Ain Shams University
Faculty of Science
Department of Chemistry

Experimental Studies of The Electrochemical Deposition of Copper From Diluted Solutions by Bed Cell

THESIS

Submitted to Faculty of Science (Chemistry Dept.)

Of The

Requirements of Ph.D. Degree in Chemistry

By

Hala Saeed Hussein

B.Sc. (1994- Cairo), M.Sc. (2002) Ain Shams University

Cairo 2010

"Experimental Studies of The Electrochemical Deposition of Copper From Diluted Solutions by Bed Cell"

Thesis Advisor **Approved**

Prof. Dr Sayed Sabet. Abd El Rehim

Prof. of Physical Chemistry
Faculty of Science
Ain Shams University

Prof. Dr Ibrahim Abd El Hamid . Khattab

Prof. Researcher of Chemical Engineering and Pilot Plant
National Research Center

Dr Maha Farid. Shaffei

Prof. Researcher of Chemical Engineering and Applied Electrochemistry
National Research Center

Head of Chemistry Department
Prof. Dr.

Maged Shfik Antonius

قسم الكيمياء

"دراسات معملية للترسيب الكهروكيميائي للنحاس من محاليله المخففة بواسطة خلية مهد"

رسالة مقدمة من

الباحث المساعـــد

هالة سعيد حسيـــن

باحث مساعد في قسم هندسة كيميائية والتجارب نصف صناعية المركز القومي للبحوث

للحصول على

درجة دكتوراه الفلسفة في الكيمياء

تحت إشراف

أ.د. سيد ثابت عبد الرحيم
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
جامعة عين شمس

أ.د. إبراهيم عبد الحميد خطاب
أستاذ الهندسة الكيميائية
المركز القومي للبحوث

أ.د. مها فريـــد شافعـــي
أستاذ الهندسة الكيميائية
المركز القومي للبحوث

٢٠١٠

رسالة دكتوراه

اسم الباحث: هالة سعيد حسين حسن

عنوان الرسالة: "دراسات معملية للترسيب الكهروكيميائي للنحاس من محاليله المخففة بواسطة خلية مهد".

اسم الدرجة: **دكتوراه الفلسفة في الكيمياء.**

لجنة الإشراف

أ.د. سيد ثابت عبد الرحيم	**أستاذ الكيمياء الفيزيائية** **كلية العلوم - جامعة عين شمس**
أ.د. إبراهيم عبد الحميد خطاب	**أستاذ الهندسة الكيميائية والتجارب نصف الصناعية** **المركز القومي للبحوث**
أ.د. مها فريد شافعي	**أستاذ الهندسة الكيميائية والتطبيقات الكهروكيميائية** **المركز القومي للبحوث**

لجنة التحكيم

الاسم	**الوظيفة**	**التوقيع**
أ.د. سيد ثابت عبد الرحيم	**أستاذ الكيمياء الفيزيائية** **كلية علوم - جامعة عين شمس**	
أ.د. إبراهيم عبد الحميد خطاب	**أستاذ الهندسة الكيميائية والتجارب نصف الصناعية** **المركز القومي للبحوث**	
أ.د. أحمد نصر الدين محمد مهدي	**أستاذ التكنولوجيا غير العضوية – كلية الهندسة – جامعة القاهرة**	
أ.د. حمادة محمد أحمد كيله	**أستاذ الكيمياء الكهربية – علوم الزقازيق**	

تاريخ المناقشة: / /

الدراسات العليا

ختم الإجازة: **أجيزت الرسالة بتاريخ : / /**

موافقة مجلس الكلية: / / **موافقة مجلس الجامعة: / /**

صفحة العنـــوان

اســم الطالب : هالة سعيد حسين حسن

الدرجـة العلميـة : بكالوريوس في الكيمياء (١٩٩٤)

: ماجستير في الكيمياء (٢٠٠٢)

القسم التابــع له : الكيمياء

اسم الكليــة : علوم - عين شمس

الجامعــة : عين شمس

سنــة التخـرج : ١٩٩٤

سنــة المنـح : (مكان درجة الماجستير جامعة عين شمس- ٢٠٠٢)

: (مكان منح الدكتوراه – جامعة عين شمس- ٢٠١٠)

شكـــــــر

أشكر السادة الأساتذة من قاموا بالأشراف وهم:

١) أ.د. سيد ثابت عبـــــد الرحيم **أستاذ الكيمياء الفيزيائية- كلية علوم - جامعة عين شمس**

٢) أ.د. إبراهيم عبد الحميد خطاب **أستاذ الهندسة الكيميائية والتجارب النصف صناعية – المركز القومي للبحوث**

٣)أ.د. مهـــــا فريـــد شافعـــي **أستاذ الهندسة الكيميائية والتطبيقات الكهروكيميائية – المركز القومي للبحوث**

٤) د. نبيلة أحمد أحمد شعبـــان **أستاذ مساعد – الهندسة الكيميائية والتجارب النصف صناعية- المركز القومي للبحوث**

كما أتوجه بخالص الشكر لكل الزملاء بقسم الهندسة الكيميائية والتجارب النصف صناعية وكل من ساعدني في أتمام هذه الرسالة.

وكذلك أتوجه بخالص الشكر لعائلتي وكل من ساعدني.

هـ. س. حسين

ACKNOWLEDGMENT

I would like to express my hearty thanks for ***Prof. Dr Sayed S. Abd El Rehim*** for his continuous encouragement and unlimited help to carry out this work.

Also I deeply thank ***Prof. Dr Ibrahim A. Khattab*** for his supervision, discussion and unlimited help to carry out this work.

I would like to express my hearty thanks for Prof***. Dr Maha F. Shaffei*** for her effort and continuous encouragement.

Many thanks also for ***Ass. Prof. Dr Nabila A.A. Shaaban*** For her help, efforts and encouragement.

I thank also all members of Chemical Engineering and Pilot Plant Department, National Research Center.

Finally, I thank my family and friends who encourage me to finish this work.

Hala. S. Hussin

Contents

	Pag.
CHAPTER ONE	1
INTRODUCTION	1
1.1 Heavy metals	1
1.1.1 Heavy metal pollution	2
1.1.2 Harms of heavy metals	4
1.1.3 Effect of Heavy Metals on Human Health	4
1.1.4 Beneficial Use of Heavy Metals	5
1.1.5 Sources of Heavy Metals to Waste	5
1.2 Methods of Removal of Heavy Metals	7
1.2.1 Chemical Precipitation	7
1.2.1.1 Precipitation of Heavy Metals as Hydroxides	8
1.2.1.2 Precipitation of Heavy Metals as Sulfides	9
1.2.1.3 Precipitation of Heavy Metals as Carbonates	10
1.2.1.4 Wastewater Pretreatment Prior to Metal Precipitation	11
1.2.1.5 Precipitation of Copper from Industrial Wastewater	12
1.2.1.6 Precipitation of Complexed Metals	12

Pag.

1.2.1.7. Advantages and Disadvantages of Chemical Precipitation Method	13
1.2.2 Biosorption	15
1.2.3 Adsorption	17
1.2.4 Reverse osmosis	18
1.2.5 Ion exchange	19
1.2.6 Electrochemical deposition	20
1.2.7 Electrodialysis	22
1.3 The role of electrochemical technology in environmental protection	24
1.3.1 Advantages and limitations of electrochemical technology	25
1.4 Electrochemical fundamental concepts	26
1.4.1 Mass transport in electrochemistry	28
1.4.2 Electroactive area	29
1.4.3 Mass transport coefficient	31
1.4.4 Mass transport coefficient, electroactive area and volume	32
1.4.5 Space- time and space- velocity	32

Pag.

1.4.6 Space-time yield 33

1.4.7 The importance of mass transport in electrolytic reactors 34

1.5 Cell Designs 36

1.5.1 Examples of cell designs 37

1.5.1.1 Tank cell 37

1.5.1.2 Flow cells 38

1.5.1.3 Pump cell 39

1.5.1.4 Particulate beds 40

1.6. Kinetics of the batch reactor 43

1.6.1 The batch reactor 43

1.6.2 The plug flow reactor 45

1.6.3 Current efficiency 46

1.7 The role of the supporting electrolyte in electrolytic cells 48

1.7.1 Presence of NaCl 49

1.8 Copper 49

1.8.1 Copper prices (U.S.D/t) 50

1.8.2 Biological role 51

1.8.3 Toxicity 53

Pag.

1.9 Pervious work in the electrochemical removal of copper ions from liquor solutions: 53

CHAPTER TWO 61

EXPERIMENTAL TECHNIQUES 61

2.1 Experimental set-up 61

2.2 Materials and methods 65

2.3 Experimental Procedure 65

2.4 Cathodic polarization (i-E) curves for copper deposition 66

2.5 Characteristics of Bed Material 67

2.5.1 Particle size distribution of graphite particles 67

2.5.2 Specific surface area of graphite 69

2.5.3 Porosity of fixed bed (ε) 69

2.5.4 Minimum fluidization velocity of the graphite particles 70

CHAPTER THREE 72

RESULTS AND DISSCUSION 72

3.1 Effect of electrolysis time 73

3.1.1 Removal percent 73

3.1.2 Current efficiency 79

Pag.

3.2 Effect of initial copper concentration 82

3.2.1 Removal percent 82

3.2.2 Current efficiency 84

3.3 Effect of current density 86

3.3.1 Removal percent 86

3.3.2 Current efficiency 89

3.4 Implementation of Experimental Results 90

3.5 Evaluation of solution copper ions 91

3.6 Effect of cell hydrodynamics 93

3.6.1 Rate of deposition 93

3.6.2 Current efficiency 95

3.7 Type of supporting electrolyte 97

3.7.1 Effect of supporting electrolyte on rate of deposition 97

3.7.2 Current efficiency 99

3.8 Comparison of fixed and fluidized bed cathodes 102

3.8.1 Effect of cell type on the removal of copper 102

3.8.2 Current efficiency 104

3.9 Electrodeposition of Copper Using Fixed Bed Electrode 106

Pag.

3.10 Polarization curve of copper deposition 108

3.11 Effect of current collector shape 111

3.11.1 Potential distribution 111

3.11.2 Removal percent 114

3.11.3 Current efficiency 116

3.12 Microscopic analysis of electrochemical deposition of copper 118

3.13 Prediction of the adopted system performance 120

3.14 Correlation for predicting percent removal 121

3.15Comparison between observed and calculated copper concentrations 122

3.16 Kinetics of copper electrodeposition 127

3.17 Cost Indicators 148

Summary and conclusion 151

REFERENCES 154

List of Figures Captions

		Pag.
Fig. 1.1:	Schematic Illustration of the Overall Flow of Heavy Metals to Waste.	**6**
Fig. 1.2:	Schematic diagram of a monopolar, tank water electrolyser.	**37**
Fig. 1.3:	Mercury cell for the production of chlorine and caustic soda.	**38**
Fig. 1.4:	Sketch of the Pump cell.	**39**
Fig. 2.1:	Adopted system for copper removal.	**63**
Fig. 2.2:	Photo of current collector (1).	**64**
Fig. 2.3:	Photo of current collector (2).	**64**
Fig. 2.4:	Particle size distribution of graphite particles.	**68**
Fig. 3.1:	Effect of time of electrolysis on removal percent of copper at different current densities	**76**
Fig. 3.2:	Effect of time of electrolysis on the removal percent at different initial copper concentrations	**78**
Fig. 3.3:	Effect of time of electrolysis on current efficiency at different current densities.	**81**
Fig. 3.4:	Effect of initial copper concentration on removal percent at different current densities	**83**
Fig. 3.5:	Effect of initial copper concentration on removal percent at different time of electrolysis.	**83**
Fig. 3.6:	Current efficiency versus initial copper concentration at different current densities.	**85**
Fig. 3.7:	Effect of initial copper concentration on current efficiency at different time of electrolysis.	**85**

		Pag.
Fig. 3.8:	Effect of current density on removal percent at different time of electrolysis.	**88**
Fig. 3.9:	Effect of current density on current efficiency at different initial concentrations	**89**
Fig. 3.10:	Effect of current density on current efficiency at different time of electrolysis.	**90**
Fig. 3.11:	Effect of initial copper concentration on the copper concentration decay versus time.	**91**
Fig. 3.12:	Effect of solution flow rate on the rate of copper removal versus time of electrolysis.	**95**
Fig. 3.13:	Current efficiency versus time of electrolysis at different flow rate.	**96**
Fig. 3.14:	Effect of type of supporting electrolyte on rate of removal of copper ions.	**98**
Fig. 3.15:	Rate of copper removal versus time of electrolysis at different sodium chloride concentrations.	**99**
Fig. 3.16:	Current efficiency versus time of electrolysis at different supporting Electrolytes.	**101**
Fig. 3.17:	Current efficiency versus time of electrolysis at different sodium chloride Concentrations.	**102**
Fig. 3.18:	Effect of cell type (fixed & fluidized bed cell) on the rate of copper removal at different electrolysis time.	**104**
Fig. 3.19:	Current efficiency versus time of electrolysis at packed and fluidized bed cell.	**105**
Fig. 3.20:	Polarization curve for copper electrodeposition.	**109**