

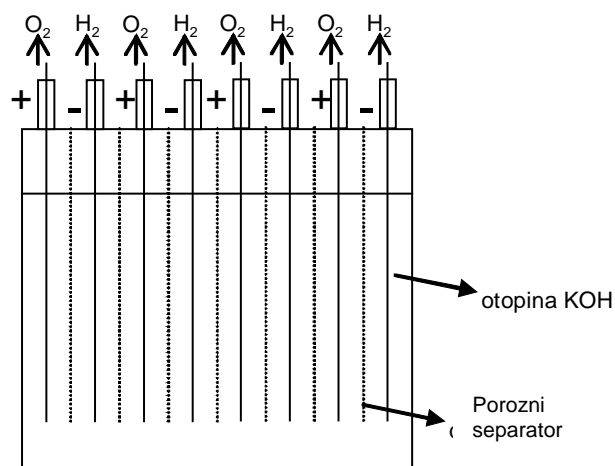
ELEKTROKEMIJSKI REAKTORI

Tipovi elektrokemijskih reaktora koji se primjenjuju u industrijskoj praksi vrlo su različiti s obzirom na različite zahtjeve za provedbu elektrokemijske reakcije. Širok raspon temperatura (20° - 1000°C), različitost fluida od tekućih do plinovitih, različitost reaktanata i produkata, različitost elektrolita počevši od vodenih otopina preko organskih otapala do talina soli, glavni su uzroci da se u primjeni nalaze različiti tipovi, oblici i veličine elektrokemijskih reaktora.

1. Šaržni reaktor

Kao najbolji primjer kod šaržnog reaktora može se navesti baterija. Elektrode, elektrolit i elektroaktivna vrsta nalaze se u reaktoru tijekom reakcije, a do prekida dolazi tijekom ponovnog punjenja reaktora. Primjer za polušaržni proces je proces dobivanja aluminijske gline gdje se kontinuirano dodaje Al_2O_3 . Njegova koncentracija se mora održavati u granicama od 2-6%. Ako koncentracija poraste iznad 6% Al_2O_3 nije topiv, a ako koncentracija padne ispod 2 % napon naglo naraste jer se počnu razvijati plinovi (F_2 ili CF_4).

U većini šaržnih reaktora osim kod proizvodnje aluminijske gline elektrode su u vertikalnom položaju te su napravljene od tankih ploča ili mreže. Elektrode su paralelno gusto složene uzduž cijelog reaktora. Prostor među elektrodama je malen da se poveća prostorno vremensko iskorištenje. Mali razmak među elektrodama se postiže umetanjem separatora između elektroda koji sprječava kratki spoj i miješanje plinova koji se razvijaju na elektrodama. Separator ne izolira prostor u potpunosti već omogućava kretanje tekućine oko elektroda. Kontakti kod ovog tipa reaktora mogu biti monopolaran ili bipolarani. Prednost mu je jednostavna izvedba te veliki broj materijala koji se mogu upotrijebiti. Nedostatak mu je malo prostorno vremensko iskorištenje u odnosu na reaktore s poroznim (3D) elektrodama.



Slika 1. Šaržni reaktor za elektrolizu vode

2. Protočni reaktor s paralelnim elektrodama

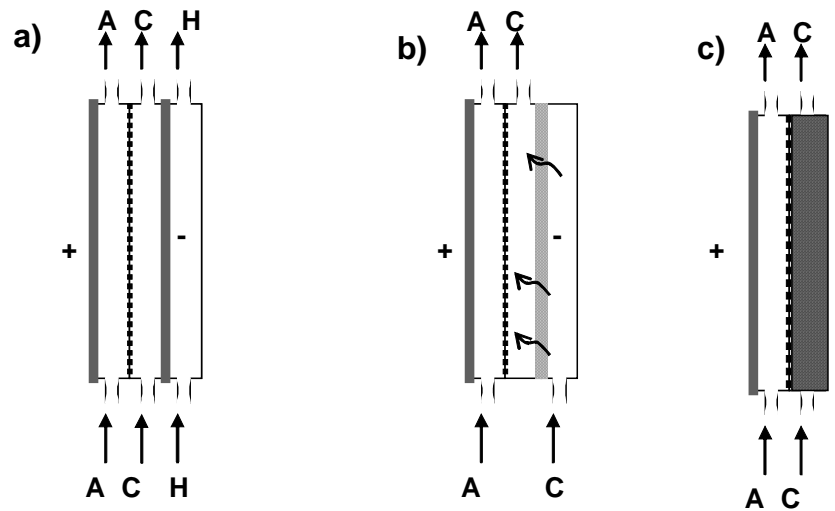
Kod ovog reaktora elektrode mogu biti vertikalne ili horizontalne. Primjer za horizontalne elektrode je *živina elektroda* kod proizvodnje klora i lužine, koja se koristi kao katoda, a kao anoda koriste se *dimenzijski stabilne anode (DSA)* koje su konstruirane na taj način omogućuju prolaz klora prema vrhu (mrežica, ekspanzirani metal, štapovi). U ovom tipu reaktora udaljenost anode i katode je nekoliko centimetara.

U protočni reaktor s paralelnim elektrodama spada i **protočni reaktor tipa filter preše**. Ovakvi reaktori imaju u jednoj jedinici povezano i do stotinu ćelija s ciljem postizanja što veće površine. Kod ovih reaktora udaljenost među elektrodama je 0,5-5 cm, a brzine strujanja su velike. Da bi se postigao što turbulentniji tok koriste se **promotori turbulencije** (to su posebne teksture elektroda ili plastična mreža na elektrodi).

Prednosti ovakvih reaktora:

1. Jednostavna konstrukcija, spajaju se okviri i elektrode, a njihov broj može varirati
2. Veliki broj elektrodnih materijala i separatora koji se mogu koristiti
3. Jednolika raspodjela potencijala
4. Mogućnost poboljšanja prijenosa mase uz pomoć promotora turbulencije ili mijenjanja brzine protoka
5. Jednostavan "scale up" korištenjem veće površine elektroda ili korištenjem većeg broja reaktora unutar jedinice
6. Raznolikost reaktora (monopolarne ili bipolarne elektrode, mogućnost modificiranja ćelije unutar reaktora, kao što je prikazano na slici 2.

7. Ovaj tip reaktora našao je široku primjenu kao što je elektroliza vode ili dobivanje adiponitrila



Slika 2. Različite modifikacije reaktora tipa filter preše. a) treći dio u reaktoru služi kao izmjenjivač topline b) ugrađena je trodimenzijska elektroda sa strujanjem elektrolita preko elektrode ("flow through" elektroda) c) ugrađena je trodimenzijska elektroda sa strujanjem kroz elektrodu ("flow by" elektroda).

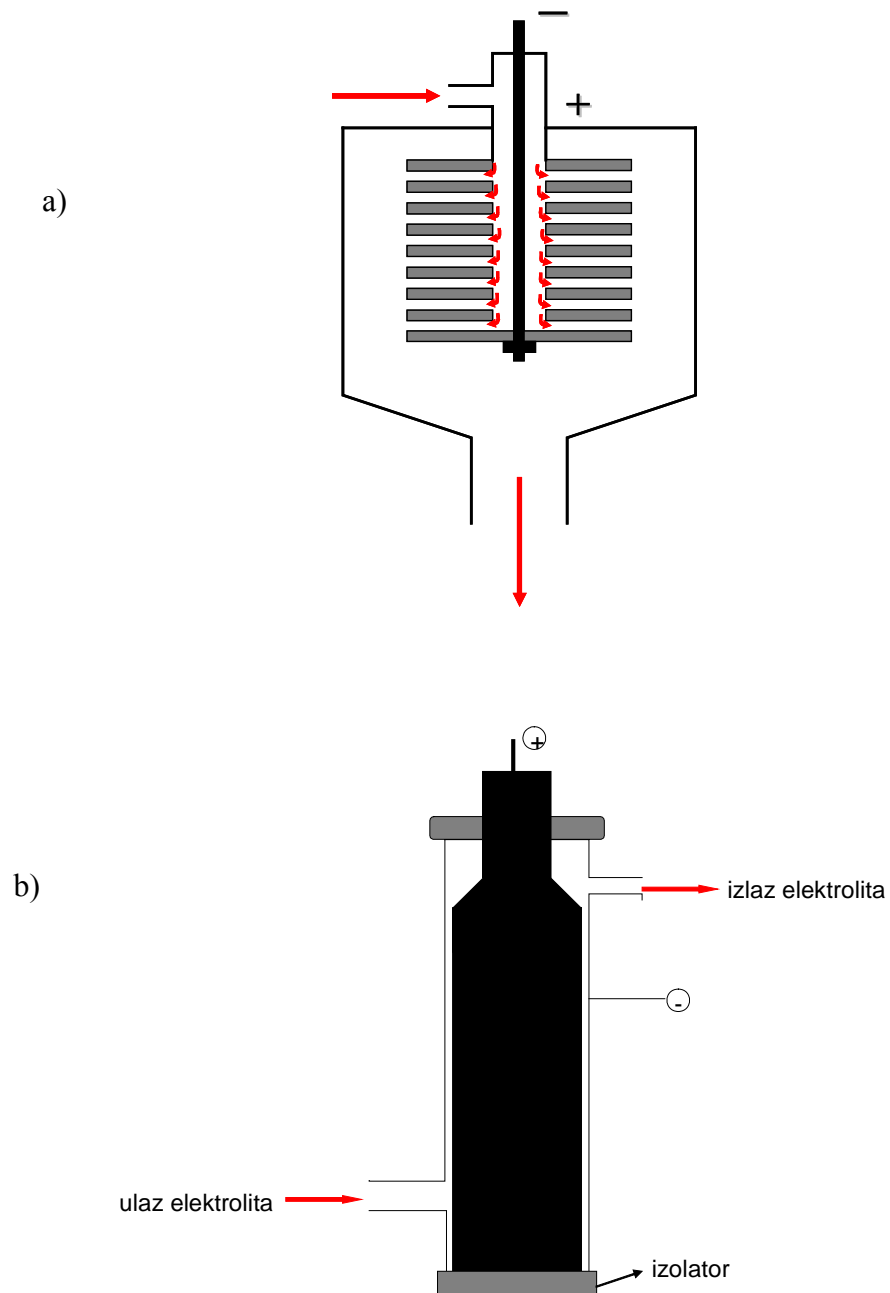
3. Reaktor s kapilarnim razmakom među elektrodama

Koriste se kod procesa u kojima je elektrolit slabo vodljiv jer je na taj način IR komponenta minimalizirana. Ovaj tip reaktora se koristi kad se radi s organskim otapalima kod kojih su povećani otpori.

Na slici 3. a) prikazan je reaktor s kapilarnim razmakom i horizontalnim elektrodama. Kod ovog reaktora elektrolit pada pod utjecajem gravitacije niz kolonu koja ima niz bipolarnih elektroda. Brzina strujanja elektrolita je ograničena s ciljem da se smanje gubitci struje tj. "bypass" struje. Pri velikom protoku elektrode bi poplavile pa se javlja "bypass" struja, a pri malim protocima postiže se nepotpuno vlaženje elektroda pa su izbjegnute "bypass" struje.

Ovaj reaktor je cilindričnog oblika, a razmak među elektrodama iznosi približno 1 mm. Njegova primjena je povezana s laboratorijskim ispitivanjima, a u industrijskoj proizvodnji znatno praktičnija je geometrija s vertikalnim elektrodama (slika 3. b). Međutim kod ovog tipa reaktora prostorno vremensko iskorištenje je nisko s obzirom da se radi s dvodimenzijским elektrodama cilindričnog oblika. Masa unutarnje elektrode (u ovom slučaju je to katoda) nije iskorištena jer se reakcija odvija samo na površini elektrode. Reaktor je relativno robusan, a prednost mu je da je moguće relativno jednostavno ugraditi separator što

nije slučaj kod reaktora s horizontalnim elektrodama. Ovaj tip reaktora spada u grupu protočih reaktora.

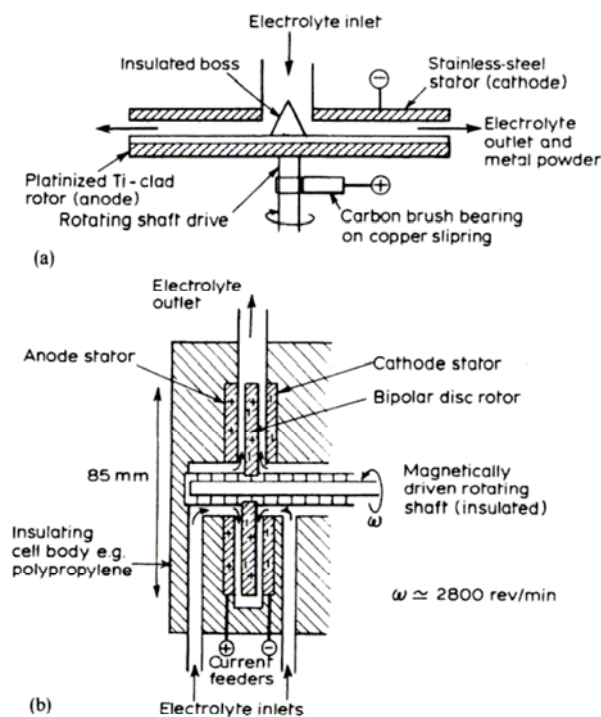


Slika 3. Reaktori s kapilarnim razmakom među elektrodama a) s horizontalnim elektrodama i b) s vertikalnim elektrodama

4. Rotirajuća elektroda*

Rotirajuća elektrode pospješuje miješanje elektrolita odnosno prienos mase bez upotrebe vanjske pumpe. Gustoća struje se može kontrolirati brzinom rotacije elektrode bez obzira na vrijeme zadržavanja reaktanta u reaktoru (protočni reaktor) i bez obzira na stupanj konverzije u reaktoru (šaržni reaktor). Smično naprezanje koje se javlja kod rotirajuće elektrode pogodno je za formiranje krutog produkta u praškastom obliku točno željene veličine zrna. Kod ovakvog sustava moguće je koristiti monopolarne i bipolarne elektrode (slika 4).

Na slici 4 su prikazani reaktori kod kojih je najčešće razmak elektroda od 0,5-1 mm. Za njega je karakteristično da je osiguran visoki Reynoldsov broj tj. snažno miješanje unutar uskog međuelektrodnog prostora.



Slika 4. Prikaz elektrokemijskog reaktora s rotirajućom elektrodom a) monopolarne elektrode b) bipolarne elektrode

* pogledaj tekst rotirajuća disk elektroda koji se nalazi u dodatnim materijalima.

5. Porozne elektrode (3 D elektrode)

Kod ovih elektroda u usporedbi s dvodimenzionalnim elektrodama postiže se znatno veći elektroaktivna površina po jedinici volumena (A_s / m^{-1}), veliki koeficijent prijenosa mase ($k_m / m s^{-1}$) i prostorno vremensko iskorištenje ($S_{PV} / g m^3 s^{-1}$).

Prednosti ovog tipa reaktora su:

1. Kompaktan reaktor
2. Velika konverzija po prolazu
3. Mogućnost da se održi normalna brzina proizvodnje i razumne struje kod otopina s niskom koncentracijom elektroaktivne vrste

Nedostaci kod ovakvih elektroda:

1. Postoje ograničenja što se tiče materijala koji se mogu koristiti
2. Raspodjela potencijala je nejednolika što može dovesti do slabog iskorištenja struje
3. Nejednolika raspodjela struje prilikom redukcije metala može dovesti do taloženja metala i blokade porozne strukture elektrode ili taloženja suviška metala u blizini membrane koja drži porozni sloj
4. Razvijanje plinova može utjecati na raspodjelu struje, potencijala i prijenos mase
5. Uvećanje procesa je teže predvidivo
6. Loša poroznost može dovesti do pada tlaka i povećanja troškova pumpanja

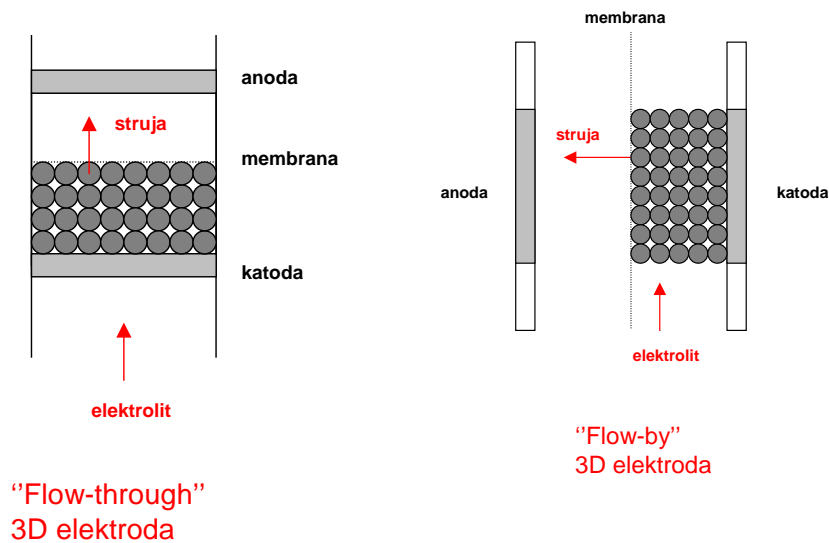
Elektrode mogu biti::

1. Sfere ili granule ugljika
2. Elementi među sitima kao što su ugljična vlakna, kugle ili čelična vuna
3. Sito ili perforirane ploče
4. Kontinuirana porozna matrica

Ovi reaktori nalaze primjenu kod uklanjanja metala iz otpadnih voda, a pod ovaj tip reaktora spadaju baterije, gorivnih članci i superkondenzatori. Minijaturni reaktor ovog tipa se koristi kao detektor kod HPLCa.

Kod reaktora s poroznom (3D) elektrodom mogu postojati slijedeće izvedbe:

1. Elektrolit može padati prema dolje ili se može pumpati prema gore
2. Tok struje može biti paralelan ili okomit u odnosu na tok elektrolita



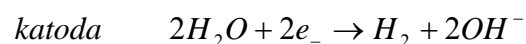
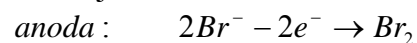
3. Protuelektroda može biti dvodimenzionalna ili trodimenzionalna
4. Elektrode mogu biti bipolarne ili monopolarne

PROKAPNI REAKTOR ili "TRICKLE TOWER"

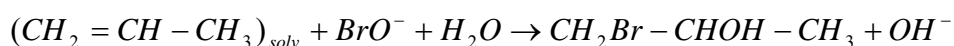
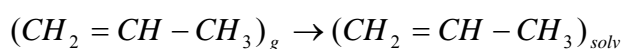
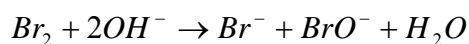
Ovaj reaktor se sastoji od naizmjeničnih poroznih polimernih slojeva i elektrode od vodljivog bipolarnog sloja (slika 5). Ako je prostor među česticama dovoljno velik i ako su otvori na sitima dovoljno veliki ovaj tip reaktora se može koristiti kod dobivanja plinovitih produkata. Moguće ga je iskoristiti za reakcije kod kojih anodni i katodni prostor ne moraju biti odijeljeni i kod višefaznih reakcija kao što je epoksidacija propilena gdje se propilen uvodi u plinovitom obliku.

Reakcije u navedenom procesu:

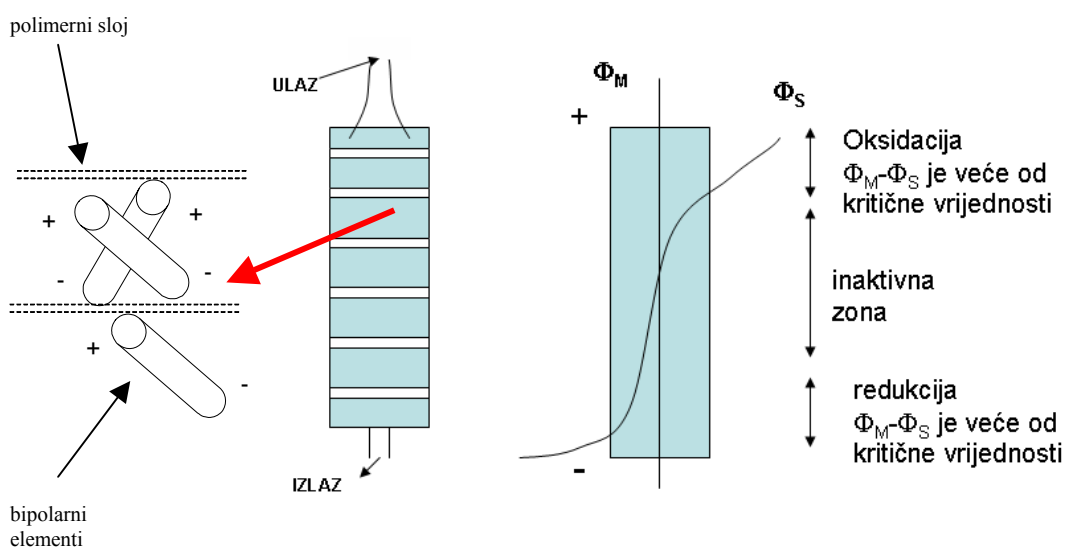
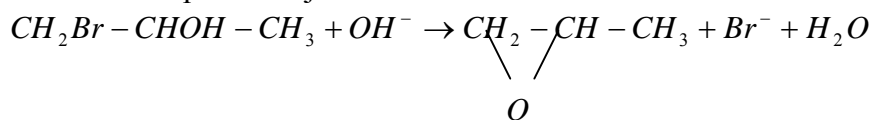
Reakcije na elektrodama:



Reaktivna apsorpcija plinovitog propilena:



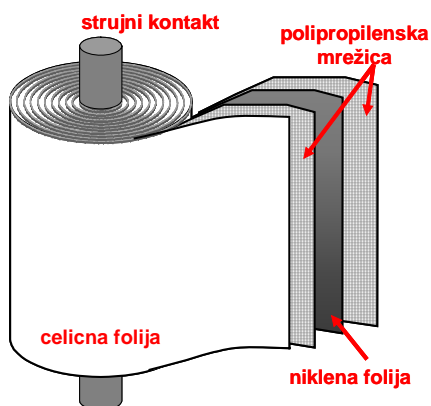
Hidrolitička epoksidacija:



Slika 5. Prokapni reaktor ili "trickle tower"

SWISS ROLL

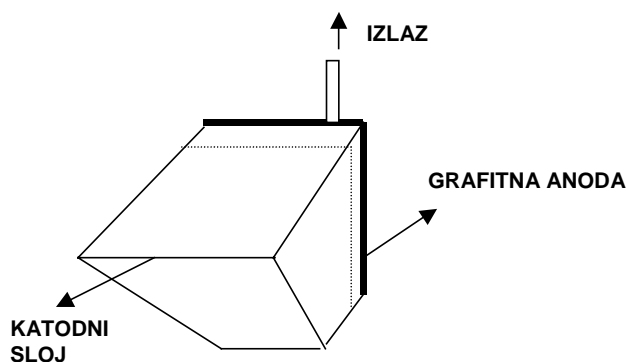
Kod ovog reaktora razmak među elektrodama je mali (0,2-2 mm) što omogućava mali otpor elektrolita, jednoliki tok i jednoliku raspodjelu potencijala.



Slika 6. Swiss roll reaktor

ENVIROCELL

Ovaj reaktor je bio razvijen za uklanjanje metala iz otpadnih voda. Osnovni princip mu je povećanje aktivne površine prema izlazu što se postiže manjom veličinom čestica i većim poprječnim presjekom. Za ovaj reaktor je karakteristično da se ulazna koncentracija na izlazu znatno smanji i to u jako kratkom vremenu.



Slika 7. Envirocell rektor

6. Fluidizirane (3D) elektrode

Prednost:

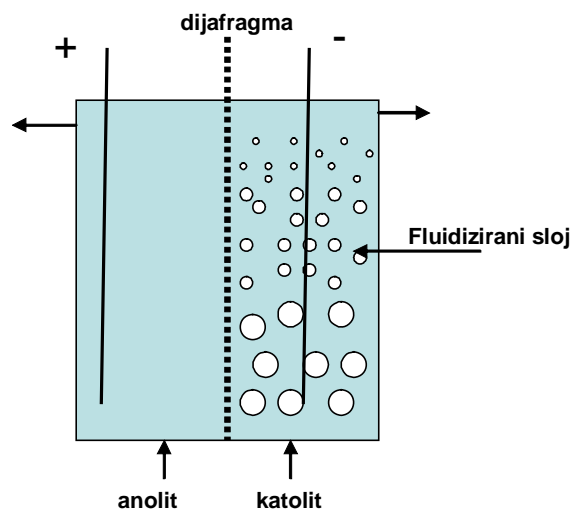
1. Velika aktivna površina po jedinici volumena, A_s
2. Prijenos mase veći nego kod poroznih elektroda s fiksnim slojem
3. Pod određenim uvjetima bolja raspodjela struje i potencijala u usporedbi s trodimenzijskim elektrodama s fiksnim slojem
4. Kod uklanjanja metala iz otpadnih voda, kruti produkt se zbog fluidizacije može kontinuirano uklanjati, dok se kod elektroda s fiksnim slojem metal može istaložiti unutar sloja i blokirati aktivnu površinu

Nedostaci:

1. Potrebna kontrola fluidizacije
2. Može doći do depozicije metala na kontaktu čestica
3. Može doći do aglomeracije čestica
4. Može doći do oštećenja separatora zbog erozije
5. Veća opasnost od kratkog spoja
6. Raspodjela potencijala je kompleksna jer ovisi o nizu faktora

Najpoznatiji reaktor ovog tipa je:

“AKZO ZOUT CHEMIE”



Slika 8. “AKZO ZOUT CHEMIE” reaktor