR se obțin pentru $Q_{\text{aer}} = 10 \text{ mL/min}$ și $I_{\text{E.L.}} = -10 \text{ mA}$.

Pe baza rezultatelor prezentate în Tabelul 6.2 se constată că o creștere a Q_{aer} nu conduce la creșterea eficienței EAO folosind E.L. din GGR. Dimpotrivă, rezultatele obținute pentru aceeași valoare a $I_{\text{E.L.}}$ ($I_{\text{E.L.}} = -40 \text{ mA}$) și Q_{aer} diferite sunt mai puțin satisfăcătoare la debitul mai mare. În mod concret, la $Q_{\text{aer}} = 20 \text{ mL/min}$, rezultatele obținute sunt mai slabe față de cele obținute la $Q_{\text{aer}} = 10 \text{ mL/min}$.

În continuare, s-a decis testarea influenței dimensiunilor GGR asupra EAO [67]. În acest caz, s-a decis efectuarea unor teste de EAO folosind GGR cu diametre între $0,5 < d < 1,0 \text{ mm}$; $1,0 < d < 2,0 \text{ mm}$ și $2,0 < d < 3,0 \text{ mm}$. Valorile PGP obținute pentru fiecare interval de diametre testat, la diferite durate ale experimentelor, sunt prezentate în Tabelul 6.3.

Tabelul 6.3. Influența diametrului GGR asupra PGP evaluați în regim galvanostatic pentru E.L. din GGR

Nr. crt.	Diametru GGR (mm)	$I_{\text{E.L.}}$ (mA)	t (min)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{f}}$ (ppm)	$r_{\text{F,G}}$ (%)	$W_{\text{S,G}}$ (kWh/kg)
1	2,0 < d < 3,0	-10	30	18	55	5
2	1,0 < d < 2,0			15	48	6
3	0,5 < d < 1,0			12	37	8
4	0,6 < d < 2,0	-10	60	34	53	5
5	2,0 < d < 3,0			27	42	7

Așa cum se poate observa din primele 3 rânduri ale Tabelului 6.3, în cadrul testelor de scurtă durată (30 min.), cele mai bune rezultate cu privire la PGP s-au obținut folosind GGR cu diametru cuprins între 2 și 3 mm. Totodată, cea mai slabă eficiență s-a obținut în cazul în care au fost utilizate granule cu diametru $0,5 < d < 1,0 \text{ mm}$.

Scăderea eficienței procesului de EAO odată cu scăderea diametrului GGR poate fi explicată prin formarea unui strat compact de GGR în care se formează canale preferențiale de curgere ale electrolitului. Totodată, acest strat compact poate avea un

puternic efect de ecranare, determinând o distribuție extrem de neuniformă a potențialului în volumul electrodului 3D.

În cazul GGR cu dimensiuni mari ($2 < d < 3$ mm), chiar dacă se asigură o curgere uniformă a electrolitului prin stratul electrodic, suprafața efectivă de lucru a acestuia este micșorată, determinând o reducere a eficienței procesului de EAO.

Pe bază datelor din liniile 4 și 5 ale Tabelului 6.3 se poate compara eficiența procesului de EAO pentru E.L. din GGR cu dimensiuni între 2 și 3 mm cu cea a E.L. din GGR cu dimensiuni între 0,6 și 2 mm. În aceste cazuri, cele mai bune rezultate cu privire la PGP s-au obținut folosind E.L. din GGR cu diametrul cuprins între 0,6 și 2 mm. Această eficiență sporită poate fi datorată faptului că, prin utilizarea unor dimensiuni neuniforme, se asigură atât o curgere uniformă a electrolitului prin stratul de GGR cât și o suprafață electrodică de lucru mare.

6.2.3. Teste de EAO în regim de acumulare de lungă durată cu E.L din GGR

Studiul EAO în regim de acumulare de lungă durată folosind E.L. din GGR a fost efectuat în condițiile optime stabilite anterior ($Q_{\text{aer}} = 10$ mL/min și $I_{\text{E.L.}} = -10$ mA, GGR cu diametrul cuprins între 0,6 și 2 mm), pe o durată de timp de ≈ 2 h.

La finalul testului de acumulare de lungă durată, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{f}}$ atinge o valoare de 57 ppm, în condițiile unui $r_{\text{F,G}}$ de 41% și unui $W_{\text{S,G}}$ de 7 kWh/kg. Productivitatea obținută în regim de acumulare de lungă durată folosind E.L. din GGR este îmbunătățită față de studiul în regim de acumulare de 1 h, însă rezultatele privitoare la $r_{\text{F,G}}$ și $W_{\text{S,G}}$ se degradează în mod evident.

După efectuarea testelor de optimizare și a celor de acumulare folosind materialele carbonice selectate pentru studiul procesului de EAO, în continuare se va face prezentarea comparativă a rezultatelor obținute și, implicit, evaluarea comparativă a performanțelor materialelor testate în raport cu procesul de EAO.

6.3. Compararea rezultatelor obținute în regim galvanostatic folosind cele 4 tipuri de materiale

În cele ce urmează sunt prezentate comparativ rezultatele obținute, în condiții optimizate, pentru fiecare din materialele testate (GB, CVR, PG și a GGR), după 1 h de

EAO în regim de acumulare [68]. Evoluția în timp a PIP pentru cele 4 materiale catodice testate este prezentată în Fig. 6.6.

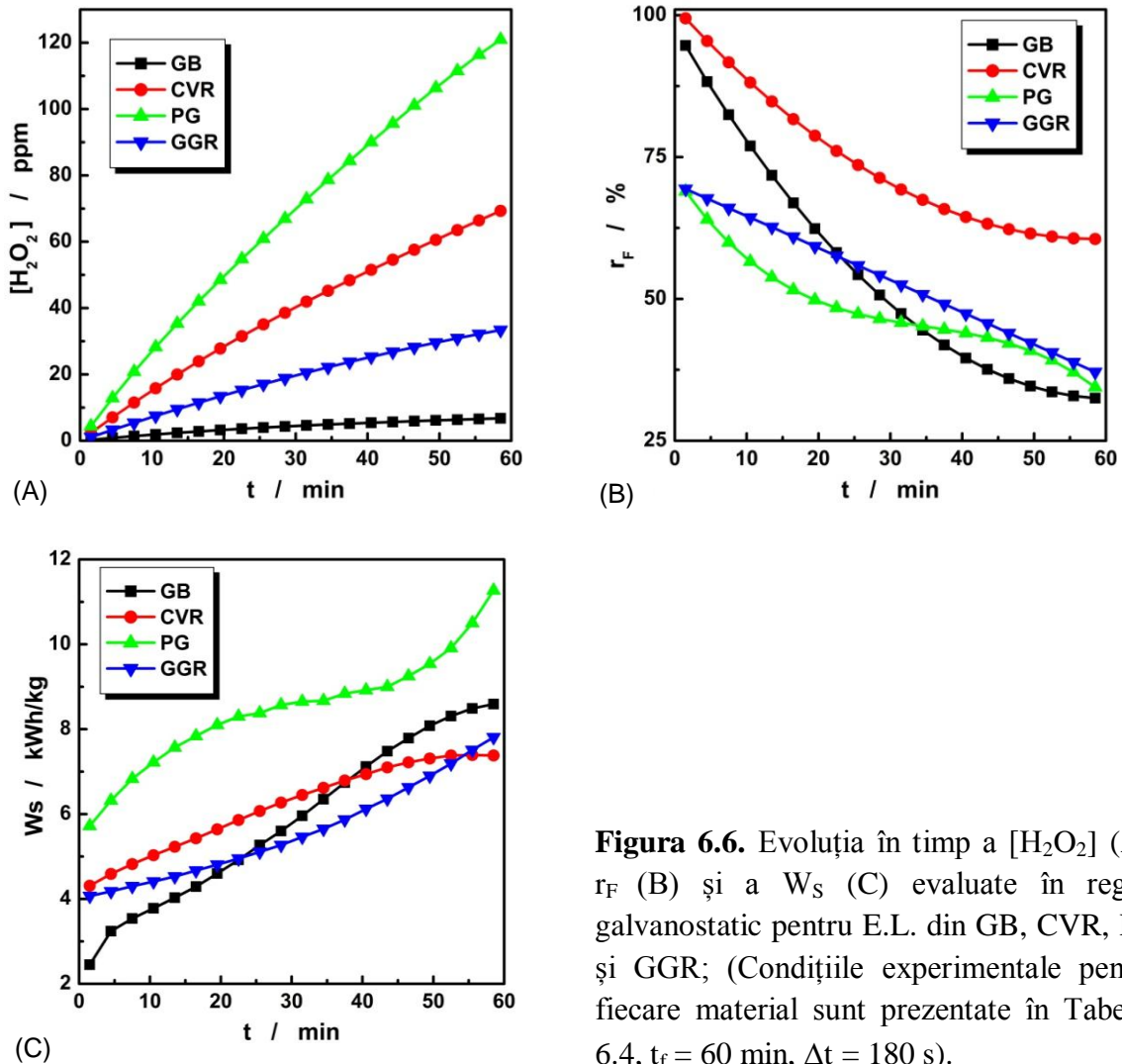


Figura 6.6. Evoluția în timp a $[H_2O_2]$ (A), r_F (B) și a W_S (C) evaluate în regim galvanostatic pentru E.L. din GB, CVR, PG și GGR; (Condițiile experimentale pentru fiecare material sunt prezentate în Tabelul 6.4, $t_f = 60$ min, $\Delta t = 180$ s).

Așa cum se poate observa din Fig. 6.6 (A), E.L. din PG asigură cea mai bună productivitate, fiind urmat de cei confecționați din CVR și GGR, iar cea mai scăzută productivitate se obține folosind E.L. din GB.

Din Fig. 6.6 (B) se observă că, folosind E.L. din CVR, se obțin cele mai bune valori ale r_F care, în acest caz, pornește de la $\sim 100\%$ și scade continuu, până la valori de 60% la sfârșitul testului. Pentru E.L. din PG și GGR, r_F atinge o valoare maximă la începutul experimentului și scade considerabil în timp, atingând valori mici, sub 40%. Cea mai accentuată scădere a r_F se înregistrează când se utilizează E.L. din GB.

Din Fig. 6.6 (C) se poate observa că cel mai mare W_S se obține folosind E.L. din PG. W_S pentru celelalte 3 materiale catodice testate variază în timp în mod aproape similar.

Condițiile optime stabilite pentru cele 4 materiale testate și valorile PGP obținute în aceste condiții sunt prezentate în Tabelul 6.4.

Tabelul 6.4. Valorile PGP obținute în condiții optime pentru fiecare material testat

Material catodic	$I_{E.L.}$ (mA)	Q_{aer} (mL/min)	$[H_2O_2]_f$ (ppm)	$r_{F,G}$ (%)	$W_{S,G}$ (kWh/kg)
GB	-2	10	7	57	5
CVR	-15	10	73	76	6
PG	-40	40	128	50	8
GGR	-10	10	34	53	5

Comparând valorile PGP obținute pentru fiecare material testat, prezentate în Tabelul 6.4, se observă că, folosind E.L. din GB, se obține cel mai bun $W_{S,G}$ și un $r_{F,G}$ satisfăcător, însă, tot în acest caz, se obține și cea mai mică productivitate. La nivel industrial, folosirea GB ar necesita utilizarea unor reactoare imense pentru a asigura o suprafața electrodică adecvată unei productivități sporite.

CVR pare să fie cel mai eficient material pentru EAO, acesta asigurând o productivitate satisfăcătoare, un $r_{F,G}$ bun și un $W_{S,G}$ mic. Din păcate, utilizarea CVR la nivel industrial este dificilă din cauza fragilității și a prețului ridicat pe care acesta le prezintă.

Folosind E.L. din PG, se obține cea mai mare productivitate, însă, în acest caz, eficiența este redusă, obținându-se cea mai mare valoare pentru $W_{S,G}$ și cea mai mică valoare pentru $r_{F,G}$.

GGR prezintă rezultate satisfăcătoare, în special în raport cu $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$. Productivitatea nu este foarte ridicată în acest caz, însă, prin comparație cu materialele disponibile comercial și intens utilizate pentru EAO, rezultatele obținute folosind acest tip de material pot fi considerate extrem de promițătoare.

Pe baza rezultatelor prezentate anterior se poate preciza că utilizarea GGR reprezintă o alternativă ieftină la materialele carbonice 3D disponibile comercial pentru EAO deoarece prezintă un cost extrem de redus și performanțe satisfăcătoare fără o pregătire prealabilă complexă sau costisitoare.

Rezultatele obținute în lucrarea de față sunt comparabile cu cele obținute în condiții similare în cadrul altor lucrări prezentate în literatură [20, 23, 33, 69, 70].

Pentru a putea compara mai riguros performanțele GGR și CVR, au fost efectuate teste de EAO în regim de acumulare de lungă durată folosind E.L. confecționați din cele

două materiale. Experimentele s-au derulat timp de 2 h și 10 min în condițiile considerate optime pentru fiecare dintre aceste materiale. Prin compararea rezultatelor obținute folosind cele două materiale, s-a constatat că productivitatea obținută folosind E.L. din CVR este dublă față de cazul în care se utilizează GGR, însă trebuie ținut cont și de faptul că $I_{E.L.}$ este cu 50% mai mare în cazul CVR. Valorile obținute pentru $r_{F,G}$ sunt comparabile iar cele obținute pentru $W_{S,G}$ sunt, practic, identice.

De menționat este faptul că utilizarea GGR permite efectuarea unor teste de electroactivare a suprafeței GGR pentru menținerea eficienței EAO. În acest context, au fost efectuate teste de electroactivare galvanostatică.

6.5. Teste de electroactivare galvanostatică auto-adaptativă a GGR

În contextul menționat, s-a decis testarea posibilităților de electroactivare *in situ* (EAIS) a GGR folosind tehnica multi-impulsurilor auto-adaptative [71] de curent utilizând un protocol format din trei etape: (I) *electrosinteză propriu-zisă a H_2O_2* , (II) *anodizare*, (III) *reducere parțială*.

Având protocolul de activare stabilit, au fost efectuate o serie de teste pentru a studia influența potențialelor limitative impuse pentru finalizarea etapei de oxidare și a celei de reducere asupra eficienței protocolului de activare. Acesta din urmă a fost estimată pe baza curentului $I_{E.D.}$ înregistrat cu ajutorul DAFAO.

În urma testelor efectuate, s-a concluzionat că, indiferent parametrii electrici impuși pe parcursul protocolului de EAIS aplicat, încercările de creștere a eficienței EAO au eșuat.

În contextul prezentat anterior și pe baza datelor din literatură [72], s-a decis perfecționarea protocolului de activare prin introducerea unei etape suplimentare în cadrul acestuia. Această nouă etapă, denumită generic "de spălare", presupune deconectarea E.L. după aplicarea etapelor de anodizare și reducere parțială pentru o durată de timp prestabilită. Totodată, pe parcursul noii etape de spălare, electrolitul este pompat în continuare prin REFP.

Prin aplicarea acestui nou protocol de activare, s-au obținut rezultate promițătoare în ceea ce privește menținerea constantă și chiar creșterea valorii $I_{E.D.}$ înregistrate la finalul etapelor de producție astfel că, s-a decis studierea influenței duratei etapei de producție și a etapei de spălarea asupra eficienței EAO. Valorile parametrilor electrici și/sau de timp

pentru fiecare etapă și rezultatele obținute pentru fiecare test efectuat sunt prezentate în Tabelul 6.9.

Tabelul 6.9. Influența durate etapei de producție și a etapei de spălare asupra EAO

Etapa I		Etapa II		Etapa III		Etapa IV	Ciclul 1	Ciclul 5	Modificare I _{E.D.}
I _{E.L.} (mA)	t (s)	I _{E.L.} (mA)	E _{E.L. max.} (V)	I _{E.L.} (mA)	E _{E.L. min.} (V)	t (s)	I _{E.D.} (μA)	I _{E.D.} (μA)	%
-10	120	50	0,9	-50	-0,6	20	2,01	2,04	+1,5
	120					60	2,01	2,12	+5,5
	180					60	2,01	2,25	+11,9

Evaluând rezultatele obținute cu privire la modificarea I_{E.D.}, prezentate în Tabelul 6.9, se observă că, cele mai bune rezultate s-au obținut pentru o durată de 180 s a etapei de producție și o durată de 60 s pentru etapa de spălare.

7. Studii referitoare la transportul de masă

Cu ajutorul valorilor curentului limită (I_L) evaluate în urma măsurătorilor efectuate prin VH pe E.L. din CVR 100 ppi, au fost calculate, folosind relațiile de calcul din literatură, valorile coeficientului de transport de masă (k_m), și ale produsului $k_m \cdot Av$ (aria volumică) și valorile pentru criteriile adimensionale Reynolds pentru electrozi poroși (Re_p), Sherwood (Sh), Schmidt (Sc) și Lewis (Le) Valorile obținute au fost evaluate comparativ cu cele prezentate în literatură [73-76].

8. Proiectarea unei instalații pentru EAO

A fost propusă schema tehnologică a unei instalații pilot pentru EAO pe baza cercetărilor experimentale. Schema tehnologică include REFP, DAFAO, M.A.E.

REFP poate fi echipat cu ADS-O₂ sau GB pe post de anod și materialul carbonic (GB, CVR, PG sau GGR) pe post de catod iar în funcție de materialul catodic ales, se poate aplica protocolul de electroactivare folosind tehnica multiimpulsurilor autoadaptative propus în această lucrare.

Au fost efectuate calculele de bilanț de materiale pentru a stabili necesarul de materiale pentru obținerea unei productivități de 1 kg/h H₂O₂ de concentrație 1 % (1000 ppm) și a fost evaluat bilanțul de tensiune la nivel REFP pe durata unui test de EAO folosind GGR.

9. Teste de depoluare folosind H₂O₂

Au fost efectuate teste de depoluare a unor probe de apă poluate cu albastru de metilen cu reactivul Fenton atât în fază omogenă cât și în fază eterogenă. Folosind ambele tipuri de reactiv au fost obținute randamente de decolorare apropiate de 100%.

În acest caz, utilizarea reactivului Fenton în fază eterogenă este preferată datorită avantajelor pe care le prezintă referitoare la eficiență ridicată la valori de pH neutru și posibilitatea de recuperare a catalizatorului solid la finalul etapei de depoluare.

10. Concluzii generale

Principalele **contribuții personale** au constat în:

A. Proiectarea, realizarea și testarea unui stand experimental pentru studiul EAO

- standul experimental elaborat include reactorul electrochimic tip filtru-presă (REFP) și detectorul amperometric în flux pentru apa oxigenată (DAFAO).
- prin includerea în standul experimental elaborat a unui REFP a fost posibilă efectuarea de studii de EAO folosind mai multe tipuri de materiale carbonice comerciale (GB, CVR 100 și 500 ppi, PG) și reciclate (GGR), iar implementarea unui DAFAO original a permis monitorizarea cu ușurință a procesului de EAO pe parcursul testelor efectuate.

B. Studiul EAO în regim potențiostatic pe materiale carbonice 2D și 3D

B.1. Teste de EAO în regim potențiostatic folosind CVR 100 ppi

În acest caz, aerul a fost barbotat în rezervorul de catolit iar curgerea electrolitului s-a realizat prin volumul electrodului, în paralel cu liniile de câmp electric. Folosind acest tip de material au fost stabilite:

- ✓ datele de pornire pentru studiul EAO prin măsurători prin VH;
- ✓ cele mai bune condiții de operare în regim de acumulare de 1h referitoare la debitul de electrolit, debitul de aer și potențialul aplicat la nivelul electrodului și a fost efectuat un test de acumulare de lungă durată (4h).

În urma testelor de optimizare a parametrilor de operare s-a constat că:

- este necesară introducerea suplimentară de aer în sistem;
- modalitatea de introducere a O_2 în sistem influențează într-o mare măsură eficiența EAO. Barbotarea aerului în rezervorul de catolit cu debite mici nu asigură o oxigenare eficientă iar barbotarea aerului cu debite mari duce la o scădere a eficienței EAO care poate fi cauzată de descompunerea H_2O_2 acumulată prin agitarea excesivă a soluției de electrolit și/sau antrenarea acesteia în faza de vapori;
- valoarea de pornire pentru potențialul aplicat electrodului de lucru, stabilită prin măsurători prin VH, a fost confirmată în urma testelor efectuate la diferite valori ale acestuia.

Rezultatele nesatisfăcătoare obținute la finalul testului în regim de acumulare de lungă durată pot fi cauzate și de: pasivarea suprafeței electrodului, tipul de curgere al electrolitului, descompunerea H_2O_2 și de evoluția unor reacții secundare.

B.2. Teste de EAO în regim potențiostatic folosind CVR 500 ppi

În acest caz, aerul a fost injectat în fluxul de catolit la intrarea acestuia în REFP, iar curgerea electrolitului s-a realizat prin porii CVR 500 ppi, perpendicular pe liniile de câmp electric. Folosind acest tip de material, au fost stabilite:

- ✓ datele de pornire pentru studiul EAO, efectuând măsurători prin VH;
- ✓ cele mai bune condiții de operare în regim de acumulare de 1h referitoare debitul de aer și la potențialul aplicat la nivelul electrodului și a fost efectuat un test de acumulare de lungă durată (2 h) în condițiile optime stabilite.

În urma testelor de optimizare a parametrilor de operare s-a constat că:

- eficiența cea mai ridicată s-a obținut la debite mici de aer ceea ce indică, prin compararea rezultatelor cu cele obținute pentru CVR 100 ppi, o oxigenare mai eficientă a electrolitului prin injectarea aerului în fluxul de catolit față de cazul în care aerul a fost barbotat în rezervorul de catolit, însă și în acest caz, prin barbotarea aerului cu debite mari se pot introduce bule mari în REFP, ceea ce poate cauza blocarea suprafeței E.L. prin formarea unor perne de aer;
- testele efectuate la diferite valori ale $E_{E.L.}$ au confirmat stabilirea corectă a valorii potențialului aplicat pe baza măsurătorilor prin VH.

În urma testului de acumulare de lungă durată (2h) s-a constat că:

- viteza de acumulare a H_2O_2 după 1h de recirculare soluției de electrolit devine nesemnificativă. Din această cauză, se realizează o concentrare scăzută, ceea ce duce la

obținerea unor valori mici pentru $r_{F,G}$ și prin urmare la înregistrarea unor valori mari pentru $W_{S,G}$;

- rezultatele nesatisfăcătoare poate fi cauzate de modul de introducere al aerului și de dificultatea realizării unui control riguros al potențialului în cazul în care se injectează aer în sistem.

B.3. Teste de EAO în regim potențiostatic folosind PG, GGR și GB

- pe parcursul testelor de EAO folosind PG, GGR și GB s-a constatat că, operarea în regim potențiostatic în cazul în care se injectează aer continuu în sistem este practic imposibilă din cauză că bulele de aer blochează capilarelor Luggin ce fac legătura cu electrozii de referință, conducând astfel la imposibilitatea unui control riguros al potențialului aplicat la nivelul E.L. și, implicit, al procesului;

Prin compararea rezultatelor obținute în regim potențiostatic, s-a constatat că, productivitatea obținută folosind E.L. din CVR 100 ppi și CVR 500 ppi sunt apropiate (43 ppm respectiv 40 ppm), însă rezultatele obținute în ceea ce privește $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$ sunt mai bune folosind CVR 100 ppi. Chiar și în aceste condiții, s-a decis continuarea studiilor privind EAO folosind exclusiv E.L. din CVR 500 ppi deoarece asigură o curgere îmbunătățită a electrolitului prin volumul electrodului.

C. Teste de EAO în regim galvanostatic folosind diferite materiale carbonice

În acest caz aerul a fost injectat în fluxul de catolit, după care cele două fluxuri au fost introduse într-o pompă centrifugă folosită pe post de mixer aer-electrolit.

C.1. Teste de EAO folosind materiale carbonice comerciale: GB, CVR și PG

Prin compararea rezultatelor obținute în condiții optime pentru fiecare material s-a constatat că:

- cea mai mare productivitate s-a obținut folosind PG, însă în acest caz s-a obținut cel mai mic $r_{F,G}$ și evident cel mai mare $W_{S,G}$;
- folosind GB, rezultatele sunt satisfăcătoare în ceea ce privește $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$, dar productivitatea este foarte scăzută;
- cel mai eficient material dintre cele testate în acest caz, este CVR. Pentru acest material, se obține o productivitate satisfăcătoare cu cele mai bune valori pentru $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$;
- rezultatele satisfăcătoare obținute în regim de acumulare de lungă durată, de aproximativ 6 h, folosind CVR confirmă că:
 - noua modalitate de introducere a aerului în REFP este eficientă;
 - operare în regim galvanostatic este benefică.

C.2. Teste de EAO folosind material carbonic reciclat: GGR

- a fost confecționat un catod din granule de grafit recuperat din baterii Zn-C uzate și au fost efectuate teste pentru stabilirea celor mai bune condiții de operare a EAO referitoare la debit de aer, curent aplicat și dimensiunile granulelor;
- rezultatele obținute în condiții optime folosind GGR sunt satisfăcătoare ținând cont de tipul de material utilizat și de pregătirea minimă efectuată înainte de utilizarea acestora.

D. Compararea performanțelor celor 4 tipuri de materiale testate în regim de operare galvanostatic

- valorile obținute pentru r_F , folosind GGR sunt apropiate de cele obținute cu PG și GB iar cele obținute pentru $W_{S,G}$ sunt similare cu cele obținute folosind toate tipurile de materiale comerciale testate;
- GGR reprezintă o alternativă foarte ieftină și promițătoare la materialele catodice carbonice disponibile comercial (GB, CVR, PG);
- prin compararea rezultatelor obținute în regim de acumulare folosind CVR cu cele obținute folosind GGR s-a constatat că deși productivitatea este mai scăzută pentru GGR, rezultatele obținute în ceea ce privește $r_{F,G}$ și $W_{S,G}$ sunt comparabile;
- productivitatea GGR poate fi crescută prin aplicarea unor tehnici de activare a suprafeței acestora. În acest context, s-a decis testarea posibilităților de electro-activare *in situ* a GGR.

E. Teste de electroactivare in situ a GGR

E.1. Teste de electro-activare in situ în 3 etape: producție, oxidare și reducere.

- indiferent de valorile parametrilor electrici aplicați în etapele de oxidare și reducere, nu s-a reușit o menținere constantă sau o îmbunătățirea în timp a eficienței GGR pentru EAO.

E.2. Teste de electro-activare in situ în 4 etape: producție, oxidare, reducere și spălare

- în condițiile optime stabilite pentru acest tip de protocol, s-a obținut o menținere constantă a eficienței EAO în timp, ceea ce semnifică faptul că performanțele GGR pot fi îmbunătățite prin aplicarea acestui tip de protocol de activare.

F. Evaluările rezultate din calculele referitoare la transportul de masă pot servi pentru dimensionarea unui reactor electrochimic la scară mare (industrială)

G. Proiectarea unei instalații pentru EAO

G.1. Propunerea unei scheme tehnologice pentru instalație pilot pentru EAO

- schema instalației propusă include toate echipamentele necesare pentru EAO și monitorizarea procesului;
- instalația propusă poate fi exploatată în regim de acumulare, cu sau fără aplicarea protocolului de activare a materialului catodic.

G.2. Calcule de bilanț de materiale

- a fost stabilit necesarul de materiale pentru obținerea unei productivități de 1 kg/h H₂O₂ de concentrație 1 % (1000 ppm).

H. Teste de depoluare folosind reactivul Fenton

H.1. Teste de depoluare utilizând reactivul Fenton în fază omogenă și eterogenă

- cu ambele tipuri de reactiv Fenton, în condițiile optime stabilite, au fost obținute randamente de decolorare apropiate de 100% într-un timp scurt de contact al reactivului cu poluantul.

În vederea transunerii procesului de depoluare la scară industrială, se preferă utilizarea reactivul Fenton în fază eterogenă datorită avantajelor pe care acesta le prezintă (eficiență ridicată la valori de pH neutru, posibilitate de utilizare a unui catalizator solid care poate fi recuperat la finalul procesului de depoluare).

H.2. S-a propus o schemă de operații pentru cuplare a procesului de depoluare cu procesul de EAO.

Posibilitatea de utilizarea a electrozilor 3D din GGR pentru EAO deschide noi direcții de cercetare ce pot fi orientate spre creșterea eficienței EAO prin stabilirea grosimii optime a stratului de granule și prin aplicarea protocolului de activare stabilit.

De asemenea, pot fi testate posibilitățile de cuplare ale procesului de EAO folosind GGR cu procese de depoluare pentru diferite categorii de poluanți.

Bibliografie selectivă

- [1] V. Poza-Nogueiras, E. Rosales, M. Pazos, M. A. Sanroman, *Chemosphere*, **2018**, 201, 399.
- [2] I. Sires, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, *Environ. Sci. Poll. Res.*, **2014**, 21, 8336.
- [3] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, *Desalination*, **2012**, 299, 1.
- [4] M. A. Oturan, M. Zhou, I. Sirés, *Springer*, **2018**, 61.
- [5] R. L. Myers, *Greenwood Press, United States of America*, **2007**.
- [6] Global Industry Analysts, Inc. (GIA): <https://www.strategyr.com/MarketResearch/market-report-infographic-hydrogen-peroxide-forecasts-global-industry-analysts-inc.asp>, Accesat: septembrie 2019
- [7] E. Brillas, C. A. Martínez-Huitle, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, 166-167, 603.
- [8] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, V. J. P. Vilar, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, 202, 217.

- [9] S. Garcia-Segura, J. D. Oconb, M. N. Chong, *Process Saf. Environ. Prot.*, **2018**, 113, 48.
- [10] M. Pushpalatha, B. M. Krishna, *International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology*, **2017**, 3, 439.
- [11] H. Monteil, Y. Péchaud, N. Oturan, M. A. Oturan, *Chem. Eng. J.*, **2019**, 376, 119577.
- [12] H. Mohammadi, B. Bina, A. Enrahimi, *Process Saf. Environ. Prot.*, **2018**, 117, 200.
- [13] S. O. Ganiyu M. Zhou, C. A. Martínez-Huitle, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, 235, 103.
- [14] G. Santana-Martínez, G. Roa-Morales, E. Martín del Campo, R. Romero, B.A. Frontana-Uribe, R. Natividad, *Electrochim. Acta*, **2016**, 195, 246.
- [15] E. Brillas, I. Sires, M.A. Oturan, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 6570.
- [16] G. Goor, J. Glenneberg, S. Jacobi, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, **2007**, 1.
- [17] B. Šljukić, C.E. Banks, R.G. Compton, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **2005**, 2, 1.
- [18] P. Ilea, *Editura Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca*, **2005**.
- [19] W. P. Mounfield, A. Garg, Y. Shao-Horn, Y. Roman-Leshkov, *Chemistry*, **2018**, 4, 16.
- [20] E. Petrucci, A. Da Pozzo, L. Di Palma, *Chem. Eng. J.*, **2016**, 283, 750
- [21] E. Peralta, *Sustainable Environment Research*, **2013**, 3, 259.
- [22] F. C. Walsh, L. F. Arenas, C. Ponce de León, G. W. Reade, I. Whyte, B. G. Mellor, *Electrochim. Acta*, **2016**, 215, 566.
- [23] B. Ramírez-Pereda, A. Álvarez-Gallegos, J. G. Rangel-Peraza, Y. A. Bustos-Terrones, *J. Environ. Manage.*, **2018**, 213, 279.
- [24] J. Li, Z. Ai, L. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 164,18.
- [25] X. Yu, M. Zhou, G. Ren, L. Ma, *Chem. Eng. J.*, **2015**, 263, 92.
- [26] G. Xia, Y. Lu, H. Xu, *Electrochim. Acta*, **2015**, 158, 390.
- [27] N. Li, S. Wang, J. An, Y. Feng, *Sci. Total Environ.*, **2018**, 630, 308.
- [28] L.F. Castenada, F. C. Walsh, J. L. Nava, C. Ponce de Leon, *Electrochim. Acta*, **2017**, 258, 1115.
- [29] J. M. Friedrich, C. Ponce-de-Leon, G. W. Reade, F. C. Walsh, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 561, 203.
- [30] W. Xing, M. Yin, Q. Lv, Y. Hu, C. Liu, J. Zhang, Oxygen solubility, diffusion coefficient and solution viscosity, **2014**, Cap. 2,
- [31] Z. Qiang, J.-H. Chang, C.-P. Huang, *Water Res.*, **2002**, 36, 85.
- [32] W. Zhou, L. Rajic, Y. Zhao, J. Gao, Y. Qin, A. N. Alshwabkeh, *Electrochim. Acta*, **2018**, 277, 185.
- [33] T. Pérez, G. Coria, I. Sirés, J. L. Nava, A. R. Uribe, *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 812, 54.
- [34] F. Yu, M. Zhou, L. Zhou, R. Peng, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2014**, 1, 320.
- [35] F. Yu, M. Zhou, X. Yu, *Electrochim. Acta*, **2015**, 163, 182.
- [36] E. Rosales, M. Pazos, M.A. Longo, M.A. Sanromán, *Chem. Eng. J.*, **2009**, 155, 62.
- [37] Y. Lu, G. Liu, H. Luo, R. Zhang, *Electrochim. Acta*, **2017**, 248, 29.
- [38] M. Giomo, A. Buso, P. Fier, G. Sandonà, B. Boye, G. Farnia, *Electrochim. Acta*, **2008**, 54, 808.
- [39] K. Scott, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 81, 1406.
- [40] A. Khataee, S. Sajjadi, S.R. Pouran, A. Hasanzadeh, S.W. Joo, *Electrochim. Acta*, **2017**, 244, 38
- [41] G. Divyapriya, I. Nambi, J. Senthilnathan, *Chemosphere*, **2018**, 209, 113.
- [42] Y. Wang, Y. Liu, K. Wang, S. Song, P. Tsiakaras, H. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, 165, 360.
- [43] L. Zhou, Z. Hu, C. Zhang, Z. Bi, T. Jin, M. Zhou, *Sep. Purif. Technol.*, **2013**, 111, 131.
- [44] L. Zhou, M. Zhou, C. Zhang, Y. Jiang, Z. Bi, J. Yang, *Chem. Eng. J.*, **2013**, 233, 185.

- [45] C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, *Studia Universitatis "Babeş-Bolyai", Seria Chimia*, **2009**, LIV Sp. Iss 1, 135.
- [46] C. Vlaic, S. A. Dorneanu, P. Ilea, *Studia Universitatis "Babeş-Bolyai", Seria Chimia*, **2011**, LVI, June, 2, 167.
- [47] A. Asghar, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud, M. Ahmad, S. U. B. M. Zain, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2017**, 76, 89.
- [48] L. Zhou, M. Zhou, Z. Hu, Z. Bi, K.G. Serrano, *Electrochim. Acta*, **2014**, 140, 376.
- [49] Z. Pan, K. Wang, Y. Wang, P. Tsiakaras, S. Song, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, 237, 392.
- [50] F. Yu, M. Zhou, X. Yu, *Electrochim. Acta*, **2015**, 163, 182.
- [51] C. A. Martinez-Huitle, M. A. Rodrigo, I. Sires, O. Scialdone, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 13362.
- [52] J. Kim, D. Kwon, K. Kim, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48, 2059.
- [53] H. Luo, C. Li, X. Sun, B. Ding, *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, 792, 110.
- [54] L. Oniciu, L. Mureşan, *Presa Universitară Clujeană*, **1998**, 116.
- [55] S. A. Dorneanu, A. D. Mărincean, P. Ilea, *Studia UBB Chemia*, **2016**, LXI, 155.
- [56] A. D. Mărincean, S. A. Dorneanu, P. Ilea, *Poster la Symposium SICHEM – 2016*, 8-9 septembrie **2016**, Bucureşti.
- [57] A. D. Mărincean, S. A. Dorneanu, P. Ilea, *Poster la RICCE 20 – 2017*, 6-9 septembrie **2017**, Poiana Braşov.
- [58] A. D. Mărincean, S. A. Dorneanu, P. Ilea, *Revista de chimie*, **2020**, 8, In press
- [59] T. Ling, B. Huang, M. Zhao, Q. Yan, W. Shen, *Bioresour. Technol.*, **2016**, 203, 89.
- [60] X. Li, I. Angelidaki, Y. Zhang, *J. Power Sources*, **2017**, 341, 357.
- [61] J. F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, *Electrochim. Acta*, **2017**, 246, 466.
- [62] J. F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, 208, 123.
- [63] J. F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, *Electrochem. Commun.*, **2018**, 89, 19.
- [64] J.F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, **2016**, 71, 65.
- [65] C. T. Wang, J. L. Hu, W. L. Chou, Y. M. Kuo, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 152, 601.
- [66] H. Zhang, Y. Li, H. Zhang, G. Li, F. Zhang, *Sci. Rep.*, **2019**, 9:1817, 1.
- [67] N. W. Tata, S.A. Dorneanu, A. D. Mărincean, *Lucrare de disertație, Cluj-Napoca*, **2019**.
- [68] A. D. Mărincean, S. A. Dorneanu, P. Ilea, *Poster la Symposium SICHEM – 2018*, 6-7 septembrie **2018**, Bucureşti.
- [69] Barbara de Oliveira, R. Bertazzoli, *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, 611, 126.
- [70] A. Chmayssem, S. Taha, D. Hauchard, *Electrochim. Acta*, **2017**, 225, 435.
- [71] C.A. Vlaic, S.A. Dorneanu, *Studia UBB - Chemia*, **2015**, LX(3), 141.
- [72] W. Zhou, J. Gao, K. Kou, X. Meng, Y. Wang, Y. Ding, Y. Xu, H. Zhao, S. Wu, Y. Qin, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2018**, 83, 59.
- [73] P. H. F.J. Recio, L. Vazquez, C. Ponce de León, F.C. Walsh, *Electrochim. Acta*, **2013**, 90, 507.
- [74] F. F. Rivera, C. P. de León, J. L. Nava, F. C. Walsh, *Electrochim. Acta*, **2015**, 163, 338.
- [75] A.H. Sulaymon, A.H. Abbar, *Electrolysis*, **2012**, Cap. 9, 190.
- [76] V. Reyes-Cruza, I. González, M.T. Oropez, *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 4417.