

СВЕТОМИР ХАЌИ ЈОРДАНОВ
ПЕРИЦА ПАУНОВИЌ

ЕЛЕКТРОЛИЗА

ТЕОРИЈА И ТЕХНОЛОГИЈА



СКОПЈЕ 2008



**Универзитет „Св. Кирил и Методиј“
Технолошко-металуршки факултет
Скопје**



**Светомир ХАЦИ ЈОРДАНОВ
Перица ПАУНОВИЌ**

**ЕЛЕКТРОЛИЗА
– ТЕОРИЈА И ТЕХНОЛОГИЈА –**

Скопје, 2008

Наслов:
ЕЛЕКТРОЛИЗА – ТЕОРИЈА И ТЕХНОЛОГИЈА

*

Автори:
Проф. д-р Светомир ХАЦИ ЈОРДАНОВ
Доц. д-р Перица ПАУНОВИЌ

*

Рецензенти:
Акад. Драгутин Дражић, Универзитет во Белград, Србија
Проф. д-р Драган Славков, Технолошко-металуршки факултет, Скопје

*

Лектура:
Оливера Павловска

*

Коректура:
Авторите

*

Графичко и ликовно обликување:
Благоја Богатиноски

*

Дизајн на корицата
Бојан Живиќ

*

Издавач:
Технолошко-металуршки факултет – Скопје

*

Умножено на офсет техника во
Графотисок – Скопје

CIP – Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека „Св. Климент Охридски“
Скопје

669:544.642

ХАЦИ ЈОРДАНОВ, Светомир
Електролиза : теорија и технологија / Светомир Хаџи Јорданов,
Перица Пауновиќ. – Скопје : Технолошко-металуршки факултет, 2007,
– 312 стр. : илустр. ; 24 см

Фусноти кон текстот. – Библиографија кон поглавјата

ISBN 978-9989-650-33-8

1. Пауновиќ, Перица

а) Металургија – Електролиза – Примена

COBIS, MK-ID 70616842

СОДРЖИНА

Предговор	9
-----------------	---

ЕЛЕКТРОЛИЗА – ЗАПОЗНАВАЊЕ

1. ВОВЕД	13
1.1. Дефиниција	15
1.2. Историјат	18
1.3. Услови за одвивање	23
Л и т е р а т у р а	27

І дел

ЕЛЕКТРОЛИЗА – ТЕОРИЈА

2. ЕЛЕМЕНТИ ОД ЕЛЕКТРОХЕМИЈАТА	31
2.1. Електрода и процеси на електродата	31
2.2. Електроден потенцијал.....	33
2.3. Рамнотежен потенцијал	36
2.4. Пурбе-дијаграми	43
2.4.1. Пурбе-дијаграм на водата	44
2.4.2. Пурбе-дијаграми на металите	46
2.4.3. Пурбе-дијаграм на цинкот	48
2.4.4. Пурбе-дијаграм на железото	50
2.5. Динамичка природа на електродните процеси	52
2.6. Електрохемиски ќелии	53
2.7. Поларизација и пренапон	59

2.7.1. Видови пренапон	62
Л и т е р а т у р а	63
3. ОСНОВНИ ЗАКОНИТОСТИ	65
3.1. Фарадеев закон за електролизата	66
3.2. Економичност на процесите на електролиза	68
Л и т е р а т у р а	72
4. БРЗИНА НА РЕАКЦИИТЕ НА ЕЛЕКТРОЛИЗА	73
4.1. Електрохемиска кинетика	73
4.2. Дифузиска кинетика	79
4.3. Кристализациска кинетика	86
Л и т е р а т у р а	90
5. ЕЛЕКТРОЛИЗА НА СЛОЖЕНИ СИСТЕМИ	91
5.1. Редослед на реакциите врз електродите	91
5.2. Примери	93
Л и т е р а т у р а	96
6. ПРОЦЕСИ ВРЗ КАТОДАТА	97
6.1. Издвојување водород	98
6.2. Таложење метали	100
6.2.1. Морфологија на кристалите	104
6.2.2. Нуклеирање	106
6.2.3. Влијание на густината на струјата	106
6.2.4. Влијание на условите на електролизата	109
6.3. Создавање легури	111
6.4. Неметални примеси во катодниот депозит	114
Л и т е р а т у р а	115
7. ПРОЦЕСИ ВРЗ АНОДАТА	117
7.1. Влијание на кристалната состојба на анодата	118
7.2. Влијание на примесите во анодата	119
7.3. Создавање јони со различна валентност	120
7.4. Акумулирање јони во прианодниот слој и пасивирање на анодата	121
Л и т е р а т у р а	122

II дел
ЕЛЕКТРОЛИЗА – ПРИМЕНА

8. ПРИМЕНА ВО МЕТАЛУРГИЈАТА	125
Л и т е р а т у р а	128
9. ЕЛЕКТРОРАФИНИРАЊЕ БАКАР	129
9.1. Распределба на нечистотиите од анодата	130
9.2. Валкање на катодниот депозит	134
9.3. Изведба во индустриски услови	135
9.3.1. Катоди	137
9.3.2. Електролит	137
9.3.3. Ќелии и нивно поврзување	138
9.3.4. Типичен циклус на рафинирање	139
9.4. Услови за добивање чист катоден бакар	141
9.4.1. Физички услови	141
9.4.2. Состав на електролитот	142
9.4.3. Струен режим	146
9.5. Потрошувачка на енергија	149
9.6. Ново во рафинирањето на бакарот	151
Л и т е р а т у р а	152
10. ЕЛЕКТРОРАФИНИРАЊЕ СРЕБРО И ЗЛАТО	153
10.1. Електрорафинирање сребро	153
10.2. Електрорафинирање злато	156
Л и т е р а т у р а	158
11. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ ЦИНК	159
11.1. Пржење на концентратот	160
11.2. Лужење на прженецот и пречистување на лужината	161
11.3. Електролиза	166
11.3.1. Реакции врз електродите	167
11.3.2. Соразвивање водород	168
11.3.3. Влијание на нечистотиите во електролитот	170
11.3.4. Индустриска изведба на електролизата	172
11.3.5. Искористување на струјата	175
11.3.6. Потрошувачка на материјали и енергија	178
Л и т е р а т у р а	179

12. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ КАДМИУМ	180
12.1. Подготовка на суровините	180
12.2. Електролиза	182
Л и т е р а т у р а	184
13. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ НИКЕЛ	185
13.1. Ново во електродобивањето никел	188
Л и т е р а т у р а	188
14. ЕЛЕКТРОЛИЗА НА РАСТОПЕНИ СОЛИ	189
Л и т е р а т у р а	192
15. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ АЛУМИНИУМ	193
15.1. Постапка според Ерул и Хол	195
15.1.1. Електролит	195
15.1.2. Реакции врз електродите	197
15.1.3. Аноден ефект	199
15.1.4. Индустриска изведба	201
15.1.5. Искористување на струјата	205
15.1.6. Потрошувачка на материјали и енергија	207
15.2. Ново во електродобивањето алуминиум	209
15.3. Електрорафинирање на алуминиумот	211
Л и т е р а т у р а	213
16. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ МАГНЕЗИУМ	215
16.1. Електролит	217
16.2. Реакции на електродите	218
16.3. Индустриска изведба	218
16.4. Искористување на струјата	221
16.5. Потрошувачка на материјали и енергија	223
Л и т е р а т у р а	223
17. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ НАТРИУМ	224
Л и т е р а т у р а	226
18. ГАЛВАНОТЕХНИКА	227
18.1. Галванизирање	228
18.1.1. Подготовка на површината	229
18.1.2. Електролити	232

18.1.3. Распределба на густината на струјата	234
18.1.4. Аноди	234
18.2. Галванопластика (електроформирање)	236
18.2.1. Електроформирање метални фолии	238
18.3. Таложeње без струја	239
18.4. Анодно оксидирање	242
Л и т е р а т у р а	243
19. ПРИМЕНА НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА ВО МАШИНСВОТО ..	244
19.1. Електропрофилирање	244
19.2. Електрополирање	248
19.3. Електролитско брусeње	250
Л и т е р а т у р а	251
20. ПРИМЕНА НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА ВО НЕОРГАНСКАТА ТЕХНОЛОГИЈА	252
20.1. Електролиза на водата	253
20.2. Хлор-алкална електролиза	257
20.3. Електродобивање хлорати	259
20.4. Електродобивање флуор	262
20.5. Електродобивање мангандиоксид	263
20.6. Електродобивање метални соли	264
Л и т е р а т у р а	265

III дел

ЕЛЕКТРОЛИЗА – ДРУГИ ПРИМЕНИ –

21. ОРГАНСКА ЕЛЕКТРОХЕМИЈА	269
21.1. Процеси на редукција	270
21.2. Процеси на оксидација	273
Л и т е р а т у р а	275
22. ПРИМЕНА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈАТА ВО ЗАШТИТАТА НА ЖИВОТНАТА СРЕДИНА	276
22.1. Еколошка дијагностика	277
22.2. Електроремедијација	278

22.2.1. Отпадни води	280
22.2.2. Гасови	282
22.2.3. Почви	283
22.3. Рециклирање на металите	285
22.4. Алтернативни извори на енергија	287
Л и т е р а т у р а	289
23. БИОЕЛЕКТРОХЕМИЈА	291
23.1. Биомембрани	293
23.2. Електрохемиска природа на нервниот систем	295
23.3. Електрохемиска природа на некои заболувања	297
Л и т е р а т у р а	299

IV дел

П Р И Л О З И

Табела 1. Вредности на поважните константи во SI системот	303
Табела 2. Вредности за $(RT/F) \log x$ при некои температури.....	304
Табела 3. Стандардни електродни потенцијали на 298 К.....	304
Табела 4. Референтни електроди и нивните потенцијали.....	306
Табела 5. Густина на струја на размена i_0 при 25 °C за некои електродни реакции	308
Табела 6. Тафелови константи за реакцијата на развивање водород од водни раствори	309

ПРЕДГОВОР

Предметој на интерес на оваа книга е јасно кажан во насловот.

Електролизата е појава позната повеќе од два века и е заслужна како за најредокот на нашите познавања за материјата, така и за добивање на бројни елементи и соединенија, па и производи. Со тек на времето таа многу најредувала, а и за неа е доста напишано. Во време на достапноста на глобалните познавања и брзо комуницирање, заинтересираниите лесно можат да дојдат до податоци за кое било подрачје на електролизата, од теориската електрохемија до технологијата.

Сепак, смејавме дека познавањата, теориски и практични, туѓи и сопствени, информативни но и суштински, што во некој на половина век (барем постариот од нас) сме ги акумулирале, заслужуваат да бидат ставени на едно место и понудени на читателот.

Очекуваме дека книгата ќе биде учебник за студентите/учениците од соодветните сфери, прирачник/поисечник за истражувачите и информативна лектура за љубителите.

Книгата се појавува на претходните дела на едниот од нас – „Електрометалургија“ издадена како универзитетски учебник пред 30-ина години, и монографијата „Корозија и заштитата на металиите“ издадена подоцна.

Електрохемијата, едно од најстарите подрачја на хемијата, е застапена во книгата колку што е неопходно за изучување на процесите на разложување на материјата под дејство на електричните

Предговор

иоџи. Објаснеџи се основниџе џоџми и закониџосџиџе џиџо џи џо-врзуваџи. Изучени се и џосложениџе џојави џри елекџиролизаџа, за на крај да се објаснаџи, без мноџу деџџали, некои џроцеси на елекџиролиза. Приџоџа, најмноџу внимание е џосвеџено на добивањеџо, џре-чисџувањеџо, нанесувањеџо и обрабоџкаџа на метџалиџе со џо-моџи на хемискоџо дејсџиво на елекџиричнаџа сџџруја. Наведено е и добивањеџо немеџални џроизводи, џасови и друџи неорџански соеди-ненија. На крај се сџоменуваџи и најновиџе џримени на елекџиролизаџа во џодрачјаџа како џиџо се синџезиџе на орџански соединенија, биоелекџирохемијаџа и неизбежнаџа заџиџиџа на живоџнаџа средина.

Книџава на сџџанување џовеќе од една деценија.

Зачнаџа е брзо и лесно за време на сџџудискоџи џресџој на еден од нас на Универзџиџеџоџи во Оџава, Канада, со корисџење на мноџу џодобносџи на Одделоџи за хемија. Посебно важни за ваквиоџи сџџарџи се библиоџекиџе, меџу кои и онаа на џубезниоџи домаќин и драџ колеџа, џрофесороџи Brian E. Conway. Меџуџоџа, дооформувањеџо на книџаџа во Скопје, на Технолоџко-меџџалуриџкоџи факул-џеџи, не одеше ни брзо ни конџинуирано. Прекинувано со секојднев-ниџе обврски (џрофесионални, но и џриваџни) и џривијалносџи, џоџа се развлече џовеќе од десетџ години.

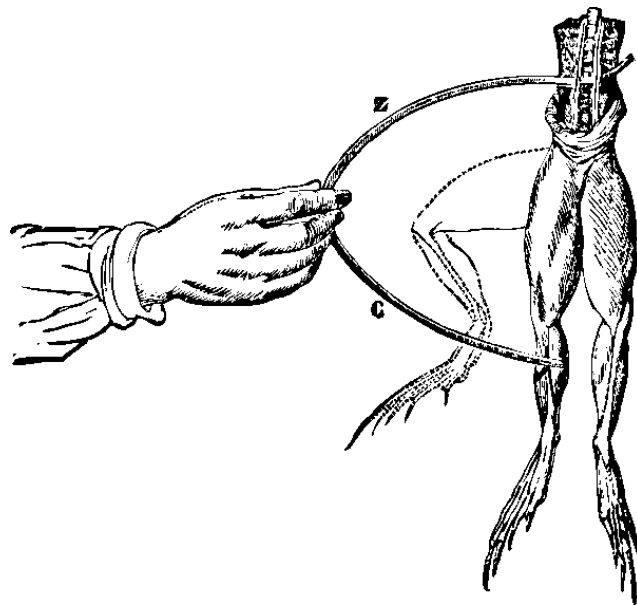
Конечно, книџаџа џо доби изџледоџи џиџо е џред вас.

Им блаџодариме на џрџџеливиџе чџџџачи – рецензениџи акаде-мик Драџуџин Драџиќ од Белџрад и џроф. Драџан Славков од Скоп-је, на нивноџо мислење и на суџесџиџе. На џроф. Александар Дими-џров и доцениџ Орце Поџовски им блаџодариме за учесџивоџо во из-вршениџе ексџериментиџални испџражувања, а на младиџе сорабоџи-ници диџл. инж. Ана Томова и диџл. инж. Зоран Тасев на џехничка-џа џоџоџи.

Скопје, сепџтември 2008

Свеџомир ХАџИ ЈОРДАНОВ,
Перица ПАУНОВИќ

**ЕЛЕКТРОЛИЗА
- ЗАПОЗНАВАЊЕ -**



Луиџи Галвани и приказ на опитот со надразнување на нервот и грчење на ногата на жаба под дејство на електрицитет настанат при контакт на два различни метала (1876 година)

1. ВОВЕД

Од појавите што ги изучува електрохемијата, електролизата заслужува особено внимание. Електролизата, т.е. претвorbата на материјата под дејство на електрична струја се користи како за добивање производи така и за разјаснување на хемиските процеси, градбата, природата и својствата на материјата. Така, со хемијата се запознаваме преку примерот за електролиза на водата, каде што, со пропуштање струја, водата ја менува својата хемиска природа и се разградува до водород и кислород, гасови со сосема поинакви својства од неа.

Електролизата е основен начин за добивање многу метали*, метални превлеки, гасови, неоргански и органски (полимерни) соединенија. Процесот на електролиза се користи и за други цели, како за заштита од корозија, машинска обработка, лужење на минерални сировини, третман на отпадни води и цврст отпад и друго.

Процесите на електролиза се едни од најголемите потрошувачи на електрична струја. Масовното производство на алуминиум, хлор и алкалии, бакар, цинк и сл., е поврзано со трошење струја од околу $5 \cdot 10^{11}$ (петстотини милијарди!) kWh секоја година. Ако во светот годишно се произведуваат околу 30 ми-

* Така, на пример, по пат на електролиза се произведува 85% од Zn, 75% од Al, Ag и Mg, 30% од Ni итн.

лиони тони алуминиум, а потрошувачката на електрична енергија изнесува 13.500 kWh по тон, само за овој метал се трошат околу 500.000 милиони kWh.* Во време на сè поголема загриженост за енергетската иднина на планетата Земја, ваквото трошење на енергија мора добро да се запознае и критички да се оцени.

Досега кажаното, иако не ги исцрпува сите аспекти, сепак го оправдува деталното изучување на процесот на електролиза. Оваа книга е пишувана со цел да биде извор на основни познавања, но и на продлабочени знаења за овој феномен.

Табела 1-1

Производи на најмасовниите електиролизи (свеи) и појрошувачкаи на електирична енергија поврзана со поа

Продукт	Вид електролиза	Годишно производство во светот 1000 t	Средна специфична потрошувачка на електрична енергија kWh/t	Вкупна потрошувачка на електрична енергија 1000 kWh
Al (2002)	добивање (растоп)	29.000	13.500	391.000
Mg (2003)	добивање (растоп)	340	15.000	5.100
Cu (2003)	рафинирање	11.200	300	3.360
Cu (1999)	добивање	1.300	2.000	2.600
Zn (2005)	добивање	6.400	3.500	22.400
Ag (2005)	рафинирање	18.300	100	1.830
Pb (2003)	рафинирање	1.320	150	200
Ni (2003)	добивање	504	4.000	2.020
Na (2001)	добивање (растоп)	340	9.000	3060
Li (2003)	добивање (растоп)	95	–	–
Cd (2003)	добивање	16	–	–
Au (2005)	рафинирање	2,5	–	–
Cl ₂ (1999)	добивање	36.500	3.000	110.000

Извор: www.UNDP.com

* Во табелата 1-1 се наведени податоци за некои најмасовни електролизи и потрошувачката на струја поврзана со нив

1.1. ДЕФИНИЦИЈА

Електролизата* е процес во кој материјата принудно прима односно отпушта електрони. Таа се одвива на допирната површина меѓу две фази, најчесто меѓу метал (редуцирана состојба) и раствор што содржи негови јони (оксидирана состојба). Притоа се троши струја и се менува хемиската природа на материјата**. Затоа и може да се воопшти дека електролизата претставува процес на претворба на електричната енергија во хемиска. Имено, потрошената електрична енергија ја зголемува содржината на енергија на производите на електролизата. Тие, на некој начин, стануваат „напумпани“ со енергија.

За одвивање на електролизата неопходно е да постои електрично коло составено од:

- извор на струја,
- електрода 1,
- електролит,
- електрода 2.

Изворот на истонасочна струја е најчесто исправувач на наизменична струја, иако се применуваат и други извори.

Електродите се електрични спроводници (најчесто метали), а ретко и полупроводници.

Електролитот е јонски спроводник – воден раствор (поретко растоп) на соли, киселини или алкалии. Се користат и неводни раствори, но поретко.

Низ електричното коло се движи електрицитет, и тоа електрони низ електродите и јони низ електролитот. На границата меѓу електродите и електролитот се менува видот на спроводливоста. Низ електродите течат електрони, а низ електролитот – јони. Промената на спроводливоста предизвикува и ме-

* Електролиза (грч. ηλεκτρον λισιξ – разложување)

** Менувањето на материјата може да биде, на пр. од метал да се добијат негови соединенија (соли, оксиди, хидроксиди) или обратно – од соединенија (растворени или растопени) да се добијат метали, гасови (O_2 , Cl_2 , F_2 , ...) или други соединенија (MnO_2 , H_2O_2 , полимери и сл.).

нување на природата на материјата. Електроните патуваат низ електродите само до границата електрода – електролит. Таму се акумулираат и привлекуваат позитивни јони од електролитот. Јоните ги примаат електроните и притоа се менува нивната природа – се добиваат атоми (или нови јони) со поинакви својства од оние на почетниот јон.

Сето ова се случува на електродата на која постојано се донесуваат електрони и затоа таа е негативно набиена.

Од спротивната, позитивна електрода, постојано се извлекуваат електрони, и тоа од самата електрода или од околните (негативни) јони од електролитот. Во првиот случај атомите од кои се одземени електрони стануваат јони (позитивни), а во вториот случај негативните јони стануваат атоми. Значи, и во двата случаја се менува хемиската природа на материјата, што е и цел на електролизата.

Врз електродата од која се одземаат електрони (анода) се одвива процес на оксидација, додека врз електродата на која ѝ се доведуваат електрони (катада) се одвива процес на редукција.

Процесите на електролиза најчесто се хетерогени хемиски процеси во кои е вклучен пренос на полнежи, на маса и на движење.

Примери за **катодни реакции** се:

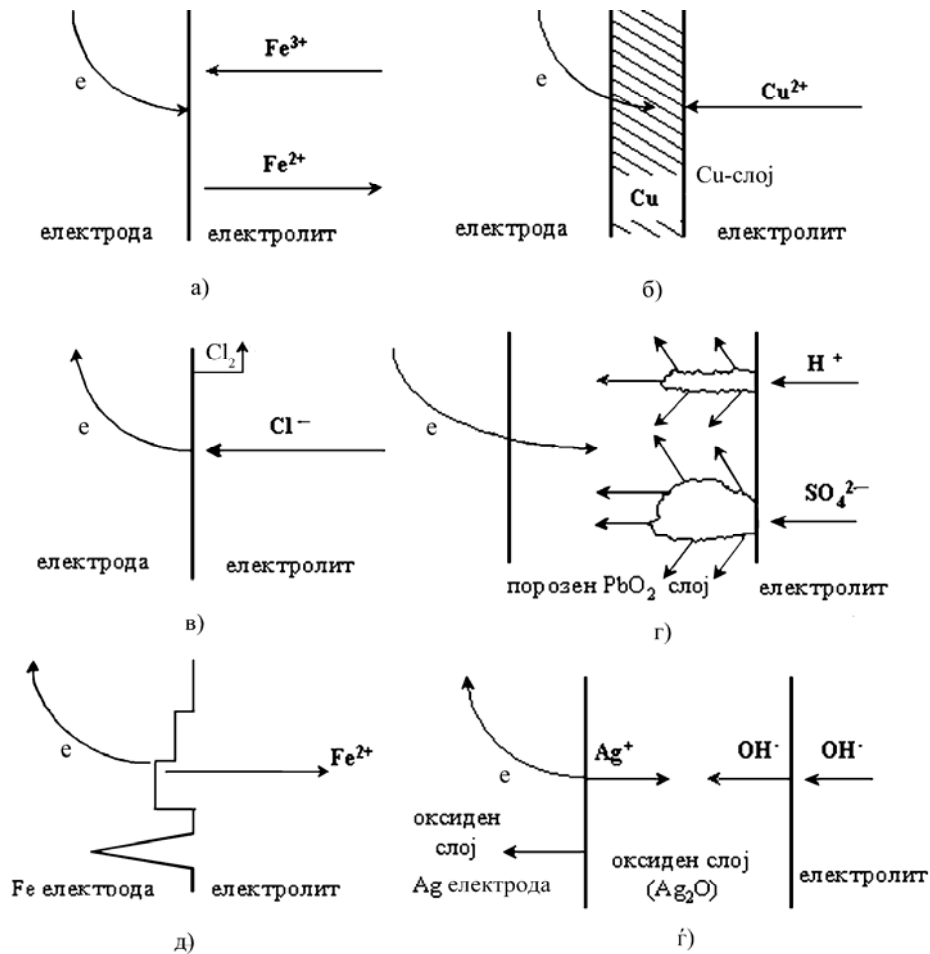
- (1) издвојување водород: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$
 (2) таложее бакар: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$
 (3) таложее натриум врз течна жива: $\text{Na}^+ + \text{e} + \text{Hg} \rightarrow \text{Na}(\text{Hg})$

Постојат и посложени примери, како димеризација на акрилонитрил, полнење на негативната плоча на оловен акумулатор и слично.

Примери за **анодни реакции** се:

- (1) издвојување кислород: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}$
 (2) издвојување хлор: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$
 (3) оксидација на Fe (II) во Fe (III) јон: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}$
 (4) анодно оксидирање на оловото: $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$

На сликата 1-1 се прикажани примери за разновидни катодни, односно анодни процеси, во кои (а) реактантот и продуктот се во електролитот, (б) реактантот е во електролитот, а продуктот на електродата, (в) реактантот е во електролитот, а продуктот создава нова фаза – гасна, (г) и реактантот и продуктот се на електродата, (д) реактантот е на електродата, а продуктот минува во електролитот, (ѓ) реактантот е на електродата, а продуктот останува на неа.



Слика 1-1. Шематски приказ на некои најчести електродни процеси

1.2. ИСТОРИЈАТ

Историјата на електролизата и на науката на која таа ѝ припаѓа – електрохемијата, меѓусебно се испреплетени. Најнапред, емпириската електролиза ѝ претходела на теориската електрохемија, но потоа напредокот на електрохемијата овозможил електролизата да стане поусовршена и поразновидна.

Електролизата е заслужна за осознавањето на електричната природа на материјата, за постоењето електрони и јони – наелектризираните честички. Со тоа било олеснето да се разбере и градбата на атомот/молекулот, валентноста, природата на хемиската врска и многу други појави.

Настанувањето и развојот на електрохемијата се должат на откритијата на многу научници, чии имиња се вградени во називите на основните поими. Луиџи Галвани, Алесандро Волта, Хемфри Дејви, Мајкл Фарадеј и други ги препознаваме во називите: галванизација, волт, Девиева ламба, фарадеј и сл.

Иако преку атмосферските празнења и други појави на статички електрицитет одамна било познато дека постои она што денес го викаме електричен полнеж, вистинското запознавање на оваа појава започнало дури кога електрицитетот почнал да се создава и изучува во лабораторија. Електричните полнежи произведени во електростатска машина, Лајденска чаша и друго, овозможиле во првата половина на XVIII век да се добијат почетни сознанија за настанувањето, одржувањето и преносот на полнежите „на суво“.

Дека електрични појави постојат и „на мокро“ открил Луиџи Галвани, при стимулирање на нервот во ногата на жаба со електрицитет добиен при контакт на два различни метала. Ова откритие од 1786 година се смета за почеток на електрохемијата.

Друго историско откритие е првиот извор на електрична енергија на Алесандро Волта. Во 1800 година тој добил примитивен вид на денешните батерии редејќи наизменично една врз

друга плочки од сребро и цинк и ставајќи меѓу нив филтер-хартија навлажена со разблажена сулфурна киселина. Напонот меѓу крајните плочки бил доволно голем за првите експерименти, така што веднаш била извршена и првата електролиза на водата (Николсон и Карлајл, 1800 година).

Со тоа електролизата го почнала својот тек. Веќе во 1807 година Хемфри Дејви вршел електролиза во растопени соли и прв пат во историјата биле добиени натриум и калиум, едни од најактивните метали.

Основните закони што квантитативно ги дефинираат процесите на електролиза ги дефинирал Мајкл Фарадеј во 1830 година (Фарадееви закони). Тој прв го употребил и терминот електролиза. Три години пред тоа Георг Симон Ом го дефинирал Омовиот закон.

Долго време вистинската природа на електрицитетот не била доволно јасна, а се сметало дека електрохемискиот („гальванскиот“) електрицитет не е ист со електростатскиот. Дека електрицитетот е поврзан со градбата и својствата на материјата било утврдено дури во половината на XIX век. Електрохемијата не можела да се развива сè додека не се расчистиле сознанијата за природата на електрицитетот.

Сепак, имало случаи на откритија чие значење се разбирало многу подоцна. Така, запознавањето на природата и феноменологијата на преносот на полнежи при електролизата и на електричната спроводливост на солите и киселините било пресудно за конечното прифаќање на вистината за електричната природа на материјата. Постојењето и карактеризирањето на електронот (маса и полнеж) е друго суштинско откритие.

Во времето на Фарадеј не се ни насетувало дека дисоцијацијата на електролитите во водни раствори настанува поради постоењето голема енергија на хидратирање на јоните, а не поради дејството на електричното поле што постои меѓу електродите на ќелијата за електролиза. Било потребно долго време за

детално да се разберат феномените врз кои се базира електролизата. За тоа било потребно да се претпостават, докажат и прифатат концепти како што се: спонтаното јонизирање на електролитите во раствор, хидратирањето на јоните, подвижноста на јоните во раствор, како и теоријата за движење на електроните во металот.

Поминало долго време од формулирањето на законите на Фарадеј (1830) до правилното вреднување на нивното значење за електрохемијата и за хемијата воопшто (почеток на XX век).

Додека Фарадеј овозможил пресметување на количеството на материја што се трансформира при пропуштањето на определено количество струја, заслугата за тоа колку брзо ќе се одвие таа трансформација му припаѓа на Јулиус Тафел [6]. Во 1905 година, испитувајќи ја реакцијата на издвојување на водород, тој утврдил дека за побрзо одвивање на електролизата треба да се примени поголема движечка сила, а тоа во случајов е **пренапонот** η (види погл. 4.1.). Тоа било изразено со емпириската, подоцна наречена Тафелова, равенка:

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (1-1)$$

каде што i е густина на струјата, а a и b се константи.

Со равенката (1-1) е поставена основната релација на **кинетиката на електродните процеси**. Битно за оваа релација е постоењето **логаритамска зависност** меѓу густината на струјата и пренапонот. Ова значи дека, ако пренапонот постојано се зголемува за една и иста вредност, на пример, за по 59 mV, густината на струјата треба да се зголемува за 10, 100, 1000, ... пати, соодветно.

Теориско образложение на Тафеловата равенка било дадено подоцна, дури откако и во електрохемиската кинетика била применета идејата за постоење „активирана состојба“

(Сванте Арениус, 1889 година). Дефинитивно, во 1930-тите, Џон А. В. Батлер и Макс Фолмер, независно еден од друг, извле израз што детално ја опишува зависноста $\eta - \log i$, односно ги дефинира емпириските константи a и b во Тафеловата равенка. Со ова е дефинирана закономерноста на брзината на размена на полнежи и кинетиката на електрохемиските промени.

Пресметувањето на рамнотежниот електроден потенцијал врз термодинамичка основа е дело на Валтер Нернст [7] од 1889 година. Батлер [8] дал и **кинетички** извод на Нернстовата равенка, во кој е застапена концепцијата за зависност на потенцијалот од брзините на директната и на повратната реакција во состојба на динамичка рамнотежа. Исто така, била утврдена и еквивалентноста меѓу енергијата изразена со рамнотежниот електроден потенцијал и со Џибсовата слободна енергија за истиот процес.

Со тоа, се исцрпува листата на поважните настани во историјата на класичната електрохемија.

Во табелата 2-1 се наведени некои поважни откритија поврзани со електрохемијата.

Ова не значи дека и во современата електрохемија нема настани што треба да се одбележат. Откритијата како што се:

- таложењето на потенцијали попозитивни од рамнотежниот потенцијал,
- електрокатализата и димензионално стабилните аноди (DSA),
- усовршувањето на дизајнот, функционирањето и материјалот на електродите и ќелиите за електролиза,
- примената на електролизата во нови подрачја (органиска хемија, биологија, минералологија, заштита на животната средина и други),

се сигурно важни настани во историјата на електрохемијата. За некои од нив ќе стане збор во натамошниот текст.

Табела 1-2*Поважни откритија поврзани со електрохемијата*

Година	Автор	Открытие
1800	Волта	Волтин столб – прв извор на „струја“
1800	Николсон и Карлајл	Електролиза на вода
1807	Дејви	Електролиза на Na, K и др.
1810	Дејви	Јагленов електричен лак
1827	Ом	Омов закон
1830	Фарадеј	Фарадееви закони
1836	Даниел	Даниелова ќелија (Cu/CuSO ₄ – ZnSO ₄ /Zn)
1836	Еклингтон	Сребрени галвански превлеки
1840	Спенсер и Џордан	Раствори за галванизирање
1852-5	Бунзен	Електролиза на растопени соли, Mg, Li
1859	Планте	Оловен акумулатор
1868	Лекланше	Zn–NH ₄ Cl–C батерија
1869	Еклингтон	Електрорафинирање бакар
1871	Балбах и Тим	Електродобивање бакар
1872	Балбах и Тим	Електрорафинирање сребро
1878	Волвил	Употреба на наизменична струја при електро-рафинирање злато
1885	Ерул и Хол	Електродобивање Al од растопени соли
1900	Хупс	Електрорафинирање алуминиум
1903	Витни	Електрохемиска теорија на корозијата
1915	Anaconda Copper Co.	Електродобивање Zn од руди неподобни за пирометалуршка обработка
1931	Anaconda Copper Co.	Електролитски бакарен лим

1.3. УСЛОВИ ЗА ОДВИВАЊЕ

За да почне одвивањето на еден процес на електролиза, неопходно е да се располага со:

- **ќелија за електролиза со извор на струја**, чии полови се поврзани со **електродите** во садот за електролиза, наполнет со **електролит**,
- **направи за регулирање** на напонот на изворот, за загревање или за ладење и циркулирање, односно мешање на електролитот,
- **инструменти за мерење** на напонот, јачината на струјата, температурата на електролитот и др.

Меѓутоа, за процесот на електролиза да се одвива долго-трајно, успешно, наменски и економично, потребно е да бидат исполнети и други услови. Тие се однесуваат на електродите, електролитот, ќелијата за електролиза и изворот за напојување, како што е натаму опишано.

Електродите треба да бидат:

- 1) изработени од **соодветен материјал**.

Барањата се посебно ригорозни во однос на анодите, кои се подложни на растворање или оксидирање. Доколку не е извршен соодветен избор, можно е да се одвие друга, несакана реакција.

Покрај традиционалните анодни материјали (на пр., Pb за сулфатни раствори, Ni за алкални раствори, графит за хлоридни раствори), усовершени се и современи анодни материјали со извонредни својства (на пр., ДСА аноди од Ti превлечен со смеса RuO_2+TiO_2). Карактеристично за ваквите материјали е што, покрај добрата стабилност, покажуваат и електрокаталитички својства со што се олеснува (и поефтинива) одвивањето на саканата реакција. Ваквите својства се важни и за катодните материјали;

- 2) **со соодветни димензии**, како што е опишано во поглавјето 9.

Контактот меѓу електродата и доводот/одводот на струја е важен и заслужува посебно внимание;

- 3) **соодветно обработени**, за да може продуктот на електролизата лесно да се отстранува од нивната површина. Така, при електродобивањето цинк, врз катодите од Al претходно се создава слој од Al_2O_3 , што го олеснува лупењето на катодниот цинк. Биполарните електроди при електрорафинирањето бакар се превлекуваат со електроспроводлив премаз за да се олесни лупењето на заостанатиот нерафиниран дел од биполарната електрода.

Рабовите на катодите понекогаш се заоблуваат за да се спречи интензивно таложее и раст на дендрити на овие места. Се практикува и навлекување на плиток штитник врз рабовите, со што се спречува спојувањето на исталожениот метал од двете страни на електродата и се олеснува неговото лупење;

- 4) **соодветно распоредени во ќелијата за електролиза**

При добивањето/рафинирањето метали се применува густо пакување на електродите (наизменично редување катода, анода, катода,...) со цел оптимално да се искористи волуменот на ќелијата, но и да се намали растојанието катода–анода, со што се смалува отпорот на електролитот, а со тоа и напонот потребен за вршење на електролизата.

Електролитот треба да содржи:

1. **соединение на јонот** што учествува во катодната, односно во анодната реакција;
2. соединенија што му овозможуваат добра **електрична спроводливост**, соодветна **киселост/алкалност** и/или **комплексообразувачки својства** (на пр., цијанидни, амониумски, оксалатни и др. јони);
3. **додатоци** за, на пр., регулирање на **површинскиот напон**, или на **расејувачката способност** на електролитот, како и за подобрување на **прилепеноста на металот** врз подлога-

та, односно за постигање определени **оптички** или **механички својства** на превлеката (во галванотехниката);

4. во некои случаи електролитот содржи и **механички компоненти**, на пр., тенок слој од масло или шупливи топчиња од инертна пластика, со кои се намалува допирната површина електролит/атмосфера и се намалува испарувањето на електролитот;
5. додатоци за регулирање на **густината** и **вискозноста** на растопот, односно на **растворливоста на металот** – продукт во растопот при електролиза на растопени соли, на температури од типично $700 \div 1000$ °C.

Освен намерно додадените, електролитот често пати содржи и компоненти генерирани во текот на електролизата – од електродите (најчесто анодата) или од неговите основни компоненти.

Исцрпувањето на намерно додадените и акумулирањето на инцидентните компоненти во електролитот се причина за потребата тој редовно да се следи и, по потреба, да се додава потрошеното или да се отстранува акумулираната нечистотија (види погл. 9).

Контролата и одржувањето на составот на електролитот се посебно важни во галванотехниката, каде што исталожениот метал е финален производ на електролизата, за разлика од оние електролизи (на пр., електрорафинарање или електродобивање) каде што исталожениот метал е полуфабрикат што натаму се носи на топење, анодно или хемиско растворање и сл.

Келијата во која се врши електролиза треба да биде:

1. изработена од **материјал со добра термичка и хемиска стабилност**, за да може долго да се користи. Во поново време се користат полимери или поликондензати, на пр., полипропилен, полиестер, политетрафлуоретилен и сл., и тоа во вид на премази врз метална подлога или композити армирани со стаклени влакна. Инаку, традиционални материјали за изработка на овие садови се дрво, бетон, стакло (за помали садови), корозивно отпорни мета-

ли/легури и сл., обложени со киселоотпорни премази, гума, оловни плочи и сл.;

2. опремена за **носење на електродите** (чија маса може да достигне и десетина тони), како и за довод на струјата до електродите;
3. опремена за загревање/ладење и мешање/циркулирање на електролитот;
4. со **отвори за полнење и празнење** со електролит или со вода за промивање.

Изворот за напојување со струја треба да биде:

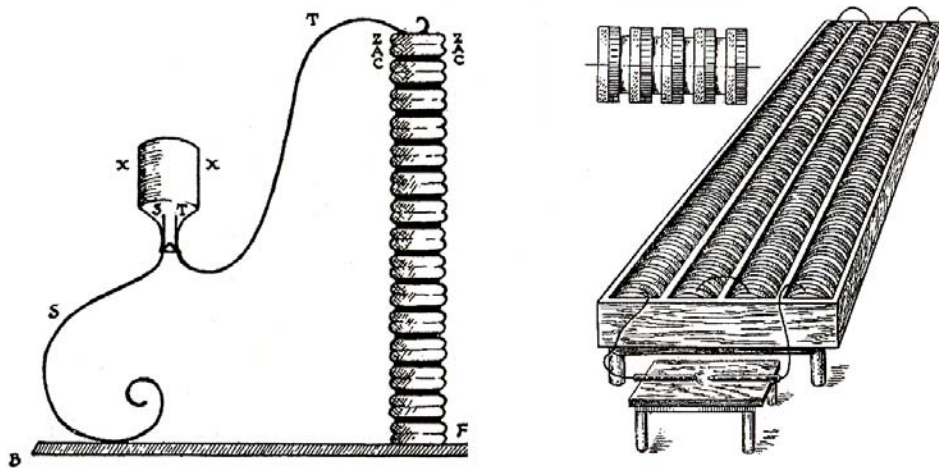
1. соодветно **димензиониран** (да има излезен напон и излезна јачина на струјата доволни за предвидената електрелиза);
2. оспособен за регулација на напонот на струјата
При недоволно голем напон не се доведува доволно енергија за одвивање на очекуваната реакција, а при преголем напон може да се одвива и друга реакција чии продукти го валкаат продуктот на електролизата и/или непотребно трошат електрична енергија;
3. издржлив за **долготрајна работа** без да се прегрева, и сл.

Исполнувањето на наброените основни и дополнителни предуслови за одвивање на електролизата е сепак само дел од барањата. За да може суверено да се водат процесите на електролиза, неопходно е да се познаваат термодинамиката и кинетиката на електродните процеси. Додека термодинамиката ги дефинира условите на електродната рамнотежа, кинетиката ја дефинира брзината на одвивање на реакциите. Основните пресметувања во електрохемијата се вршат со помош на **основните закони на електрицитетот** (Омов закон, работа на електричната струја, Фарадеев закон и сл.).

Во поглавјето 2, накратко се изнесени основите на електрохемијата и други дисциплини, неопходни за натамошно изучување на предметот на интерес на оваа книга.

ЛИТЕРАТУРА

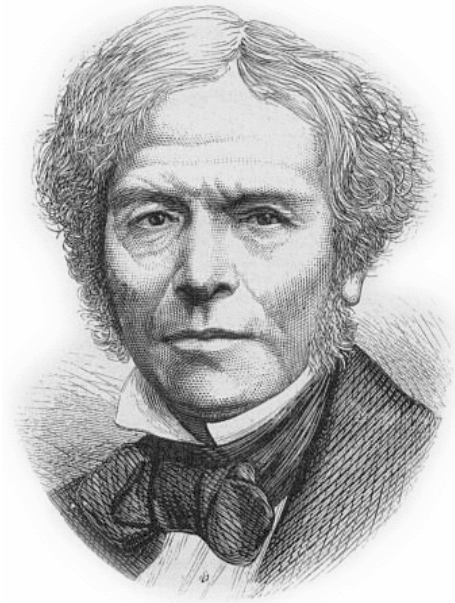
- [1] K. Rajeshwar Ed., *Interface*, Special Centennial Issue, The Electrochemical Society, Inc., (2002).
- [2] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 1*, Plenum Press, (1998).
- [3] B. E. Conway, *Electrochemistry, Past and Present*, J. T. Stock and M. V. Orna Eds., ACS Symposium Series, 390 (1988).
- [4] A. R Despić, D. M. Dražić i O. Tatić-Janjić, *Osnovi Elektrohemije*, Naučna Knjiga, Beograd, (1970).
- [5] M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity*, Series V (1883).
- [6] J. Tafel, *Z. Physik. Chem.* (Leipzig), **50**, 641 (1905).
- [7] W. Nernst, *Z. Physik. Chem.*, **4**, 129 (1889).
- [8] J. A. V. Butler, *Proc. Roy. Soc.*, **A157**, 423 (1936).



Алесандро Волта и шема на неговиот изум – прв извор на струја добиен со наизменично редување на плочки од сребро и цинк разделени со филтер хартија потопена во раствор од сулфурна киселина (1800 година)

I ДЕЛ

ЕЛЕКТРОЛИЗА – ТЕОРИЈА



Мајкл Фарадеј, творецот на основните закони
во електрохемијата (1830 година)

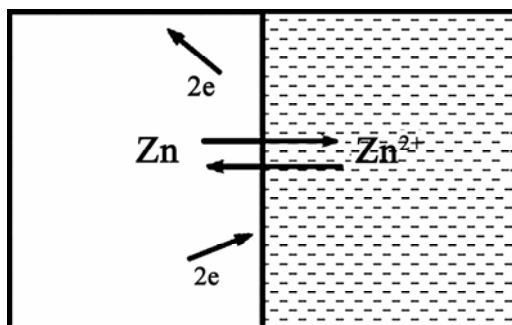
2. ЕЛЕМЕНТИ ОД ЕЛЕКТРОХЕМИЈАТА

Бидејќи електролизата е хетерогена хемиска реакција со размена на електрични полнежи, за нејзино разбирање е неопходно да се познаваат основните законитости на хемијата, електрохемијата, електрицитетот и слично. Во оваа глава се изнесе- ни токму овие познавања.

2.1. ЕЛЕКТРОДА И ПРОЦЕСИ НА ЕЛЕКТРОДАТА

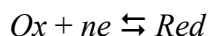
Електрода се добива кога фаза – спроводник на електрони ќе воспостави контакт со фаза што содржи јони. Битно за функционирање на електродата е дека се врши размена на полнежи (електрони, односно јони) меѓу двете фази. Така, цинкова електрода се добива кога парче цинк ќе се нурне во раствор на цинкови јони, на пр. $ZnSO_4$. Притоа се одвива размена на полнежи (сл. 2-1).

Иако најчесто електронскиот спроводник е цврст (метал), а јонскиот спроводник течен (раствор на киселина, сол или хидроксид), не е исклучено електронскиот спроводник да биде течен метал, метален оксид, па и полупроводник, а јонскиот спроводник да биде растопена сол, па дури и цврст електролит (на пр., оксид, халогенид, сулфид и сл.). Освен водни раствори, може да се сретнат и неводни раствори.



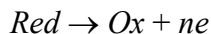
Слика 2-1. Шематски приказ на размена на полнежи кај цинкова електрода

Размената на полнежи врз електродата е процес што ја карактеризира таа електрода. Притоа, за електродниот процес е битно **постоењето** на оксиден (*Ox*) и редуциран (*Red*) облик на учесниците во процесот, така што во општ облик може да се напише:

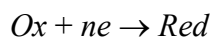


каде што n е бројот на разменети електрони.

Уште побитно е врз електродата континуирано да се одвиваат двата парцијални процеса:

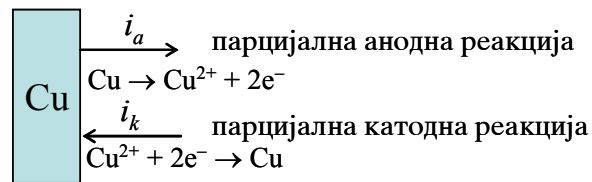


и

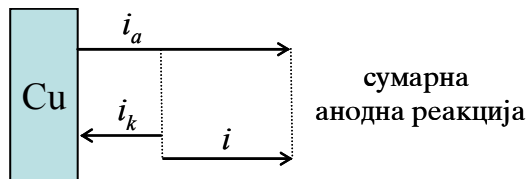


Кога овие процеси се одвиваат со иста брзина, електродата е во рамнотежа. Кога едниот парцијален процес се одвива почесто од другиот, на електродата настанува **нето**-хемиска претворба.

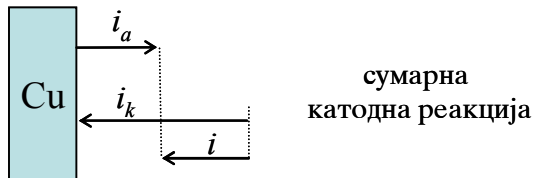
На сликата 2-2 се прикажани трите можни состојби на една електрода: рамнотежа или одвивање реакција во една, односно во друга насока. Меродавна големина за состојбата на електродата е нејзиниот потенцијал.



$E = E_r$ $i_a = i_k = i_0$ (рамнотежа), струја на размена



$E > E_r$ $i = i_a - i_k$ (анодно поларизирање)



$E < E_r$ $i = i_k - i_a$ (катодно поларизирање)

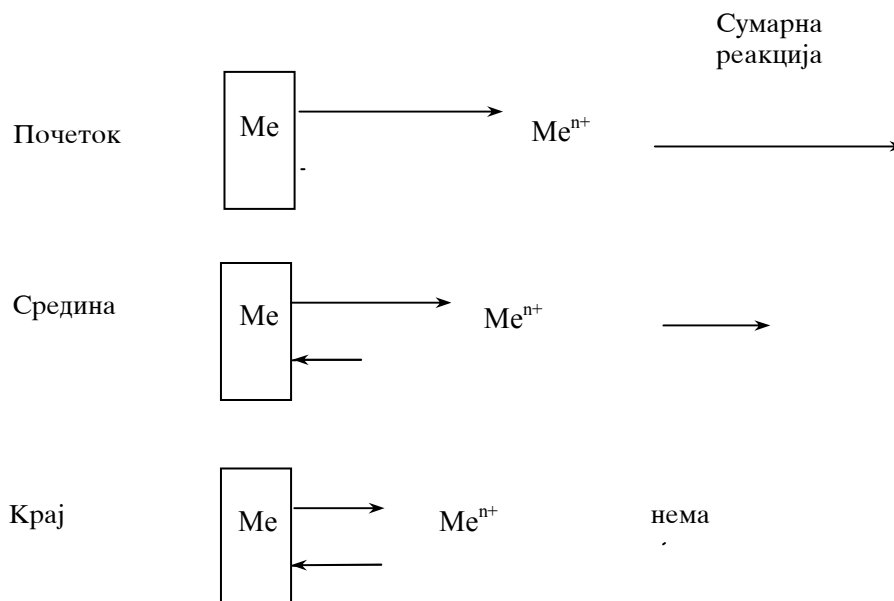
Слика 2-2. Можни состојби на една електрода

2.2. ЕЛЕКТРОДЕН ПОТЕНЦИЈАЛ

Електродниот потенцијал ја прикажува разликата во содржината на полнежите меѓу електродата и електролитот во кој е таа нурната. Додека пред воспоставувањето контакт електрода/електролит и двете компоненти биле електронеутрални (имале колку позитивни толку и негативни полнежи – јони, односно електрони), по контактот тие веќе не се поединечно не-

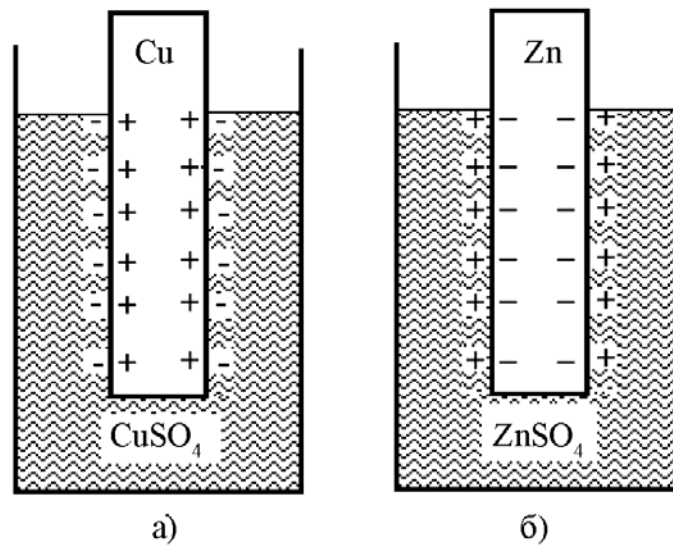
утрални – се здобиваат со одреден полнеж, а електронеутрална е целината **електрода + електролит**.

На сликата 2-3 е шематски прикажано настанувањето електроден потенцијал при нурнувањето на Cu во електролит што содржи Cu^{2+} -јони.



Слика 2-3. Приказ на етапите на настанување на рамнотежен потенцијал

Веднаш по воспоставувањето контакт на бакарот со растворот почнува процес на таложење Cu^{2+} -јони врз бакарот. По некое време започнува и спротивниот процес – премин на бакарни јони од електродата во растворот. Многу брзо се воспоставува рамнотежа, кога колку Cu^{2+} -јони се исталожиле – толку и се раствораат во исто време. Од сликата 2-4 се гледа дека во рамнотежа бакарната електрода е позитивно набиена, а околниот раствор е побогат со негативни јони. Позитивниот полнеж на бакарната електрода настанува поради тоа што до рамнотежата повеќе Cu^{2+} -јони се исталожиле отколку што се раствориле од електродата.



Слика 2-4. Шематски приказ на распоредот на полнежите на а) бакарна и б) цинкова електрода

Состојбата е сосема поинаква ако го избереме цинкот: електродата е негативна, поради позастапеното растворање на цинкот до воспоставувањето рамнотежа, а околниот раствор содржи повеќе позитивни отколку негативни јони (сл. 2-4). Разликата меѓу цинкот и бакарот е во тоа што тој е електронегативен, а бакарот електропозитивен метал (види погл. 2.3).

Во секој случај, на границата меѓу металот и електролитот се создаваат два слоја со спротивни електрични полнежи. Слично како кај електричен кондензатор, и овде постојат 2 пола со определена напонска разлика (ја нарекуваме електроден потенцијал) и електричен капацитет. Затоа и појавата е наречена **електричен двоен слој** (двослој). Градбата и својствата на двослојот се посебно важни за запознавањето на електродните системи во рамнотежа. За подетално запознавање со оваа материја, читателот се упатува на специјализирана литература од ова подрачје [1–3].

2.3. РАМНОТЕЖЕН ПОТЕНЦИЈАЛ

Разликата на наелектризираноста меѓу металот и околниот електролит кога е воспоставена рамнотежа се нарекува рамнотежен потенцијал на електродата, E . Вредноста на овој потенцијал се пресметува со помош на **Нернстовата равенка**:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_o}{a_r} \right) \quad (2-1)$$

Со првиот член E^0 во изразот (2-1) се прикажува вредноста на рамнотежниот потенцијал во стандардни услови, кога активностите на оксидираниот и на редуцираниот облик на учесниците во електродната реакција се еднакви на еден ($a_o = a_r = 1$), а температурата е 25 °C.

Со вториот член во изразот (2-1) се изразува влијанието на температурата T , валентноста на јоните n и активностите на учесниците во електродната реакција a_o и a_r .

Равенката (2-1) најчесто се користи во поедноставен облик:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log C \quad (2-2)$$

Овој облик се добива откако ќе се внесат вредностите за $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, $F = 96\,480 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{g} \cdot \text{ekv}^{-1}$ и ќе се изврши замена на природниот со декаден логаритам ($\ln x = 2,303 \cdot \log x$), а под претпоставка дека температурата е 25 °C, активноста a_o е еднаква на концентрацијата на јоните C (што не мора секогаш да биде точно!) и активноста $a_r = 1^*$.

Со **првиот член** E^0 во Нернстовата равенка се искажува природата на материјата, односно афинитетот на електродната реакција да се одвива полесно во една или во друга насока. Колку рамнотежата $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ повеќе е помрдната надесно (по-

* Редуцираниот облик најчесто е метал, а, по дефиниција, активноста на една супстанција во чиста состојба се смета за еднаква на 1.

стабилен е редуцираниот облик, на пр. Cu, а не Cu²⁺) толку E^0 ќе има попозитивна вредност. Обратно, колку е материјата постабилна во оксидиран облик (на пр. Zn²⁺, а не Zn) толку E^0 ќе има понегативна вредност.

Стандардниот потенцијал на електродата E^0 е чисто термодинамичка големина и претставува посебен облик на стандардната слободна (Џибсова) енергија ΔG^0 за реакцијата $Ox + ne \rightleftharpoons Red$. Релацијата меѓу нив е :

$$\Delta G_{reak.}^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \quad (2-3)$$

и обратно:

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{reak.}^0}{n \cdot F} \quad (2-4)$$

Според тоа, вредноста на E^0 (посебно знакот пред неа, види подолу) ни покажува, исто како и ΔG^0 за која било друга хемиска претворба, која од двете можни состојби (*Ox* или *Red*) е енергетски поповолна, односно во која насока електродната реакција ќе се одвива спонтано, а во која принудно. Потврда за ваквото тврдење е дадена во табелата 2-1, во која се споредени вредностите на E^0 и ΔG^0 со практичното искуство за рамнотежната состојба на некои електродни реакции.

И покрај тоа што вредноста на рамнотежниот потенцијал во стандардни услови е строго термодинамички определена, мора да се нагласи дека **нулата** во оваа скала е **договорна**. По договор е усвоено дека потенцијалот на водородната електрода $E^0(H^+/H_2)$ при активност на водородните јони еднаква на еден (pH = 0) и парцијален притисок на водородот од 1 atm (983 kPa) при која било температура е еднаков на $\pm 0,000$ V. Сите други потенцијали се наведуваат во однос на потенцијалот на оваа универзално прифатена референтна електрода.

Вредноста на рамнотежниот потенцијал (во стандардни услови) исто така се користи и за предвидување на корозивното однесување на металите во водни раствори.

Табела 2-1

Споредба на вредностите на E^0 и ΔG^0 за некои електродни реакции со практично искуство за нивните рамношежи

Термодинамичко прикажување		
Реакција во ќелијата за електролиза	ΔG^0 (kJ·mol ⁻¹)	Коментар
$ZnSO_4 + H_2O \rightarrow Zn + H_2SO_4 + 1/2O_2$	+147,1	Позитивната вредност на ΔG^0 укажува дека реакцијата не се одвива спонтано во наведената насока. Вредноста на ΔG^0 ја означува минималната енергија што мора да се потроши при принудното одвивање на реакцијата во таа насока. Потрошувачката на енергија при електродобивање цинк е многу поголема од оваа вредност.
$CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu + H_2SO_4 + 1/2O_2$	-65,49	Негативната вредност на ΔG^0 укажува дека реакцијата треба да се одвива спонтано во наведената насока. Тоа и се случува при електрорафинирањето на бакар.
Електрохемиско прикажување		
Електродна реакција	E^0 (V)	Коментар
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76	Негативната вредност на E^0 укажува дека оксидираната состојба Zn^{2+} е поповолна и дека во наведената насока реакцијата не се одвива спонтано.
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0,34	Позитивната вредност на E^0 укажува дека металната состојба е поповолна и дека реакцијата може да се одвие спонтано во наведената насока. Тоа и се случува, на пр. при цементацијата.

Во табелата 2-2 се наведени вредностите на E^0 на некои метали. Металите се поделени во 5 групи на очекувано корозивно однесување во водни раствори*, врз основа на споредба на стандардните потенцијали на металите со оние на водородната и на кислородната електрода.

*Водните раствори се средина во која металите најчесто се користат, без оглед на тоа дали станува збор за т.н. корозија во водни раствори или за атмосферска односно подземна корозија (види „Корозија и заштита на металите“ од истиот автор [6]).

Табела 2-2

Релација меѓу вредностите на E^0 и очекуваното корозивно однесување на металите

I група најнестабилни метали		II група нестабилни метали		III група стабилни метали		IV група полублагородни метали	
Метал	E^0, V	Метал	E^0, V	Метал	E^0, V	Метал	E^0, V
Li –e	–3,04	Cd –2e	–0,40	Bi –3e	+0,22	Hg –2e	+0,85
K –e	–2,92	In –3e	–0,34	Sb –3e	+0,24	Pd –2e	+0,99
Cs –e	–2,92	Tl –e	–0,34	Re –3e	+0,30	Ir –3e	+1,00
Ba –2e	–2,90	Mn –3e	–0,28	As –3e	+0,30	Pt –2e	+1,19
Ca –2e	–2,87	Co –2e	–0,28	Cu –2e	+0,34		
Na –e	–2,71	Ni –2e	–0,25	Co –3e	+0,42		
Mg –2e	–2,37	Mo –3e	–0,20	Cu –e	+0,52	V група благородни метали $E^0 > +1,23 V$	
Al –3e	–1,66	Ge –4e	–0,15	Rh –2e	+0,60		
Zr –4e	–1,53	Sn –2e	–0,14	Tl –3e	+0,72		
Mn –2e	–1,18	Pb –2e	–0,13	Pb –4e	+0,79		
Zn –2e	–0,76	W –3e	–0,11	Hg –e	+0,79	Au –3e	+1,50
Fe –2e	–0,44	Fe –3e	–0,04	Ag –e	+0,80	Au –e	+1,68

$-0,414 V = E^0_{H_2^+/H^+}$ при pH = 7; $0 V = E^0_{H_2^+/H^+}$ при pH = 0;

$+0,815 V = E^0_{O_2/OH^-}$ при pH = 7; $+1,23 V = E^0_{O_2/OH^-}$ при pH = 0

При запознавањето со законитостите на градбата на хемиските елементи се користи Периодниот систем и се изнесуваат заедничките својства на групите, односно периодите. Така, за елементите од првата група (Li, Na, K, Rb, Cs) се наведува дека се метали со најголема активност, кои лесно, понекогаш и бурно реагираат со водата и/или кислородот, се оксидираат (кородираат) и минуваат во состојба на едновалентни јони (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+). Слична, но помалку изразена активност пока-

жуваат металите од втората група на Периодниот систем (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra).

За разлика од нив, најголема хемиска стабилност покажуваат металите од осмата до единаесеттата група на периодниот систем, и тоа тие од петтата и шестата периода. Дел од нив го добиле називот благородни метали (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, ...) токму затоа што поради некородирањето го зачувуваат со векови, па и милениуми, убавиот изглед (метален сјај, рефлексивност и сл.).

Доколку се побара местото на алкалните и земноалкалните елементи во табелата 2-2, ќе се види дека тие спаѓаат меѓу металите со најнегативна вредност на електродниот потенцијал E^0 . За разлика од нив, споменатите метали од осмата до единаесеттата група (V и VI периода) се со најпозитивни вредности на E^0 .

На сл. 2-5 се означени позициите во периодниот систем што ги заземаат овие две категории метали. Појавата металите со екстремни вредности на електродните потенцијали да се групираат во посебно подрачје на периодниот систем укажува на поврзаноста меѓу градбата на јадрата на металните атоми и нивните електродни потенцијали.

1 A	2 A	3 B	4 B	5 B	6 B	7 B	8 B	9 B	10 B	11 B	12 B	13 A	14 A	15 A	16 A	17 A	18 A
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	$E^0 > +0,6 \text{ V}$														
$E^0 < -2 \text{ V}$																	

Слика 2-5. Положба на металите со екстремно негативни и екстремно позитивни електродни потенцијали во периодниот систем

Мора да се нагласи дека вредноста на потенцијалот E^0 , освен од природата на металот, зависи и од природата на растворувачот. Во табелата 2-3 се споредени вредностите на E^0 на некои метали во водни и во неводни раствори. Се гледа дека постојат разлики поголеми и од еден волт. Овие разлики се должат на влијанието на молекулите/јоните на растворувачот врз процесот на солватизација (хидратација) на металните јони и сл.

Табела 2-3

Стандардни електроодни потенцијали на некои метали во различни растворувачи (во однос на $E^0 \text{Rb}^+/\text{Rb}$), V

Метал	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CN	HCOOH	N ₂ H ₄	NH ₃
K/K ⁺	+0,06	–	+0,01	+0,10	–0,01	–0,05
Na/Na ⁺	+0,27	+0,21	+0,30	+0,03	+0,18	+0,08
Zn/Zn ²⁺	+2,22	+2,20	+2,43	+2,40	+1,60	+1,40
Cd/Cd ²⁺	+2,58	+2,51	+2,70	+2,70	+1,91	+1,73
Pb/Pb ²⁺	+2,85	+2,74	+3,05	+2,73	+2,36	+2,25
Cu/Cu ²⁺	+3,32	+3,28	+2,79	+3,31	–	+2,36
Ag/Ag ⁺	+3,78	+3,70	+3,40	+3,62	+2,78	+2,76
Hg/Hg ²⁺	+3,84	–	+3,42	–	–	+2,68

Со **вториот член** во изразот на Нернстовата равенка се искажува влијанието на конкретните услови на електродната рамнотежа (температурата и концентрацијата на електролитот, односно валентноста на јоните – учесници во електродната рамнотежа). Додека ефектот на температурата и валентноста врз предлогаритамскиот коефициент (RT/nF) се пресметува едноставно, при определувањето на влијанието на концентрацијата на јоните треба да се имаат на ум следниве можни ограничувања:

- 1) растворливоста на металните јони во водни раствори (во вид на соли, оксиди, хидроксиди) е ограничена. Заситени раствори се добиваат веќе при концентрации од типично $2 \div 3 \text{ gmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, ретко при околу $10 \text{ gmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Во прису-

тво на други растворени специи растворливоста уште повеќе се намалува. Според тоа, изразот $\log C$ во Нернстовата равенка ретко (и не за многу) ја надминува вредноста 1, а многу почесто е помал од 1;

- 2) активноста на јоните е приближно еднаква на нивната концентрација во разблажени раствори (типично $10^{-3} \text{ g mol}^{-3}$). Во такви случаи електродниот потенцијал може со голема точност да се пресмета со Нернстовата равенка (со замената $\log a = \log C$). Отстапувања може да се очекуваат во поконцентрирани раствори (каде што концентрацијата и активноста на јоните значително се разликуваат) и во поразблажени раствори, кога до израз доаѓа одвивањето на други електродни реакции;
- 3) Нернстовата равенка предвидува (чисто формално) дека при концентрација $C = 0$, потенцијалот ќе стане $-\infty$. Тоа значи, на пример, дека потенцијалот на Fe во вода или во раствор што не содржи јони на железото треба да биде $-\infty$. Меѓутоа, во практиката ова никогаш не се случува, и тоа од едноставни причини.

Доколку една електрода не може да се доведе во рамнотежна размена на полнежи (кога е присутен Me, но не и негови јони), тогаш потенцијалот на таа електрода ќе биде определен со воспоставувањето на некоја друга електродна реакција, на пр., $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Често пати потенцијал (корозивен, мешан и сл.) се воспоставува и како последица на комбинирање на парцијална катодна реакција од еден електроден процес со парцијална анодна реакција од друг процес [6];

- 4) доколку воопшто не може да се воспостави рамнотежна размена на полнежи врз една електрода, тогаш нејзиниот потенцијал континуирано и непредвидливо ќе се менува. Можноста за создавање оксид или некое друго соединење врз металната електрода исто така е причина за менување на нејзиниот потенцијал (со тоа таа се претвора во електрода од II ред, па потенцијалот станува зависен и од други параметри);

5) вториот член во изразот за Нернстовата равенка се применува во својот полн облик ($RT/nF \cdot \ln C_o/C_r$), во сите случаи кога $C_r \neq 0$, како на пр.:

- кога електродата е од легура, а не од чист метал. Најчесто користени легури се оние на живата – течни амалгамски електроди,
- при оксидо-редукциски реакции во течна фаза (на пр., рамнотежа Fe^{2+}/Fe^{3+} или Ce^{2+}/Ce^{4+}),
- при електродни реакции со учество на гасна фаза (на пример, H_2/H^+ , O_2/OH^- , Cl_2/Cl^-). Вообичаено е концентрацијата на гасот да се изразува со неговиот парцијален притисок, така што во овој случај вториот член би

$$\text{бил } \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_o}{p_r} \right).$$

2.4. ПУРБЕ-ДИЈАГРАМИ

Со Нернстовата равенка (2-1) може да се пресметува влијанието на концентрацијата на металните јони и на температурата врз вредноста на електродниот потенцијал. Освен нив, и рН вредноста влијае и врз обликот во кој една метална специја ќе биде присутна во растворот. Во принцип, металните специи може да бидат присутни во растворен облик, како **јони**, на пр. Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , ..., што е случај во кисели раствори; како **нерастворливи оксиди** или **хидроксиди**, на пр. $Zn(OH)_2$, CuO , Ag_2O , $Fe(OH)_3$, што е случај во неутрални или во алкални раствори; или како **комплексни анјони**, на пр. $HZnO_2^-$, $HCuO_2^-$, $HFeO^-$, ..., што е случај во силно алкални раствори (типично при рН > 13 или 14, зависно од металот).

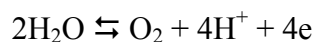
Со цел комплексно да се согледа зависноста на рамнотежниот електроден потенцијал од сите параметри, белгискиот научник Марсел Пурбе конструирал дијаграми „потенцијал–рН–природа на јонскиот облик“, отпосле наречени Пурбе-дијаграми. Дијаграмите се базираат врз термодинамички податоци за можните (електро)хемиски рамнотежи меѓу металот и неговите јони, односно соединенија со компонентите на водата (H^+ , OH^-) и се многу важни за разбирањето на електродните процеси воопшто. Бидејќи водата е присутна во најголем број електродни реакции, најнапред се запознаваме со Пурбе-дијаграмот на водата. Тој е и наједноставен за разбирање.

2.4.1. ПУРБЕ-ДИЈАГРАМ НА ВОДАТА

И покрај тоа што во поново време среќаваме и безводни средини, водата останува основна средина во која се одвиваат електрохемиските реакции. Често пати во ваквите реакции е застапена и водата, односно H^+ и OH^- -јоните. Во посебни случаи врз електродите се одвива **водородната реакција**:



односно **кислородната реакција**:



Рамнотежните потенцијали на водородната, односно на кислородната електродна реакција се пресметуваат со равенките:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \cdot (\log C_{\text{H}^+} - \log p_{\text{H}_2}) \quad (2-5)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,059 \cdot (\log C_{\text{OH}^-} - \log p_{\text{O}_2}) \quad (2-6)$$

Со внесување на вредностите на стандардните потенцијали ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \pm 0,000 \text{ V}$ и $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = +1,23 \text{ V}$) и под претпоставка дека концентрацијата на H^+ (односно OH^- -јоните) е единица, а и пар-

цијалниот притисок на H_2 (односно O_2) е единица, горните равенки се упростиуваат до обликот:

$$E_{H^+/H_2} = 0,059 \cdot \log C_{H^+} \quad (2-7)$$

$$E_{O_2/OH^-} = 1,23 + 0,059 \cdot \log C_{OH^-} \quad (2-8)$$

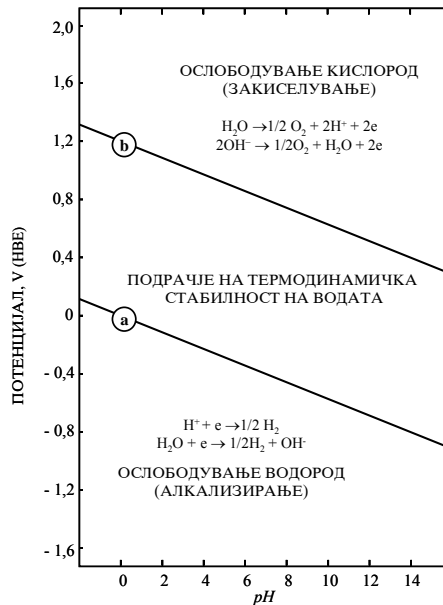
Внесувајќи ја познатата замена $\log C_{H^+} = -pH$, се добива:

$$E_{H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH \quad (2-9)$$

$$E_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059 \cdot pH \quad (2-10)$$

Во координатниот систем E - pH овие две равенки се прикажуваат со прави, како што се гледа и од сликата 2-6.

Правата **a** на сл. 2-6 ги означува точките во кои, при определени вредности на pH и E , H_2 е во рамнотежа со H_2O (односно со H^+). Со правата **b** е прикажана соодветната рамнотежа меѓу O_2 и H_2O (односно OH^-).



Слика 2-6. Пурбе-дијаграм на водата

Правите **a** и **b** го делат подрачјето на можни комбинации на рН и E во три полиња. Во секое од нив е стабилна една од специите (H_2 , O_2 или H_2O). Така, водата е термодинамички стабилна во подрачјето меѓу правите **a** и **b**. Електролиза на водата, односно нејзино разложување до водород може да настане единствено ако при дадено рН се примени катоден потенцијал понегативен од оној на правата **a**, т.е. со навлегување во подрачјето на термодинамичка стабилност на водородот.

Соодветно, за разложување на водата до кислород неопходно е, при постојното рН, да се примени аноден потенцијал попозитивен од оној на правата **b**, т.е. да се навлезе во подрачјето на термодинамичка стабилност на кислородот.

Од равенките за разлагање на водата до H_2 , односно до O_2 , се гледа дека во првиот случај настанува алкализирање ($2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$), а во вториот закиселување на преостанатиот раствор ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$).

Треба да се нагласи дека положбата на правите **a** и **b** на дијаграмот зависи од парцијалниот притисок на H_2 односно на O_2 . Со зголемување на овие притисоци правите **a** и **b** се доближуваат една кон друга (се стеснува подрачјето на стабилност на водата), и обратно – со смалување на притисокот се проширува подрачјето на стабилност на водата.

2.4.2. ПУРБЕ-ДИЈАГРАМИ НА МЕТАЛИТЕ

Дијаграмите „потенцијал–рН–природа на јонскиот облик“ за металите се посложени од оној за водата. Причини за тоа има повеќе.

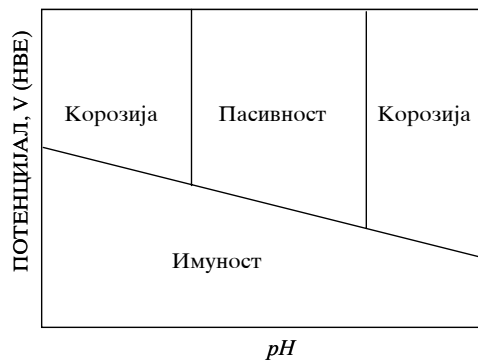
Најнапред, металите може да градат јони со повеќе валентни состојби, така што за секоја од нив постои подрачје на термодинамичка стабилност.

Натаму, јоните на еден метал и при иста валентна состојба може да егзистираат во разни состојби. Во кисели раствори тие се обично „прости“ (хидратирани) јони. Во неутрални и во

алкални раствори ваквите јони хидролизираат и градат нерастворливи оксиди или хидроксида, а во силно алкални раствори, повторно стануваат растворливи, но овојпат во облик на комплексни јони (на пр., HCuO_2^- , HZnO_2^- , HFeO_2^-). Затоа и на Пурбе-дијаграмите за металите среќаваме поголем број полиња. Во секое од нив се впишува ознаката на специјата што е термодинамички стабилна во тоа поле. Често пати, наместо хемиската ознака на специјата, полињата се означуваат според очекуваното корозивно однесување, и тоа како подрачја на имуност, кородирање или пасивирање (види слика 2-7).

Полињата меѓу себе се разделени со хоризонтални, вертикални и наклонети отсечки.

Хоризонталните отсечки одговараат на електрохемиски рамнотежи во кои се менува валентноста на металниот јон (се примаат, односно се испуштаат електрони).



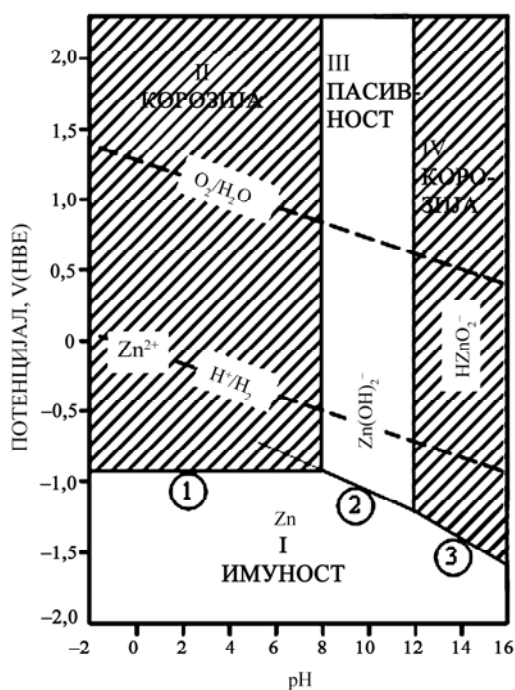
Слика 2-7. Општ облик на Пурбе-дијаграмот за металите

Вертикалните отсечки одговараат на хемиски рамнотежи во кои учествуваат водородни и хидроксилни јони или молекули вода, а **наклонетите** одговараат на рамнотежи во кои се менуваат и валентноста на јонот и степенот на неговата хидролизираниост.

2.4.3. ПУРБЕ-ДИЈАГРАМ НА ЦИНКОТ

За илустрација, на сл. 2-8 е прикажан Пурбе-дијаграмот на цинкот. Тој се состои од пет отсечки што формираат 4 полиња. Во секое поле е стабилна определена специја, и тоа: Zn , Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ и $HZnO_2^-$.

Според сл. 2–8, цинкот како атом е стабилен при секоја рН вредност доколку потенцијалот е понегативен од околу $-1,5\text{ V}$ (НВЕ*), односно во потесното подрачје $pH = 0 \div 8$ доколку потенцијалот е понегативен од $-0,9\text{ V}$ (НВЕ). Во кисела и во неутрална средина цинкот е во рамнотежа со Zn^{2+} -јоните, во слабо алкална со $Zn(OH)_2$, а во силно алкална со $HZnO_2^-$.

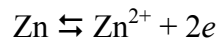


Слика 2-8. Пурбе-дијаграм на цинкот во водни раствори на $25\text{ }^\circ\text{C}$

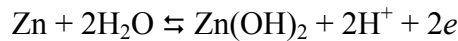
* Нормална водородна електрода (англ. *Normal Hydrogen Electrode, NHE*).

Секоја комбинација на рН вредноста и електродниот потенцијал дефинира една точка на Пурбе-дијаграмот. Доколку таа точка лежи внатре во едно од полињата, тоа значи дека при дадената рН вредност и даден електроден потенцијал, стабилна е специјата што одговара на тоа поле (Zn , Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ или $HZnO_2^-$). Доколку точката лежи на некоја од отсечките, исполнети се условите за рамнотежа меѓу двете специи што се граничат со таа отсечка. Во точките каде што завршуваат две отсечки во рамнотежа се три специи.

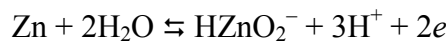
Така, отсечката 1 ја означува оксидо-редукциската рамнотежа:



Отсечката 2 ја означува оксидо-редукциската и кисело-базната рамнотежа:



Отсечката 3 ја означува оксидо-редукциската и кисело-базната рамнотежа:



Оксидните специи на цинкот меѓу себе учествуваат во кисело-базни рамнотежи. Така, при рН ≈ 8 , во рамнотежа се Zn и $Zn(OH)_2$, а при рН ≈ 12 , $Zn(OH)_2$ и $HZnO_2^-$.

И, на крај, за очекуваното корозивно однесување на цинкот. При секоја комбинација на рН и потенцијал што лежи во полето I цинкот е стабилен – имун на корозија. Во полињата II и IV стабилни се Zn^{2+} , односно $HZnO_2^-$, што значи дека се очекува цинкот да кородира со создавање на растворливи продукти на корозијата. Во полето III не се создава јонска специја, туку слабо-растворливо соединение $Zn(OH)_2$. Неговото исталожување врз металниот цинк **може** да предизвика пасивирање – повеќе или помалку забавено растворање на цинкот.

Со менување на концентрацијата на цинковите јони во растворот се менува и положбата на отсечките што ги дефинираат рамнотежите во системот Zn – цинкови специи – вода.

2.4.4. ПУРБЕ-ДИЈАГРАМ НА ЖЕЛЕЗОТО

За разлика од цинкот, Пурбе-дијаграмот за железото е сложен. Тоа се должи на фактот што железото гради Fe^{2+} и Fe^{3+} јони и поголем број нивни оксиди, хидроксиди и комплексни ањони.

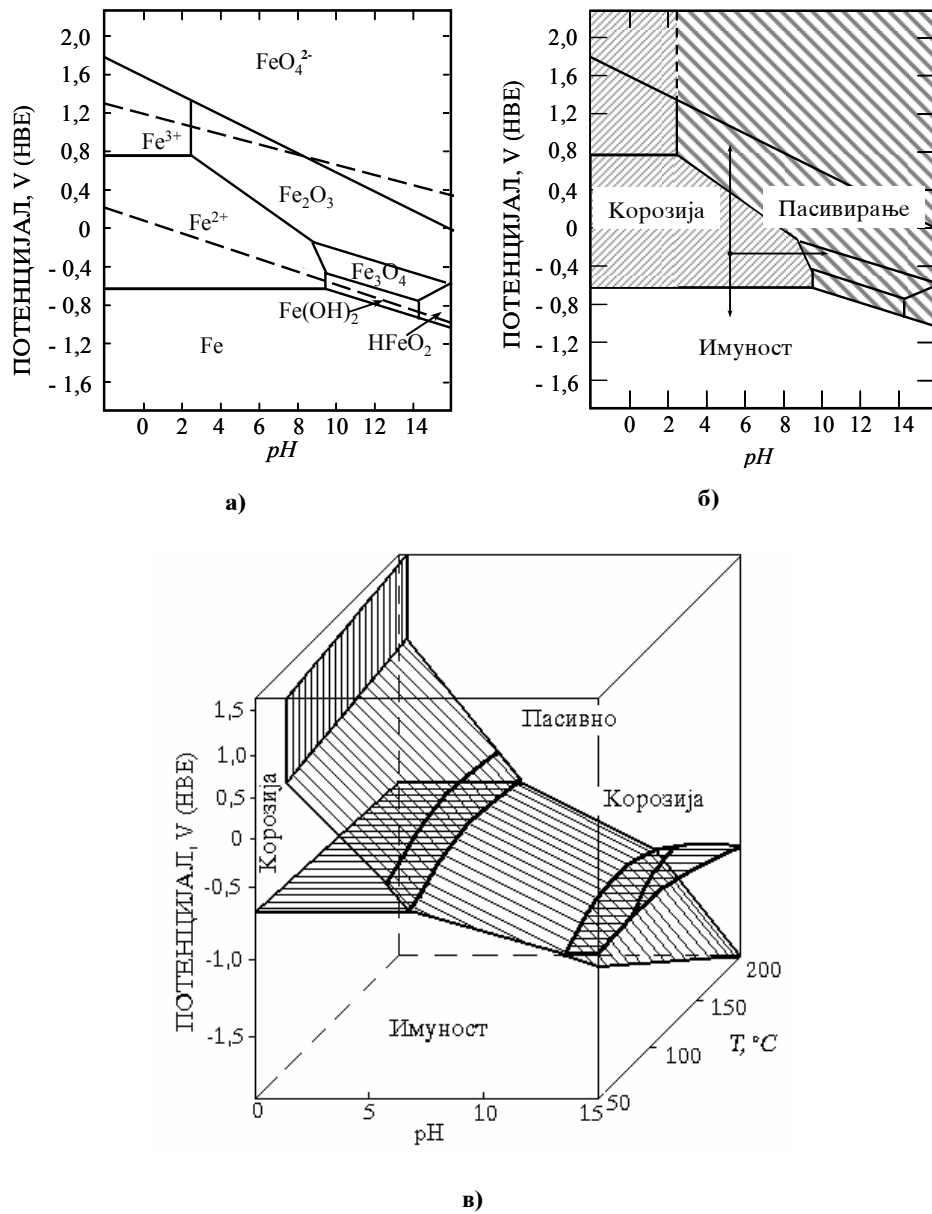
Од дијаграмот прикажан на сл. 2-9а се гледа дека при позитивирање на потенцијалот на железото во кисели раствори, тоа најнапред се раствора до двовалентен Fe^{2+} – јон, кој потоа минува во тривалентен Fe^{3+} јон. Во неутрални и во слабо алкални раствори се создаваат, со ред, хидроксиди односно оксиди на двовалентниот, двовалентниот и тривалентниот и само тривалентниот јон, додека во силно алкални раствори и/или при екстремно позитивни потенцијали се создаваат комплексни ањони на железото.

Од друга страна, со зголемување на рН вредноста при константен потенцијал, се минува од состојба на растворлив јон (Fe^{2+} или Fe^{3+}) во состојба на слабо растворливи оксиди/хидроксиди и, на крај, повторно во растворливи јони – ферати.

Очекуваното корозивно однесување на железото во водни раствори, искажано со категориите **имуност–корозија–пасивност**, прикажано е на сл. 2-9б. На сл. 2-9в е прикажан троен Пурбе-дијаграм, на кој се гледа влијанието и на температурата врз стабилноста на одредени специ.

Покрај извонредната прегледност на можните претворби и рамнотежи во системите метал–метални специ–вода, треба да се нагласи дека Пурбе-дијаграмите имаат и некои **ограничувања**. Тие се:

- Пурбе-дијаграмите претпоставуваат постоење **рамнотежа** меѓу металот и неговите јони, односно меѓу јоните и корозивните продукти што ги содржат тие јони. Меѓутоа, во практичните случаи, корозијата најчесто е далеку од рамнотежната состојба,
- називот **пасивирање** во Пурбе-дијаграмите ги означува подрачјата во кои егзистираат оксиди, хидроксиди или други слабо растворливи соединенија, без оглед колкаво пасивирање тие предизвикуваат,



Слика 2-9. Пурбе-дијаграм на железото
 а) подрачја на станост на специите на железото б) корозивни
 карактеристики на одделните подрачја в) троен (E - pH - T) Пурбе-дијаграм

- **pH вредностите** на Пурбе-дијаграмите се оние што навистина постојат врз површината на металот. Тие често се менуваат од точка до точка и обично на анодните површини се пониски, а на катодните повисоки од средната (мерената) pH вредност во масата на корозивниот раствор,
- Пурбе-дијаграмите не даваат **никакви информации за брзината** на претворбите, бидејќи се базирани врз термодинамички, а не врз кинетички податоци.

Комбинирајќи ги овие теориски дијаграми со експерименталните и со искусствените податоци за пасивирањето, добиени се **емпириски дијаграми** потенцијал–pH, кои имаат големо значење во корозивната контрола.

2.5. ДИНАМИЧКА ПРИРОДА НА ЕЛЕКТРОДНИТЕ ПРОЦЕСИ

Во рамнотежни услови (отворено струјно коло), секоја електрода е во рамнотежа со околниот раствор. Како и секоја друга хемиска рамнотежа, и оваа е динамична, односно се остварува со изедначување на брзината на две спротивни реакции.

На сл. 2-2 се прикажани процесите што се одигруваат на една електрода во рамнотежна (1) и во нерамнотежна (2 и 3) состојба. Во случајот (1) на електродата се одвиваат со иста брзина две парцијални реакции – таложење и растворање на метални јони. Интензитетот на овие реакции е ист, а струјата што притоа тече е наречена **јачина на струјата на размена, I_0** .

Во електрохемиската практика е усвоено, наместо јачина на струјата, да се ползува големината **густина на струјата**, што е еднаква на јачината на струјата по единица површина на електродата. Според тоа, вообичаен термин со кој се сретнуваме е **густина на струјата на размена i_0** , со димензии $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,

$A \cdot cm^{-2}$, $A \cdot dm^{-2}$ и сл. Густината на струјата на размена е условена со природата на металната електрода. Притоа, низ надворешното коло не тече струја.

Со изместување на потенцијалот од рамнотежната вредност, се нарушува еднаквоста на парцијалните електродни реакции и низ надворешното коло почнува да тече струја. Природата и интензитетот на оваа струја зависат од насоката и од степено на изместување на потенцијалот.

Позитивирање на потенцијалот (сл. 2-2, 2) претставува **анодно поларизирање** на електродата. Притоа се зголемува густината на струјата на парцијалната на анодна реакција, а опаѓа онаа на парцијалниот катоден процес. Низ надворешното коло потечува струја еднаква на разликата меѓу двете парцијални струи. На електродата се одигрува сумарен аноден процес (оксидирање).

Соодветно, негативирањето на потенцијалот (сл. 2-2, 3) е **катодно поларизирање** на електродата. Тоа условува одвивање на сумарен катоден процес (редукција) и течење на струјата во спротивна насока од претходниот случај, што значи дека парцијалната катодна густина на струјата станала поголема од парцијалната анодна густина на струјата.

Најбитен заклучок што треба да се извлече од сл. 2-2 и нејзиното толкување е следниов: **без оглед на тоа каков сумарен процес се одвива на една електрода (аноден, катоден или динамична рамнотежа), во него се застапени и парцијална анодна и парцијална катодна струја.**

2.6. ЕЛЕКТРОХЕМИСКИ КЕЛИИ

Ако ги доведеме во контакт електролитите на две електроди, ќе добиеме електрохемиска ќелија. Во општ случај, електрохемиска ќелија е секој систем што се состои од елементите прикажани на шемата на сл. 2-10.



Слика 2-10. Шематски приказ на електрохемиска ќелија

Основна карактеристика на оваа ќелија е што во неа истовремено се одигруваат хемиски процеси и течење на струја. Во зависност од видот на надворешниот елемент, електрохемиската ќелија може да работи како:

- 1) **ќелија за електролиза**, која е потрошувач на струја и во која се одвиваат принудни хемиски реакции,
- 2) **галанска ќелија**, која е извор на струја и во која се одигруваат спонтани хемиски реакции,
- 3) **корозивна ќелија**, во која, исто така се одигруваат спонтани хемиски реакции, но која не може да се употреби како извор на струја.

Принципот на работа на електрохемиската ќелија ќе го илустрираме со примерот на ќелија составена од цинкова и бакарна електрода. Во поглавјето 2.2 го прикажавме воспоставувањето електродни потенцијали на овие електроди (сл. 2-3). Ако ги поврземе нивните електролити со електролитски мост (кој овозможува јонска спроводливост, а го спречува изедначувањето на составот на растворот во двата електродни сада), ќе добиеме електрохемиска ќелија.

Разликата на потенцијалите меѓу двете електроди на ватката ќелија е наречена **реверзибилен напон на ќелијата, E_S** . На 25°C тој е еднаков на:

$$E_S = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 + 0,029 \cdot \log \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (2-11)$$

каде што $E_{(+)}$ и $E_{(-)}$, во принцип, се потенцијалите на попозитивната, односно на понегативната електрода. Вредноста на E_S , по сила на релацијата меѓу $E_{(+)}$ и $E_{(-)}$, секогаш е позитивна. Така, при еднаква концентрација на Cu^{2+} и Zn^{2+} јоните, вредноста на E_S е:

$$E_S = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ V}$$

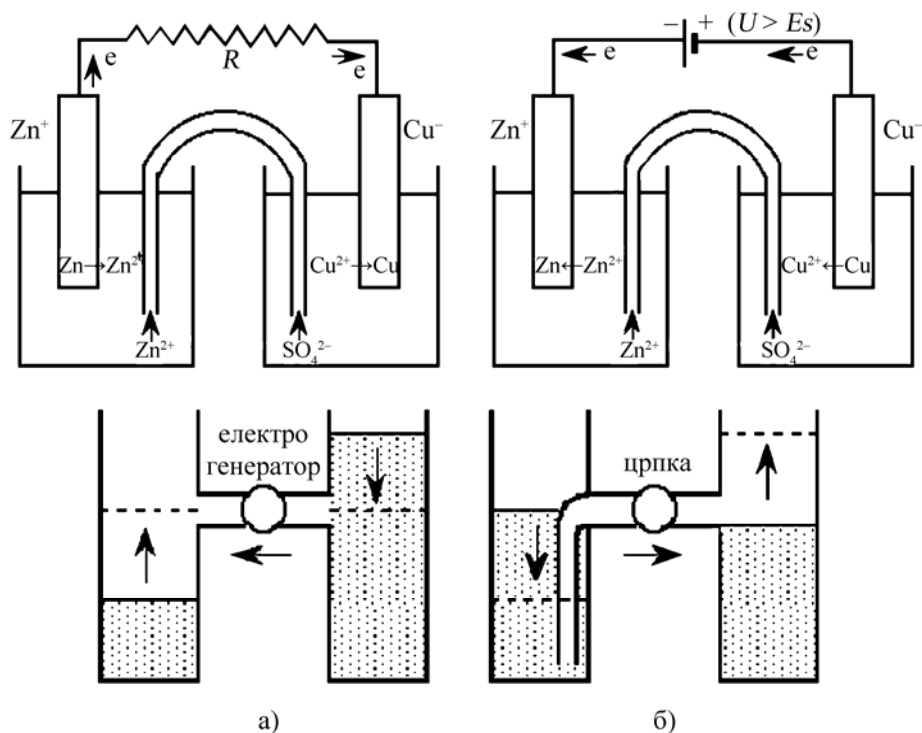
Ќелијата има напон E_S само при отворено струјно коло, т.е. кога отпорот меѓу нејзините полови е бесконечно голем.

При поврзување на половите на ќелијата, низ неа почнува да тече струја. Насоката на течењето и интензитетот на оваа струја зависат од начинот на кој ги поврзуваме половите:

- при поврзување со извор на истонасочна струја, чиј напон U е поголем од оној во ќелијата (E_S), почнува да се одвива **електролиза**,
- доколку половите ги поврземе со спроводник со конечен отпор R , се добива **галванска ќелија**,
- при поврзување со занемарливо мал отпор (кратка врска), се добива **корозивна ќелија**.

Хемиските процеси и насоките на течењето струја за овие случаи се прикажани на сликата 2-11.

За појаснување на процесите во електрохемиската ќелија, може да се послужиме со аналогијата на т.н. „хидраулична ќелија“. На сл. 2-11 се прикажани можните начини на поврзување на два сада полни со вода. Кога садовите се поврзани со цевка во која е вметната црпка (сл. 2-11б), водата можеме да ја преточуваме во пополниот сад, но за тоа е потребно да се троши струја за погон на црпката.



Слика 2-11. Споредба на работата на електрохемиската (горе) и „хидрауличната“ ќелија (долу), а) спонтани процеси (галванска ќелија и хидрауличен електрогенератор) и б) принудни процеси (електролиза и исцрпување на водата)

Ако во спојната цевка се вметне турбина на генератор на струја, водата ќе се прелева од пополниот во попразниот сад и притоа ќе произведува струја (сл. 2-11а). Случајот (б) на оваа аналогија одговара на ќелијата за електролиза, а случајот (а) на галванска ќелија. Очигледно е дека аналогија на корозивната ќелија би бил случај на едноставно прелевање од пополниот кон попразниот сад, без притоа да се искористи хидростатската енергија.

Да ја објасниме сега состојбата при работа на електрохемиската ќелија. По својата природа, двете електроди (Cu и Zn) имаат различен електроден потенцијал (грубо речено, различ-

на содржина на електрони). При нивно поврзување со електронски спроводник, почнува изедначување на содржината на електроните во двете електроди. Во случајов тие „течат“ од цинковата кон бакарната електрода.

Со тоа се нарушуваат електродните рамнотежи – цинковата електрода ќе има помалку електрони отколку што одговара на нејзината рамнотежа, а бакарната ќе има повеќе.

Обете електроди се спротивставуваат на новонастаната состојба и настојуваат да се вратат во претходната состојба. Цинковата електрода тоа го постигнува со генерирање електрони, т.е. со нејзино растворање. Притоа, секој јон што минува во растворот остава на електродата два електрона.

Наспроти неа, бакарната електрода го троши вишокот електрони врзувајќи ги за бакарните јони што на неа пристигнуваат од растворот.

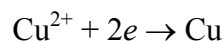
За да се затвори електричното коло, потребно е да тече струја и меѓу двата раствора. Тоа не е електронска, туку јонска струја. Поради веќе опишаните процеси на електродите, во цинковиот дел од ќелијата се создава вишок Zn^{2+} -јони, а во бакарниот – вишок SO_4^{2-} -јони. Овие јони патуваат низ електролитскиот мост, терани од дифузиjsки и електростатски сили.

Сумарно, при работа на системот $Zn | ZnSO_4 || CuSO_4 | Cu$ како галванска (и корозивна) ќелија, се одигруваат следниве процеси:

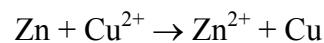
- на негативната електрода:



- на позитивната електрода:



Според тоа, сумарната промена во галванската ќелија е:



На тој начин и двете метални честици минале во состојба во која се чувствуваат постабилни – цинковиот атом (со $E^0 < 0$) минал во јонска состојба, додека бакарниот јон се стабилизирал во атомска состојба. За да го постигнат тоа, нестабилните честици си размениле електрони. Разделувајќи ги просторно двата електродни процеса, ги тераме електроните да течат низ надворешното струјно коло, при што можат да извршат корисна работа. Затоа и галванската ќелија е извор на струја.

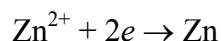
Истиот процес се одвива и при нурнување на метален цинк во раствор на CuSO_4 , со таа разлика што сега електроните директно се разменуваат меѓу цинковите атоми и бакарните јони и единствена работа што може да ја извршат е да ги загреат растворот и цинкот. Овој процес на јонско истиснување е наречен цементирање и претставува вид галванска корозија.

Кога, пак, системот $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ работи како ќелија за електролиза, во него се одвиваат следниве процеси:

- на цинковата електрода надворешниот извор ѝ донесува повеќе електрони отколку што одговара на нејзината рамнотежна состојба. Таа се спротивставува на ова трошејќи ги електроните за таложење цинкови јони од растворот,
- количеството на електрони на бакарната електрода, наспроти тоа опаѓа. Електродата ги компензира одземените електрони отпуштајќи соодветно количество бакарни јони во растворот.

Значи, електродните реакции се:

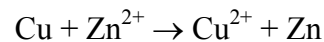
- на негативната електрода:



- на позитивната електрода:



Според тоа, сумарната промена во ќелијата за електролиза е:



Значи, и двете честици се натерани да ја напуштат својата омилена состојба на егзистирање: цинковиот јон станал атом, додека електропозитивниот бакар морал да се јонизира. Инаку, сумарната реакција е иста, но во спротивна насока од онаа при работа на системот како галванска ќелија. Претворбите при електролизата се одигруваат под принуда на надворешниот извор на струја и со нив се зголемува содржината на слободната енергија во продуктите на реакцијата.

Природата на процесот што се одигрува на една електрода е таа што го определува нејзиниот назив. **Анода** е онаа електрода на која се одвива оксидирање (па и корозија), додека **катада** е електродата на која се врши редукција. Во галванската (и во корозивната) ќелија, анода е негативната електрода, а катада е позитивната. Во ќелијата за електролиза е спротивно – анодата е позитивна, а катадата е негативна електрода.

2.7. ПОЛАРИЗАЦИЈА И ПРЕНАПОН

Течењето струја во двата претходни случаја е условено со изместување на напонот на електрохемиската ќелија од неговата рамнотежна вредност E_S , односно со приближување (галванска ќелија) или оддалечување (ќелија за електролиза) на вредностите на потенцијалите на двете електроди.

Веќе употребената аналогија меѓу електрохемиската ќелија и „хидрауличната ќелија“ и овде може да се примени. Како што при работата на „хидрауличната ќелија“ (како генератор) настанува изедначување (добрлижување) на нивото на водата во двата сада, така и при работата на галванската ќелија (како извор на струја) доаѓа до опаѓање на разликата на потенцијалите меѓу електродите. И во двата случаја, колку е поголема проме-

ната на движечката сила (хидрауличниот притисок, односно електричниот напон) толку е поинтензивно одвивањето на процесот (течење вода, односно електрична струја) предизвикан од неа.

Соодветно, при одвивање на спротивните процеси (црпење на водата, односно електролиза), настанува зголемување на разликата на нивоата на водата, односно на потенцијалите на електродите. И овде, колку побрзо сакаме да ги одвиваме процесите толку повеќе ја зголемуваме разликата на притисоците, односно потенцијалите.

Разликата помеѓу рамнотежниот потенцијал на ќелијата E_S и напонот при течење струја со јачина I , U_I е наречена **поларизација** ΔU , на соодветната ќелија. Кај галванската ќелија, поларизацијата е:

$$\Delta U = E_S - U_I \quad (E_S > U_I) \quad (2-12)$$

додека кај ќелијата за електролиза имаме:

$$\Delta U = U_I - E_S \quad (E_S < U_I) \quad (2-13)$$

Поларизацијата по својата природа е сложена големина и претставува збир на падовите на напонот во сите елементи на струјното коло (електроди, електролит, метални спроводници) при течење струја со определена јачина. Во општ случај таа може да се прикаже со изразот:

$$\Delta U = |\eta_k| + |\eta_a| + \sum |\eta_d| + I \cdot R \quad (2-14)$$

каде што се:

η_a и η_k – пренапони на реакциите на анодата, односно катодата,

η_d – дифузишки пренапон,

$I \cdot R$ – т.н. омски пад на напонот*.

*Во постарата литература се среќаваат и називите активациска, концентрациска и отпорна поларизација, што се главно соодветни на горните три категории падови на напонот.

Поларизирањето на една електрода се нарекува **пренапон** и по дефиниција е еднакво на разликата меѓу потенцијалот при течење струја и рамнотежниот потенцијал:

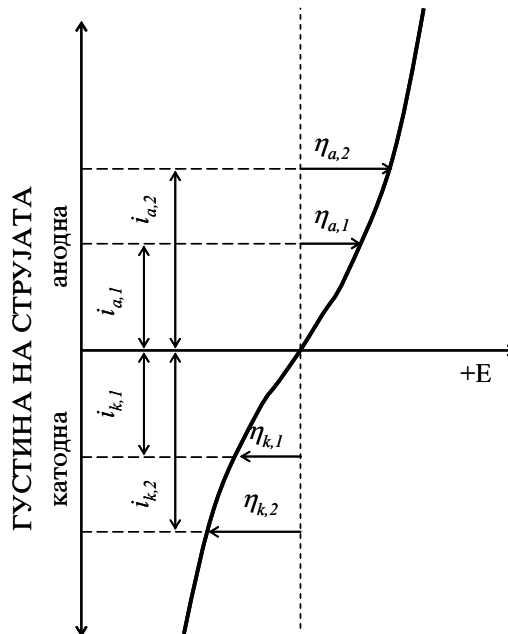
$$\eta = E_i - E_r \quad (2-15)$$

каде што се:

E_r – рамнотежен потенцијал на електродата,

E_i – потенцијал на електродата при течење струја i низ надворешното коло.

Големината на пренапонот зависи од густината на струјата. При анодно поларизирање, пренапонот има позитивна вредност, додека при катодно – негативна (сл. 2-12). Појавата на пренапонот е последица на нужноста за трошење поголема енергија кога сакаме електродниот процес да се одигрува со поголема брзина. Постојат повеќе причини за појавата на пренапон, па според тоа и повеќе видови пренапони.



Слика 2-12. Зависност на густината на струјата од потенцијалот (За секоја густина на струјата со отсечка е прикажана вредноста на соодветниот пренапон)

2.7.1. ВИДОВИ ПРЕНАПОН

Настојувањето да се намали специфичната потрошувачка на струја се сведува, пред сè, на намалување на напонот U со кој се постигнува течењето на струјата I (види погл. 3.2).

Од основната равенка со која се дефинира структурата на напонот при електролизата, се гледа дека во него, покрај другите, се застапени повеќе видови пренапон. Според тоа, за познавањето на видот и природата на пренапоните е неопходно за да можеме да ја намалуваме нивната вредност, а со тоа и напонот со кој се врши електролизата.

Зависно од причината што ги предизвикува, ги разликуваме следниве пренапони:

- пренапон на реакцијата на размена на полнежи,
- пренапон предизвикан од процесот на дифузија,
- пренапон на процесот на кристализација,
- пренапон на хемиската реакција (претходна или последователна).

Заеднички за сите нив е дека пренапонот е толку поголем колку што е поголема јачината на струјата. Во својата суштина пренапонот претставува потреба потенцијалот (принудата) да се зголемува сè повеќе и повеќе, колку повеќе сакаме да ја забрзуваме реакцијата (течењето струја).

Слично како и кај други процеси (на пример, потребата при поголема брзина на возилото да се троши повеќе гориво за ист изминат пат), и пренапонот претставува потреба за поголемо трошење енергија при поголема брзина на електролизата, без оглед што притоа се добива исто количество на материја. Сепак, со оглед на различната природа на процесите што предизвикуваат пренапон (електрохемиски процес, транспортен процес, кристализирање, односно процес на создавање нова фаза и/или хемиска реакција), нормално е дека се различни и начините за нивно отстранување, па и начините за намалување на пренапонот.

Така, причина за настанување **пренапон при размена на полнежи** е потребата електроните да ја совладаат енергетската бариера на електронскиот облак на јонот–реактант.

При **дифузијата**, причина е постоењето концентрациски градиент меѓу масата на растворот и растворот непосредно до електродата, кој настанува поради исцрпување на реактантите од приелектроднитниот простор, односно акумулирање на продуктите во тој простор.

Кај **електрокристализирањето** тоа е потребата за преситување на површината на електродата со (ад)атоми, како предуслов за нуклеирање и/или раст на кристалите.

Одвивањето на бавни хемиски реакции што ѝ претходат (или се надоврзуваат) на реакцијата на размена на полнежи може да предизвика пренапон поради исцрпување на реактантот, односно акумулирање на продуктот во/од реакцијата на размена на полнежи.

Секој вид пренапон се менува на различен начин, со промена на густината на струјата. Со изучување на ваквите зависимости се занимаваат посебни подрачја наречени, на пр. кинетика на реакцијата на размена на полнежи, дифузиска кинетика, кристализациска односно реакциска кинетика. Во поглавјето 4 накратко се изнесени одделните видови кинетика.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. O'M. Bockris and S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993).
- [2] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 1*, Plenum Press, 1998.
- [3] Z. Stojek, in *Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications*, Eds. F. Scholz, Springer, Berlin, 2002.
- [4] A. R. Despić, D. M. Dražić i O. Tatić-Janjić, *Osnovi Elektrohemije*, Naučna Knjiga, Beograd, 1970.

- [5] J. O'M. Bockris, N. Bonciocat and F. Gutmann, *An Introduction to Electrochemistry Science*, Wykeham Publications (London) Ltd., 1974.
- [6] С. Хаџи Јорданов, *Корозија и заштити на металиите*, Нова Македонија, 1993.
- [7] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 2nd Ed., NACE, Houston, Texas and CEBELCOR Brussels, 1974.
- [8] E. C. Potter, *Electrochemistry, Principles and Applications*, превод на хрватски јазик, Školska Knjiga, Zagreb, 1968.

3. ОСНОВНИ ЗАКОНИТОСТИ

За да ги владееме процесите на електролиза, треба да знаеме да одговориме на повеќе прашања, како на пример:

- 1) кога настанува електролизата, кои предуслови треба да се исполнети за да започне електролизата;
- 2) каков производ ќе се добие на катодата, а каков на анодата, дали притоа ќе се промени и составот на електролитот;
- 3) колку маса ќе се произведе на катодата, а колку на анодата, од што зависи продуктивноста на електролизата;
- 4) колку струја треба да се потроши за да се добие определено количество материја;
- 5) што треба да се направи за да се забрза одвивањето на електролизата и на кој начин;
- 6) од што зависи економичноста на процесот на електролиза, што треба да се направи за производот на електролиза да биде поевтин.

Одговор на овие прашања даваат законите на електролизата.

Така, одговор на прашањето за рамнотежната состојба на електродите дава Нернстовата равенка (погл. 2.3). Кога ќе се наруши рамнотежната состојба и кога ќе почне одвивањето

на електролизата, зависи од тоа колку енергија е внесено во системот. И ова е термодинамичка појава.

Квантитативната релација меѓу количеството материја трансформирана при електролиза и количеството потрошена струја ја дефинира **Фарадеевиот закон**. Тој е базиран врз фактот дека електронот во процесите на електролиза има двојна улога – на материја и на електрична струја.

Колку брзо се одвива електролизата се пресметува со **Тафеловата равенка**, а многу поточно со **Батлер-Фолмеровата равенка** (погл. 4.1).

Економичноста на електролизата се пресметува со законите на електрицитетот (ефект на електричната струја). Економичноста главно ја определуваат напонот на ќелијата и загубите на електрична струја.

Во натамошниот текст подетално се изнесени наведените закони.

3.1. ФАРАДЕЕВ ЗАКОН ЗА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА

Квантитативните аспекти на електролизата емпириски ги определил Мајкл Фарадеј уште во 1832 година. Неговите два закона, обединети во еден, гласат: количеството издвоена материја (M) е пропорционално на количеството пропуштена струја ($I \cdot t$) и на електрохемискиот еквивалент на реактантот, q , а се прикажуваат со изразот:

$$M = I \cdot t \cdot q \quad (3-1)$$

каде што се:

I – јачина на струјата,

t – времетраење на електролизата,

q – електрохемиски еквивалент,

$$q = \frac{A}{n \cdot F} \quad (3-2)$$

A и n – атомска маса и валентност на реактантот,
 F – Фарадеева константа.

Фарадеевата константа го претставува количеството електрицитет што му припаѓа на 1 грам-еквивалент јони од која било материја*.

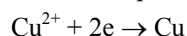
Во табелата 3-1 се дадени вредностите на електрохемиските еквиваленти на некои поважни електродни реакции.

Во практиката многу ретко се случува при електролизата да се добие само еден производ. Многу често се одвиваат и споредни реакции или поинаку струјата се губи од ќелијата за електролиза. За да се земат предвид овие загуби, воведен е коефициент на искористување на струјата, η_i . Конечно, изразот на Фарадеевиот закон добива вид:

$$M = I \cdot t \cdot \frac{A}{n \cdot F} \cdot \eta_i. \quad (3-3)$$

* Значењето на Фарадеевата константа може да се разбере и со помош на следниов пример:

– за исталожување на 1 атом бакар се потребни 2 електрона:



– за исталожување на 1 грам-атом бакар, потребни се $2 \cdot N$ електрони (каде што $N = 6,023 \cdot 10^{23}$, Авогадров број). Овој број електрони носи количество електрицитет од 96.485 A·s. Значи, $F = 96.485$ C (кулони) или 26,8 A·h.

За илустрација, електрохемискиот еквивалент на цинкот е $q = \frac{A}{n \cdot F} = \frac{65,4}{2 \cdot 26,8} = 1,22 \text{ g}(A \cdot h)^{-1}$ што значи дека при пропуштање на струја од 1 A за време од 1 h врз катодата ќе се издвојат 1,22 g цинк.

Табела 3-1.

Елекџрохемиски еквиваленти на некои елекџродни реакции

Елекџродна реакција	Атомска маса, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Елекџрохемиски еквивалент, $\text{g}\cdot(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	1,008	0,038
$\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}$	6,94	0,259
$\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$	22,997	0,857
$\text{K}^+ + \text{e} \rightarrow \text{K}$	39,096	1,458
$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Cu}$	63,57	2,372
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	63,57	1,186
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	107,88	4,024
$\text{Au}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Au}$	197,2	7,356
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	197,2	2,452
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$	24,32	0,436
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	65,38	1,219
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$	112,42	2,097
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}$	200,61	7,484
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Hg}$	200,61	3,741
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	26,97	0,335
$\text{In}^+ + \text{e} \rightarrow \text{In}$	114,76	4,281
$\text{In}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{In}$	114,76	1,427
$\text{Co}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Co}$	58,94	0,733
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}$	58,94	1,099
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	58,69	1,095

3.2. ЕКОНОМИЧНОСТ НА ПРОЦЕСИТЕ НА ЕЛЕКТРОЛИЗА

Процесите на електролиза спаѓаат во најголемите потрошувачи на струја во глобални размери. Така, од вкупно произведената електрична енергија, околу 2/3 отпаѓаат на индустријата, а 1/3 на другите потреби. Од струјата што ја троши индустријата, околу 2/3 отпаѓаат на електрометалургијата. Ова значи дека околу 50% од произведената струја се троши за техничките електрохемиски и електротермиски процеси. Во услови на сè поголема загриженост за иднината на планетата Земја и сè поголемата економија во трошењето на преостанатите енергенси, намалувањето на потрошувачката на електрична енергија е од приоритетно значење.

За да може да се оствари заштеда во трошењето на електричната енергија, треба да се знае специфичната потрошувачка на струја при електролизите.

Потрошувачката на струја, W , во секој електричен процес, се изразува со производот:

$$W = U \cdot I \cdot t \quad (3-4)$$

каде што U , I и t се напон, јачина на струјата и времето на течење на струјата, соодветно.

Според Фарадеевиот закон, количеството материја издвоена при електролизата е:

$$M = I \cdot t \cdot q \cdot \eta_i \quad (3-5)$$

Специфичната потрошувачка на електрична енергија по единица маса производ на електролизата се определува со делење на изразот (3-4) со (3-5). Значи:

$$\frac{W}{M} \left[\frac{kWh}{t} \right] = \frac{U \cdot I \cdot t}{I \cdot t \cdot q \cdot \eta_i} = \frac{U}{q \cdot \eta_i} \quad (3-6)$$

Според тоа, производот добиен со електролиза е толку поевтин колку што е помал напонот на ќелијата за електролиза, а поголеми се вредностите на електрохемискиот еквивалент и на коефициентот на искористување на струјата. Да го разгледаме посебно влијанието на овие фактори.

Електрохемискиот еквивалент q е константа чија вредност се менува само при промена на валентноста на јоните-реактанти. Нормално, помала потрошувачка на струја се постигнува кога се работи со најмалата валентност, т.е. со трошење најмалку електрони. Така, на пример, добивањето бакар со таложење Cu^+ -јон треба да е 2 пати поекономично отколку она со таложење на Cu^{2+} -јонот.

Искористувањето на струјата во процесот на електролиза зависи од природата на процесот на електролиза и од спречувањето струјата да се троши за споредни процеси или да се губи на друг начин. При индустриска изведба на електролизата, искористувањето најчесто е 85 до 95%. Ефикасни заштеди се постигнуваат со зголемување на искористувањето над овие оптимални нормативи, но и со спречување тоа да не падне под нив.

Конечно, **напонот** е основниот параметар од чија вредност зависи економичноста на една електролиза. Колку е напонот на ќелијата за електролиза помал – помала е и специфичната потрошувачка на струја. Меѓутоа, напонот не може бескрајно да се намалува. За секоја електролиза постои минимална вредност на напонот (т.н. **теориски напон на разложувањето, E_T**), која е еквивалентна на енергијата неопходна да се изврши дадената хемиска реакција и која може да се пресмета од вредноста на промената на слободната енергија (ΔG^0) за таа реакција.

Умешноста на економично вршење електролиза е процесот да се врши со напон кој е максимално можно близок до теорискиот напон на разложување. Притоа не смее да се намалува јачината на струјата, затоа што од неа (поточно од производот $I \cdot t$) зависи колку маса ќе се добие со електролизата.

Напонот на ќелијата за електролиза може да се намали со следниве мерки:

– **правилен избор на материјали за електродите**, врз кои реакцијата се одвива со најмал пренапон. Ова се постигнува како со зголемување на специфичната површина на електродите (раповоста) така и со примена на материјали што го олеснуваат (катализираат) одвивањето на реакцијата, посебно анодната. Современите електродни материјали се со висока каталитичка активност и со други пожелни својства. Така, металните електроди превлечени со тенок металоксиден филм со развиена површина од типот $Ti + (TiO_2 + RuO_2)$ покажуваат извонредни својства. Ако, на пр., пренапонот за развивање хлор врз класичните графитни аноди изнесува типично 1 V (при $1 A \cdot cm^{-2}$) врз $Ti + (TiO_2 + RuO_2)$, тој изнесува само 0,1 V. Затоа и со нив се постигнува поефтинување на производството на хлор – еден од најважните технички продукти на електролизата;

– **ефикасен дизајн на ќелијата за електролиза**, за да се намали падот на напонот низ електролитот. Тука спаѓа намалувањето на раздалеченоста меѓу електродите, олеснување на дотурот на реактантите до електродата, односно на продуктите од електродата. Со циркулирање и загревање на електролитот се намалуваат концентрациските градиенти настанати со исцрпување на реактантот во електродната реакција;

– **познавање на структурата на напонот**, односно на сите падови на напонот во струјното коло. Така, освен електрохемиските, во напонот се застапени и компоненти предизвикани со отпорот на електролитот, спроводниците и електродите, отпорот на контактите итн. Во општ случај, напонот при струја I се прикажува со изразот 2-14. Пошироко за секоја од компонентите на напонот во равенството е наведено во соодветните глави од оваа книга.

Во табелата 3-3 е даден пример за компонентите на напонот при електрорафинирање на бакарот, односно при електродобивање на бакар и цинк. Напонот при електродобивање цинк е околу 2 пати поголем од оној за бакарот. Основна причина за тоа е што теорискиот напон на разложување кај цинкот е повеќе од 2 пати поголем од тој на бакарот. Електрорафинирањето се врши со многу помалку енергија отколку електродобивање-

то. Кај бакарот рафинирањето се врши со 7 пати помалку енергија. Освен теорискиот напон на разложување, овде влијаат и други појави.

Табела 3-3

Компонентни напонот (V) при елекџролиза на бакар и цинк

Компонента на напонот	Електрорафинирање		Електродобивање	
	Бакар (20÷35 mA·cm ⁻²)	Бакар (30 mA·cm ⁻²)	Цинк (45 mA·cm ⁻²)	
Теориски напон на разложување	0	0,89	1,99	
Пренапон на:				
анодата	0,01	0,60	0,60	
катодата	0,08	0,05	0,30	
Пад на напонот во електролитот (I·R)	0,13	0,13	0,30	
Пад на напонот во електродите и во шините	0,02	0,05	0,02	
Пад на напонот во контактите	0,06	–	0,05	
Вкупно	0,25	1,72	3,26	

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. C. Potter, *Electrochemistry, Principles and Applications*, превод на хрватски јазик, Školska Knjiga, Zagreb, 1968.
- [2] D. Pletcher and F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [3] С. Хаџи Јорданов, *Елекџрометалургија и металургија на рејќиите метали*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.
- [4] D. B. Hibbert, *Introduction to Electrochemistry*, The MacMillan Press Ltd., 1993.
- [5] S. Đorđević, M. Maksimović, M. Pavlović, K. Popov, *Galvanotehnika, Tehnička knjiga*, Beograd, 1997.

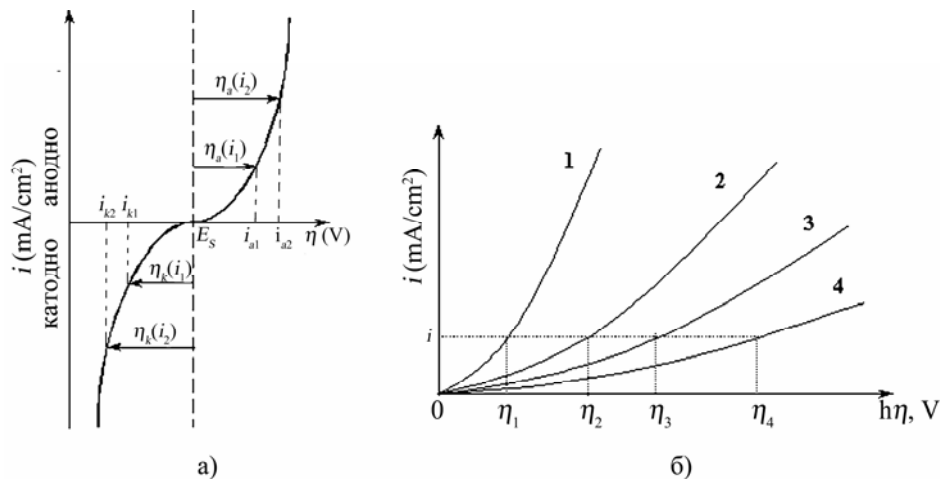
4. БРЗИНА НА РЕАКЦИИТЕ НА ЕЛЕКТРОЛИЗА

4.1. ЕЛЕКТРОХЕМИСКА КИНЕТИКА

Предмет на изучување на електрохемиската кинетика е зависноста на брзината на размена на полнежи од пренапонот на електродата.

На дијаграмот на сл. 4-1 е прикажано како се менува густината на струјата со промена на потенцијалот. Во рамнотежа, потенцијалот е рамнотежен, E_r , и не тече струја, $i = 0$. При поврзување со друга електрода во истиот електролит, се создава можност за менување на потенцијалот. На секоја вредност на потенцијалот E_i ѝ одговара определена струја i која е анодна – кога го позитивираме потенцијалот, односно катодна – кога потенцијалот го правиме понегативен од E_r . На сл. 4-1а се прикажани неколку вака измерени точки. Низ нив е повлечена крива (т.н. поларизациска крива) што ја прикажува промената на густината на струјата со менување на потенцијалот. На сл. 4-1б се прикажани неколку можни облици на анодни криви. X-оската на сл. 4-1 е означена со пренапон η , кој има исти димензии како и потенцијалот (V), само што неговата нула одговара на рамнотежниот потенцијал E_r (по дефиниција $\eta = E_i - E_r$, а при $E_i = E_r$, $\eta = 0$). Кривите на сл. 4-1б одговараат на електродни процеси што се одвиваат со различни пренапони. Притоа, процесот 1 е

најбрз*, а процесот 4 најбавен (пренапонот η_4 е околу петпати поголем од пренапонот η_1).



Слика 4-1. Зависност на густината на струјата од потенцијалот (поларизациски криви)

Функционалната зависност меѓу пренапонот и густината на струјата прв ја разјаснил Ј. Тафел, кој во 1905 година предложил емпириска равенка:

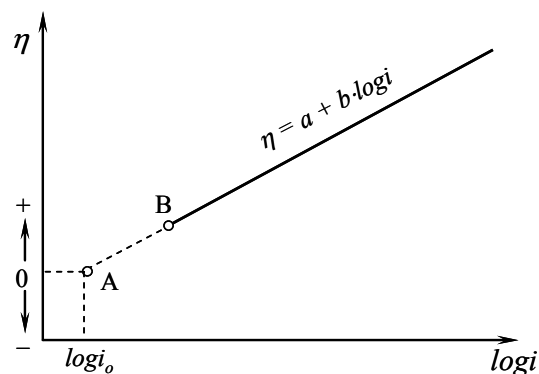
$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (4-1)$$

каде што a и b се константи.

Во координатниот систем $\log i \div \eta$, Тафеловата равенка се прикажува со права како на сл. 4-2.

Битно за Тафеловата равенка (4-1) е што предвидува логаритамски пораст на густината на струјата, што овозможува големи густини на струјата при пренапони помали од неколку стотини милivolти.

* Во електрохемијата изразот „густина на струјата“ е еквивалентен на изразот „брзина на реакцијата“.



Слика 4-2. Графички приказ на Тафеловата равенка.
Точка А: $\eta = 0$; $\log i_0$; Точка В: почеток на примена на Тафеловата равенка

Во табелата 4-1 се наведени вредностите на константите a и b во Тафеловата равенка за реакцијата на развивање водород врз катоди од различни метали.

Табела 4-1

*Вредности на константите a и b (V)
за водородната реакција врз некои метали на 298 K*

Катода и електролит	a	b
Hg, 0,1 M HCl	1,41	0,115
Ni, 0,1 M HCl	0,63	0,104
Cu, 0,1 M HCl	0,79	0,117
Ag, 0,01 M HCl	0,82	0,13
Pt, рамна, 1 M HCl	0,09	0,03

Од податоците во табелата 4-1, со помош на Тафеловата равенка може едноставно да се пресметаат вредностите на пренапонот за одвивање на дадена електродна реакција при некоја густина на струјата или, пак, да се конструираат дијаграми $\eta - \log i$.

Значи, Тафеловата равенка е од голема корист за квантитативно определување на електрохемискиот пренапон.

Сепак, при ваквите пресметувања мора да се имаат на ум следниве ограничувања:

- вредностите на кинетичките параметри a и b се менуваат со промена на условите на електролизата (составот на електролитот, природата на електродите и сл.), така што податоците за едни услови не мора да се применливи и за други услови,
- при пренапони помали од типично $50 \div 100$ mV, Тафеловата равенка „не важи“,
- со промена на густината на струјата може да се навлезе во подрачје на поинаква вредност на Тафеловите константи. Ова е посебно можно кај електродните реакции што се одвиваат во повеќе степени.

Многу поточна релација помеѓу пренапонот и густината на струјата, базирана врз промената на енергијата при интеракција меѓу јонот во растворот и атомот во кристалната решетка на металот-електрода, е дадена со т.н. Батлер-Фолмерова равенка [1, 2]:

$$i = i_0 \cdot (e^{\alpha \cdot k \cdot \eta} - e^{-\beta \cdot k \cdot \eta}) \quad (4-2)$$

каде што α , β и k се константи ($\alpha + \beta = 1$, а $k = nF/RT$).

Равенката (4-2) прикажува сложена зависност меѓу i и η . Нејзината примена е олеснета во 2 гранични случаја, кои се дадени во продолжение.

При пренапони поголеми од типично $50 \div 100$ mV, разликата на експонентите може да се прикаже со голема точност само со поголемиот член, така што добиваме:

$$i = i_0 \cdot e^{\alpha \cdot k \cdot \eta} \quad (4-3)$$

односно

$$i = -i_0 \cdot e^{-\beta \cdot k \cdot \eta} \quad (4-4)$$

или, со логаритмирање, за сумарната реакција добиваме:

$$\ln i = \ln i_0 + \alpha \cdot k \cdot \eta \quad (4-5)$$

Со преуредување и внесување на вредностите на k се добива:

$$\eta = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \log i_0 - \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \log i \quad (4-6)$$

Во овој израз не е тешко да се препознае Тафеловата равенка, но сега со дефинирани (а не емпириски) константи. Така, константата a има вредност:

$$a = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \log i_0 \quad (4-7)$$

и, соодветно, константата b :

$$b = -\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \quad (4-8)$$

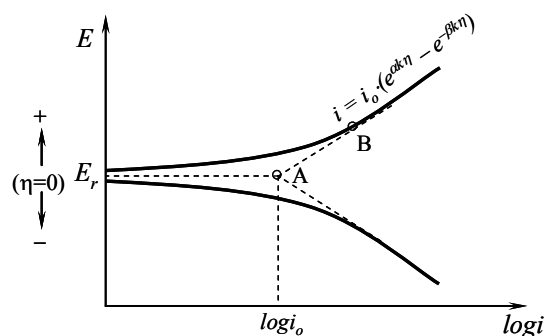
При сосема мали пренапони (до околу 5 mV), експоненцијалната Батлер-Фолмерова равенка може да се прикаже со линеарна равенка:

$$i = i_0 \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \eta \quad (4-9)$$

која дефинира линеарна зависност меѓу i и η во близина на рамнотежниот потенцијал.

Во општ случај, промената на пренапонот со менување на густината на струјата најдобро се прикажува графички, во координатен систем $\eta - \log i$. На сл. 4-3 кривата на Батлер-

Фолмеровата равенка е нанесена заедно со Тафеловата права (тенка линија). Линеарниот дел на кривите при пренапони поголеми од ~ 100 mV е оној на кој се однесува првиот погоре анализиран граничен случај. Тој истовремено е графички приказ на Тафеловата равенка. Делот при мали пренапони (до ~ 5 mV) е вториот анализиран граничен случај – што нема големо значење за практиката.



Слика 4-3. Графички приказ на Батлер-Фолмеровата равенка

Веќе беше нагласено дека во секој електроден процес, задолжително, се застапени и парцијален аноден и парцијален катоден процес. Значи, размената на електрони меѓу електродата и јоните од електролитот секогаш се одвива во двете насоки (т.е. отпуштање електрони од електродата – оксидација, односно примање електрони – редукција). Сумарниот процес (аноден или катоден) едноставно е еднаков на разликата на двата парцијални процеса:

$$i = i_a - i_k \quad (4-10)$$

односно

$$i = i_k - i_a \quad (4-11)$$

На сл. 4-3 парцијалните густини на струите се прикажани со тенки линии, а сумарните густини со полни (дебели) линии.

Нормално, сумарната струја при секој потенцијал претставува разлика на соодветните парцијални струи. Поради логаритамското прикажување на релацијата $\eta - \log i$, ваквата природа на струјата тешко се гледа на сл. 4-3. Сепак, фактот што $\log i \rightarrow -\infty$ при $E_i \rightarrow E_r$ ($\eta \rightarrow 0$) е признак за логаритамската зависност (при $i = 0$, $\log i = -\infty$).

Промената на густината на струјата со пораст на пренапонот зависи од природата на електродната реакција. Таа се искажува преку константите a и b . Порастот на густината на струјата е поголем при поголеми вредности на струјата на размена ($\log i_0$ е содржана во константата a) и при помали вредности на b , која го означува наклонот на Тафеловата права.

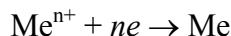
Во практиката, пренапонот на размена на полнежи не може едноставно да се намали. Потребно е нешто битно да се измени во електрохемиската реакција (на пр., природата или состојбата на електродата или патот по кој се одвива реакцијата) па да може да се сменат и нејзините кинетички параметри a и b . Токму поради неможноста да се намалува, пренапонот на реакцијата на размена на полнежи е основна причина за големата вредност на напонот при електролизата. Со тоа се зголемува потрошувачката на струја и расте цената на производот на електролизата.

4.2. ДИФУЗИСКА КИНЕТИКА

Предмет на изучување на дифузиската кинетика е влијанието на бавната дифузија врз големината на пренапонот. Во крајна линија, пак се определува зависноста меѓу густината на струјата и пренапонот, но овојпат тоа е дифузиски, а не пренапон на размена на полнежи. Бавниот процес на дифузија може да дојде до израз само кога размената на полнежи се одвива брзо, па нејзиниот пренапон е мал.

Најнапред, логично е да се запрашаме од каде дифузија во процесот на електролиза?

Колку и да изгледа едноставен процесот што го прикажуваме со равенката:



во суштина е сложен и составен од голем број етапи и тоа.

- 1. Дотур на реактантот од околината до местото на реагирање.** Me^{n+} -јоните од околината на електродата брзо ќе се исцрпат и натаму реакцијата $\text{Me}^{n+} + ne \rightarrow \text{Me}$ може да се одвива само ако континуирано се дотураат јони од оддалечениот раствор до електродата. Дотурот се врши со дифузија предизвикана со градиентот на концентрации во растворот. Во случај на растворање на електродата $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne$, неопходно е создадените јони брзо да се однесат во оддалечениот раствор, што повторно се врши со дифузија. Движечка сила на дифузијата е градиентот на концентрации на јонот – продукт.
- 2. Атсорбирање на Me^{n+} -јоните врз електродата.** Пред да ги прими електроните, јонот-реактант во некои случаи може да се атсорбира врз електродата.
- 3. Размена на полнежи.** Јонот-реактант кој ги минал претходните етапи прима електрони од електродата во еден или во повеќе степени.
- 4. Постелектрохемиски етапи.** Откако ќе размени полнежи со електродата, реактантот минува во продукт кој може да биде атом или јон.
 - 4.1. Атомот-продукт што е идентичен со подлогата (на пр., таложење Cu врз Cu -катода) патува по површината на катодата додека не стигне во положба за трајно вградување во кристалната решетка на подлогата.
 - 4.2. Ако металниот продукт и подлогата не се идентични (како на пр., при галванизирањето: Ag врз Cu , Zn врз челик и сл.), потребно е да се создаде кристална структура на металот – превлека.

4.3. Продуктот-атом не мора да биде метал. Така, чест продукт е водородниот атом ($H^+ + e \rightarrow H$) кој потоа гради молекул H_2 , се десорбира од електродата и се раствора во околниот раствор. Кога ќе се засити растворот, почнува создавање меури гас, а кога меурите ќе достигнат критична големина – се откинуваат и го напуштаат растворот.

4.4. Конечно, во случај кога производот е јон (на пр. $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$), неговото отстранување од површината на електродата се одвива по обратен редослед од оној на реактантот. Јонот-производ се десорбира и со дифузија се одведува во масата на растворот.

Според тоа, дифузијата на јони низ растворот може да биде почетна, но и конечна етапа во еден сумарен електрохемиски процес*.

Сите етапи на електрохемискиот процес подредени по редот по кој се одвиваат, го прикажуваат **реакцискиот пат** или **механизмот** на сумарната електродна реакција.

Честицата-реактант, од својата почетна состојба (јон во масата на растворот) до својата конечна состојба (атом во кристалната решетка на подлогата или превлеката, односно гасен меур, односно јон-продукт во масата на растворот), мора да мине низ сите етапи што се содржани во механизмот на таа реакција. Притоа, секоја од етапите има своја брзина на одвивање – некоја е побрза, а некоја побавна. Најбавната етапа истовремено претставува и тесно грло за одвивање на сумарната реакција и се нарекува **бавен степен**.

Сумарната реакција, како и сите други етапи, ќе се одвива со брзина што ја овозможува бавниот степен, независно од тоа што секоја од етапите сама за себе, би се одвивала и со многу поголема брзина. Напорите за забрзување на електродната реакција треба да се насочат кон забрзување на бавниот степен (зголемување на проточноста на тесното грло). Нормално, за

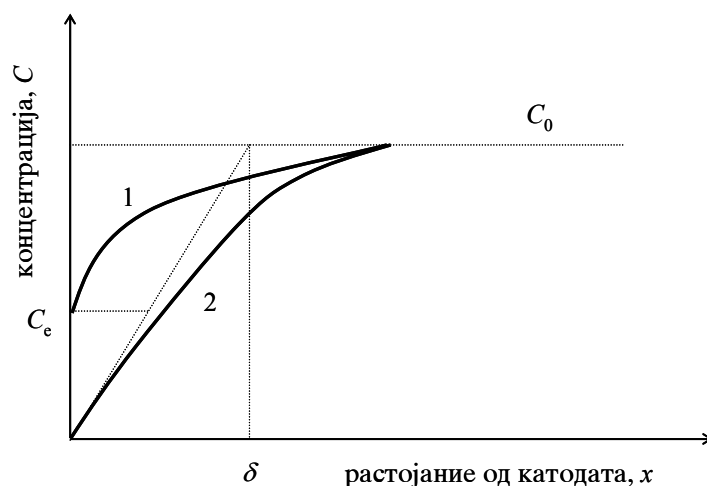
* Во некои случаи јонот-реактант, односно јонот-продукт учествуваат и во уште една етапа – хемиска реакција на нивно генерирање, односно претворање во друг вид.

да се направи тоа, потребно е најнапред да се знае кој е бавниот степен во тие услови.

Дифузијата е само еден од начините на кој може да се транспортира јонот-реактант до површината на електродата. Освен со дифузија, транспорт на јоните во ќелијата за електролиза може да се постигне и со електростатско привлекување (**миграција**), како и со мешање на растворот (**конвекција**).

Додека движечка сила на дифузијата е тенденцијата за изедначување на концентрациите, миграцијата е условена со привлекувањето на спротивните полнежи (позитивните катјони ги привлекува негативната електрода, независно дали тие ќе реагираат со неа или не). Движечка сила на конвекцијата е енергијата со која се врши мешање, односно циркулирање на растворот.

Дифузијата зазема посебно место меѓу овие 3 начини на транспорт. Причините за нејзино настанување во ќелијата за електролиза може да се објаснат со помош на дијаграмот на сл. 4-4.

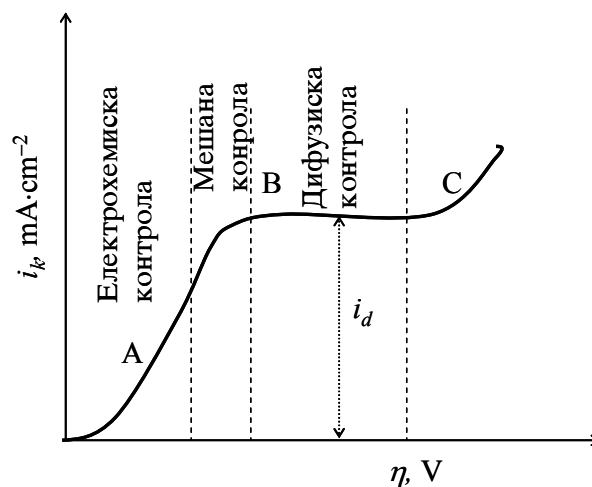


Слика 4-4. Промена на концентрацијата на јоните-реактанти со оддалеченоста од електродата при стационарно одвивање на електролизата. (Кривата 2 ја прикажува распределбата на концентрациите при течење на гранична струја i_g)

Концентрацијата на јоните-реактанти во растворот пред да почне течењето струја е иста и на електродата и во масата на растворот. Откако ќе почне да се одвива електролизата, околу катодата се исцрпуваат јоните што се таложат, а околу анодата се зголемува концентрацијата на јоните добиени со нејзино растворање.

На сл. 4-4 е прикажана распределбата на концентрацијата на јоните реактанти во прикатодниот електролит. Пред да почне електролизата, концентрацијата е иста – C_0 . При одвивањето на електролизата, јоните реактанти се трошат и нивната концентрација околу електродата се смалува. Најмала е на самата електрода, C_e . При многу големи струи, јоните-реактанти може целосно да се исцрпат и нивната концентрација на електродата да стане 0 (крива 2). Флуксот јони што по пат на дифузија пристигнува до електродата е пропорционален на концентрацискиот градиент $C_0 - C_e$:

$$\phi = k \cdot (C_0 - C_e) \quad (4-12)$$



Слика 4-5. Поларизациска крива со појава на гранична дифузииска струја i_d

Ова значи дека при константна концентрација C_0 , дифузијата ќе биде толку побрза колку што е помала концентрацијата C_e . Максимален дотур на јони по пат на дифузија се постигнува кога $C_e = 0$. Условот $C_e = 0$ е исполнет кога сите јони што пристигнуваат до електродата веднаш се трошат реагирајќи врз неа. Струјата што притоа тече е максимално можна, т.н. **гранична струја i_g** , во тие услови. Доколку, пак, дотурот на реактантите е остварен само по пат на дифузија (а не и на миграција и/или конвекција), струјата ја означуваме како **гранична дифузиска струја i_d** .

Граничната струја е определена со изразот:

$$i_g = \frac{D \cdot n \cdot F}{\delta \cdot (1 - n_k)} \cdot C_0 \quad (4-13)$$

а граничната дифузиска струја со:

$$i_d = \frac{D \cdot n \cdot F}{\delta} \cdot C_0 \quad (4-14)$$

каде што се:

- D – константа на дифузијата на катјонот-реактант,
- δ – дебелина на дифузискиот слој,
- n_k – преносен број на катјонот-реактант.

Гранична струја се појавува при целосно исцрпување на јонот-реактант од близината на катодата. На сл. 4-5 е прикажана промената на пренапонот со густината на струјата i_k пред (А), за време (В) и по појавата на гранична струја (С). Пред да дојдат до израз транспортните ограничувања, зависноста меѓу η и i е определена со Тафеловата равенка. Откако ќе се појават дифузиските ограничувања, зависноста меѓу **дифузискиот пренапон η_d** и густината на струјата i_k е определена со релацијата:

$$\eta_d = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{i_k}{i_d}\right) \quad (4-15)$$

односно, со преуредување:

$$i_k = i_d \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_d\right) \right] \quad (4-16)$$

Од равенките (4-15) и (4-16) се гледа дека меѓу дифузиониот пренапон η_d и густината на струјата i_k (при катоден сумарен процес) постои сложена експоненцијална зависност.

На почетокот на дифузиониот подрачје (сл. 4-5), порастот на пренапонот предизвикува пораст на густината на струјата. Меѓутоа, кога ќе се достигне максимално можната струја во тие услови i_d , натамошното зголемување на пренапонот не предизвикува пораст на струјата i_k . Равенката (4-15) предвидува дека, при $i_k = i_d$, пренапонот ќе стане $\eta_d \rightarrow \infty$. Ова не се случува бидејќи почнува друг електроден процес (таложување метал, издвојување водород и сл.). На дијаграмот на сл. 4-5 ова е прикажано со вториот бран, што се надоврзува врз граничната струја.

*
* *

Значи, за да го намалиме пренапонот предизвикан со бавната дифузија на јоните-реактанти неопходно е да ја зголемиме вредноста на граничната дифузииска струја i_d .

Тргувајќи од изразот $i_d = (D \cdot n \cdot F / \delta) \cdot C_o$, следи дека оваа струја се зголемува со:

- пораст на концентрацијата на јонот-реактант C_o ,
- намалување на дебелината на дифузиониот слој δ и
- зголемување на константата на дифузија D , повторно со зголемување на температурата.

Од сите наброени мерки, мешањето/циркулацијата на електролитот е најчесто применуван начин за отстранување на дифузииските проблеми. Кога електродата е мала, можно е да се примени и нејзино ротирање.

4.3. КРИСТАЛИЗАЦИСКА КИНЕТИКА

Кристализацијата врз катодата е процес на создавање нова метална фаза врз подлогата. Процесот се одвива според законитостите на создавање нова фаза, што подразбира (1) создавање нуклеус на новата фаза и (2) натамошен раст на нуклеусот.

Предуслов да настане кристализирање е постоењето на некој вид „преситеност“. Така, при кристализирањето соли од раствори е неопходно растворот да биде преситен, а при кристализирањето од стопен метал температурата да биде пониска од точката на топење на металот.

При кристализирањето во услови на електролиза (**електрокристализирање**), преситување се постигнува со негативирање на потенцијалот. Значи, неопходно е да се примени определен пренапон за кристализирањето да може да се одвива. При тоа, треба да се врши принуда како за создавање на нуклеусите така и за нивниот натамошен раст. Оваа принуда всушност е постоењето на **кристализациски пренапон η_k** :

$$\eta_k = -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{(C_M)_i}{(C_M)_0} \quad (4.17)$$

каде што $(C_M)_i$ и $(C_M)_0$ се концентрациите на атомот врз површината на катодата во услови кога металот се таложи со струја i , односно во услови на рамнотежа ($i = 0$).

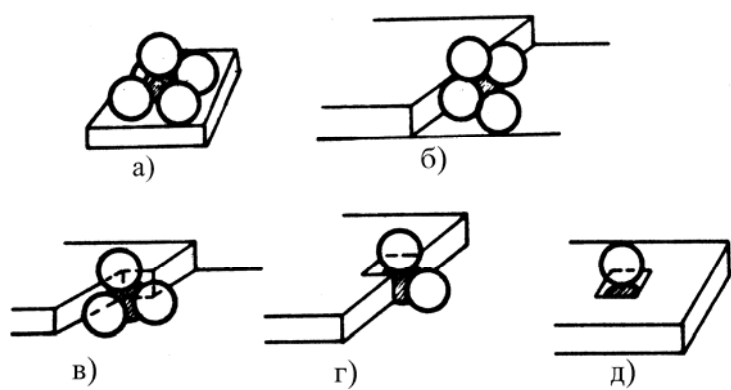
При електрокрстализирањето, кристалчиња на металот се зачнуваат, растат и кога ќе постигнат определена големина го прекинуваат растот, за да почне процес на раст на други кристалчиња итн.

Во кристализирањето учествуваат адатоми (адатоми = адсорбирани атоми) настанати со редуција на соодветни метални јони. Адатомот, од местото на неговото настанување до местото на вградување, патува по површината на кристалот сè додека не најде на празнина во рамнината што расте. Во неа

тој се вградува, и тоа толку поцврсто колку што повеќе соседни атоми допира.

Максималниот број атоми што ги допира еден адатом кога упаѓа во празнина со исти такви димензии е 5 (дното и 4 страни, види сл. 4-6). Колку повеќе опаѓа бројот на соседните атоми во местото на вградување, толку е понестабилно вградувањето, така што атомот што лежи на рамна површина (1 соседен атом) или на рамен раб на рамнина што расте (2 соседни атома) е толку слабо вграден што може лесно да се раствори и повторно да стане јон.

Сè додека во рамнината што расте постојат вакви енергетски поволни локации, тие ќе бидат пополнувани за на крај да се пополни целата рамнина. Кога ќе се пополнат сите празни места, натамошниот раст е отежнат. Адатомите ќе талкаат по пополнетата рамнина, па дури може и пак да се растворот. Кога ќе се насоберат доволно адатоми и ако случајно се соберат на исто место, за миг ќе изградат стабилна структура – нуклеус што натаму може да расте сè додека повторно не се пополни целата кристална рамнина.



Слика 4-6. Различни положби на вградување на адатомот во кристалната решетка на металот, а) вградување на рамна површина ($N = 5$),

б) вградување на рамен раб на рамнина што расте ($N = 4$), в) вградување во агол на рамнина што расте ($N = 3$), г) вградување во празнина на рамнина што расте ($N = 2$), д) вградување во празнина на недовршена рамнина ($N = 1$) ($N =$ број на лиганди околу адатомот)

Потоа следи повторување на процесот на нуклеирање и раст на кристалната рамнина до конечно оформување на металното зрно. Доколку кристалот расте на ваков идеализиран начин, формирањето на секој нареден нуклеус се манифестира со скоковит пораст на пренапонот, што и навистина било измерено за некои случаи.

Нуклеусот може да биде:

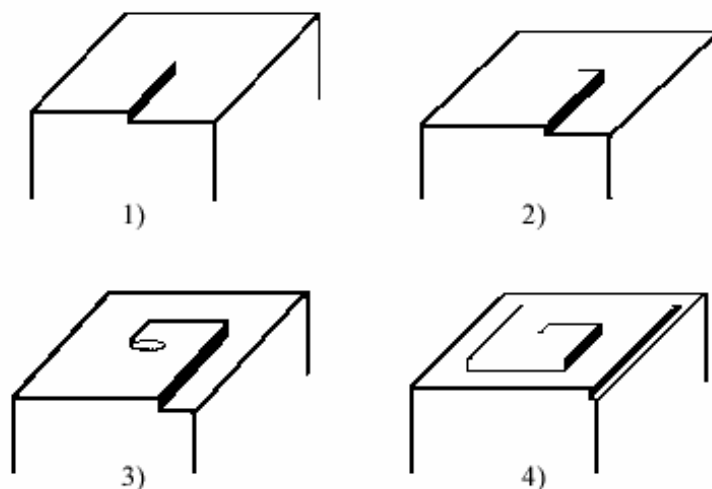
- едодимензионален (1D) – повеќе атоми надоврзани еден до друг во линија,
- дводимензионален (2D) – повеќе атоми подредени во рамнина,
- тродимензионален (3D) – кога атомите се групирани во повеќе од 1 рамнина.

Според класичната теорија на Косел и Странски [8, 9], кристалите растат со повторување на циклусот дводимензионално нуклеирање – пополнување на кристалната рамнина со дебелина на монослој.

Меѓутоа, во практиката вакво кристализирање не се среќава. Депозитите добиени со електролиза во индустриски услови содржат примеси од нечистотии што предизвикуваат неидеален раст: кристалите се деформираат, се близнат или содржат дислокации. Дислокациите многу успешно ги заменуваат нуклеусите во иницирањето на кристалниот раст, така што во нивно присуство воопшто не мора да се повторува нуклеирањето.

На сл. 4-7 се прикажани неколку фази на кристален раст врз завојна дислокација. Очигледно е дека дислокацијата останува и по пополнувањето на еден ред во кристалната рамнина, што дава можност за повеќекратно повторување на кристалниот раст без претходно да има нуклеирање.

Обликот, компактоста и големината на кристалите во електродниот депозит варираат во широки граници, зависно од условите на електролизата, природата на металот што се таложи, природата на подлогата и сл.



Слика 4-7. Етапи на раст врз завојна дислокација на електродната површина

Компактен депозит по правило се добива секогаш кога бавен степен на електродниот процес е чинот на размена на полнежи. Бавното разелектризирање и создавање адатоми обезбедува рамномерен (по време и простор) дотур на адатоми до сите места на нивно вградување во кристалната решетка што расте. Тоа овозможува создавање компактен депозит.

Во случаи кога транспортот на јони до електродата е бавен и ја контролира брзината на сумарната реакција, се добиваат **некомпактни депозити**. Тие може да бидат од мазни и светли до груби – зрнести, дендритни, па и прашкасти. Кој од овие облици ќе се развие зависи, покрај од кристалографските карактеристики на металот што се таложи, и од природата (и рапавоста) на подлогата, режимот на депозиција, евентуалната адсорпција врз површината на кристалчињата и сл.

Големината на кристалите зависи од зачестеноста на нуклеирањето. Кога се создава голем број нуклеуси по единица површина, талогот е ситнозрнест. Со намалувањето на бројот на нуклеусите, се добива крупнозрнеста структура. Во крајна

линија, доколку се создадат услови да расте само еден нуклеус, тогаш може да се добие монокристал – кристал со огромни димензии и со непроменета кристална структура.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **19**, (1924) 729.
- [2] T. Erdey-Gruz and M. Volmer, *Z. Physik. Chem.*, (Leipzig), **150** (1930) 203.
- [3] D. B. Hibbert, *Introduction to Electrochemistry*, The MacMillan Press Ltd., 1993.
- [4] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2*, Plenum, 1998.
- [5] J. O'M. Bockris, N. Bonciocat and F. Gutmann, *An Introduction to Electrochemistry Science*, Wykeham Publications (London) Ltd., 1974.
- [6] E. C. Potter, *Electrochemistry, Principles and Applications*, prevod na hrvatski jazik, Školska Knjiga, Zagreb, 1968.
- [7] С. Хаџи Јорданов, Електрометалургија и металургија на ретките метали, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.
- [8] M. Paunović and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John. Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [9] A. R. Despić, D. M. Dražić i O. Tatić-Janjić, *Osnovi Elektrohemiје*, Naučna Knjiga, Beograd, 1970.
- [10] Kossel, *Nachr. Ges. Wiss. Gotingen* (1927) 135.
- [11] Stranski, *Z. Physik. Chem. Leipzig*, **136** (1928) 259.

5. ЕЛЕКТРОЛИЗА НА СЛОЖЕНИ СИСТЕМИ

5.1. РЕДОСЛЕД НА РЕАКЦИИТЕ ВРЗ ЕЛЕКТРОДИТЕ

Познавањето на редоследот на реакциите врз катодата, односно врз анодата е важно за практиката. Во случаи кога е можна само една реакција, проблем не постои – ќе се одвие таа реакција. Меѓутоа, ако се можни повеќе реакции, треба да го знаеме редоследот на нивното одвивање. Согласно со енергетиката на електродните процеси, од повеќето можни, прва ќе се одигра реакцијата на која ѝ треба најмалку енергија за тоа.

Енергијата за одвивањето на една електродна реакција се изразува преку електродниот потенцијал или преку промената на слободната енергија ($\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0$). Според тоа, од вредноста на електродниот потенцијал може да се процени која реакција прва ќе се одвие.

Во случај на **катодата**, тоа е реакцијата што во дадените услови има **најпозитивен електроден потенцијал**.

Кај **анодните** реакции редоследот е обратен – најнапред се одвиваат оние со **најнегативен електроден потенцијал во дадените услови**.

Во практиката, поедноставно е процената на редоследот на реакциите да се врши не според стварниот електроден потенцијал E_r , туку според стандардниот електроден потенцијал

E^0 . Предност на ваквата постапка е што не мора да се определува потенцијалот E_r , туку се користат табеларни вредности.

Постапката обично е успешна, иако се можни и отстапувања, како што е прикажано подолу.

1) Кога стандардните електродни потенцијали на 2 реакции се блиски, може да се замени редоследот на нивното одвивање. Така, стандардните електродни потенцијали на системите In/In^{3+} и Co/Co^{2+} изнесуваат:



односно:



Попозитивен е потенцијалот на Co^{2+} , па, според правилото, тој треба да се исталожи пред In^{3+} од нивни заеднички раствор. Ова е точно за раствори со иста концентрација на Co^{2+} , односно In^{3+} -јони. Меѓутоа, доколку концентрацијата на Co^{2+} -јоните е, на пример, $10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mol}\cdot\text{dm}^3$, а на In^{3+} е $1 \text{ g}\cdot\text{mol}\cdot\text{dm}^3$, тогаш рамнотежниот потенцијал на кобалтовата електрода ќе биде, согласно со Нернстовата равенка (2-1), $-0,346 \text{ V}$, што значи понегативен од оној на $\text{In}^{3+} \rightarrow \text{In}$ ($-0,342 \text{ V}$). Во вакви услови ќе настане инверзија и прво ќе се таложи In , а потоа Co .

2) При течење струја низ електродите, тие се поларизираат и го менуваат својот потенцијал од рамнотежната вредност E_S ($i = 0$) во E_i . Потенцијалот при течење струја се разликува од рамнотежниот за вредноста на пренапонот η . При течење на исти струи, пренапонот на таложење на различни јони е различен, така што може да се случи при доволно отклонување од рамнотежата, јонот што имал попозитивен електроден потенцијал во рамнотежни услови да добие понегативен потенцијал од конкурентниот јон и да го изгуби приматот на таложење врз катодата. Ваков случај настанува при таложење на цинкот од кисели раствори (пример 2 подолу).

5.2. ПРИМЕРИ

Пример 1: Електролиза на раствор на Cu^{2+} и Ag^+ јони

Според изнесеното правило, од заеднички раствор на Cu^{2+} и Ag^+ јони, на катодата прво треба да се исталожи среброто ($E^\circ_{\text{Ag}} = +0,80 \text{ V}$, а $E^\circ_{\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$). Ваквото предвидување го потврдува и практиката.

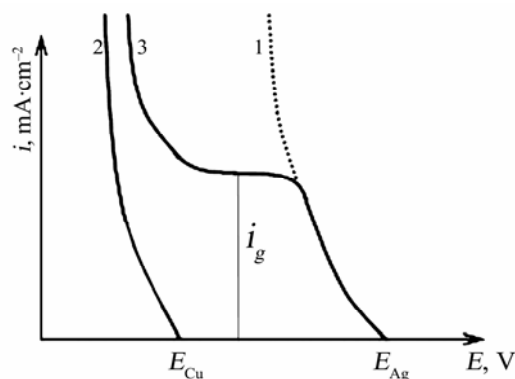
При електрорафинирање на среброто од закиселени нитратни раствори, во електролитот со тек на време се насобираат бакарни јони (бакарот е присутен како нечистотија во среброто што се рафинира). Тој се раствора од анодата, не се таложи на катодата и концентрацијата во електролитот може да му порасне и до $40 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, а сепак на катодата да се добива чисто сребро. Меѓутоа, при уште поголема содржина на бакарни јони во електролитот, треба да се внимава густината на струјата да не биде премногу голема, зашто постои ризик од таложење и на бакарот, со што би се извалкало произведеното сребро.

На дијаграмот на сл. 5-1 се прикажани кривите потенцијал–струја, за таложење од (1) електролит што содржи само сребрени јони, (2) електролит што содржи само бакарни јони и (3) електролит што ги содржи и двата јона.

Таложењето од раствори што содржат само Ag или само Cu се одвива приближно исто (криви 1 и 2). Со негативирање на потенцијалот под рамнотежната вредност, густината на струјата на таложење расте и се забрзува таложењето на металот. При доволно големи густини на струјата се навлегува во подрачје на дифузиски ограничувања и може да се појави гранична струја, i_g (крива 3).

Кога, пак, и двата јона се присутни во растворот, прв ќе почне да се издвојува попозитивниот метал – среброто. Тоа ќе се издвојува чисто сè додека го има во растворот. Но, доколку

ја зголемиме густината на струјата или со исцрпување битно ја намалиме концентрацијата на Ag^+ -јоните, може да се постигне таложење на среброто со гранична струја.



Слика 5-1. Илустрација на појавите на катодата при електролиза на Cu^{2+} и Ag^+ јони поединечно (1 и 2) и во смеса (3)

Притоа, потенцијалот на електродата натаму се негативира и ќе достигне потенцијал при кој се издвојува и бакарниот јон. Врз дотогаш исталоженото чисто сребро се таложи легура сребро–бакар, и тоа сребро со фиксна струја i_g , а бакар со струја што е сè поголема колку натаму се негативира потенцијалот. Според тоа, продуктот – легура може да се збогатува со бакар сè додека не се постигне и граничната струја на таложење на бакарот.

Пример 2: Катодно таложење цинк од кисели раствори

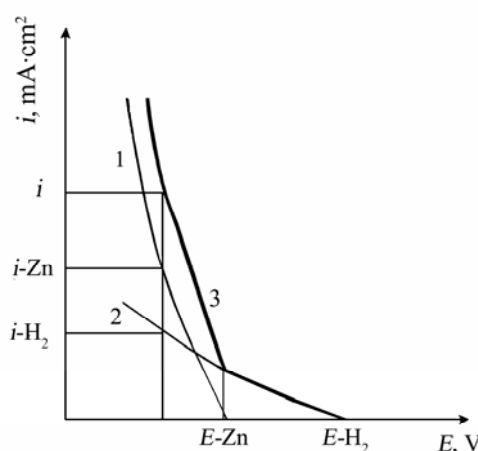
Хидрометалуршкото добивање цинк завршува со електролиза во која од раствор што содржи H_2SO_4 и ZnSO_4 врз катодата се таложи чист Zn со високо искористување на струјата (85÷95%). Преостанатото количество струја се троши главно за издвојување H_2 .

Во електролитот се присутни 2 конкурентни катјона H^+ и Zn^{2+} . Според правилото за редослед на реакциите врз катодата,

прв треба да се издвојува H^+ јонот чиј потенцијал е многу попозитивен од оној на Zn^{2+} – јонот ($E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$, $E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,763 \text{ V}$). Ова значи дека сè додека во растворот има H^+ – јони, издвојувањето на Zn^{2+} – јоните врз катодата е невозможно.

Меѓутоа, во металуршката практика во светот околу 80% од цинкот се добива токму по пат на електролиза од кисели раствори.

Оваа контрадикторност може да се објасни со сл. 5-2, на која се прикажани поларизациските криви за случаи на издвојување водород и цинк врз цинкова катода, посебно (криви 1 и 2) и истовремено (крива 3).



Слика 5-2. Поларизациски криви за издвојување водород и цинк при електролиза од нивни заеднички раствор

Од чисти раствори на H_2SO_4 , односно ZnSO_4 на катодата се издвојуваат само водород односно само цинк, а струјата се менува како што е прикажано со кривите 1 и 2. Од раствор кој истовремено содржи и H^+ и Zn^{2+} – јони, при мали густини на струја се издвојува само H_2 , како што и предвидува правилото. Меѓутоа, при поголеми густини на струја почнува да се таложи и цинк (крива 3). Имено, при негативирањето на потенцијалот прво се достигнува вредноста $E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}$ кога почнува да се издвојува водород. Со натамошно негативирање се забрзува издвојува-

њето на водород. Кога потенцијалот ќе ја достигне вредноста $E_{(Zn/Zn^{2+})}$, ќе почне, покрај водород, да се издвојува и цинк.

Пренапонот на издвојување водород при иста густина на струјата е многу поголем од оној на цинкот, што се гледа од наклонот на нивните криви. Поради тоа, цинкот се издвојува многу полесно отколку водородот. Токму ваквата разлика во брзините на двата електродни процеса овозможува цинкот да биде сè позастапен во продуктот колку се негативира електродниот потенцијал. При големи густини на струја, уделот на цинкот може да достигне и 85 ÷ 95%, колку што и навистина е искористувањето на струјата при електролизата.

Искористувањето на струјата лесно се пресметува како однос на струјата за издвојување на цинк i_{Zn} и вкупната струја ($i_{Zn} + i_{H_2}$) при дадениот потенцијал на катодата (сл. 5-2).

Треба да се нагласи дека правилото за редослед на можните реакции врз катодата важи и во овој случај, и покрај тоа што на катодата прв се издвојува понегативниот реактант, цинкот. Имено, водородот е попозитивен од цинкот само при мали густини на струја. Оној момент кога пренапонот за развивање H_2 врз цинк ќе стане доволно голем за потенцијалот $E_i(H_2)$ да стане понегативен од $E_i(Zn)$, доминантен продукт врз катодата станува цинкот. Значи, реактант е оној што во **дадените услови** има попозитивен потенцијал. Бавната кинетика на реакцијата на издвојување H_2 врз Zn е причина за инверзијата што се забележува при неговото катодно издвојување.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К. I. Popov, B. N. Grgur, *Osnovi elektrometalurgije*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2002.
- [2] A. R. Despić, D. M. Dražić i O. Tatić-Janjić, *Osnovi Elektrohemije*, Naučna Knjiga, Beograd, 1970.
- [3] С. Хаџи Јорданов, Електрометалургија и металургија на ретките метали, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.

6. ПРОЦЕСИ ВРЗ КАТОДАТА

Во претходните глави се запознавме со основните поими и појави при електролизата, како и со законитостите што нив ги дефинираат. Тоа се главно теориски познавања. Практиката понекогаш отстапува од теоријата, или е многу посложена. Затоа е корисно да се запознаеме со видовите процеси што се одвиваат врз катодата односно анодата, при нивната практична изведба.

На катодата се одвиваат процеси на редукција. Во случај на електролиза, катодата е негативна електрода, а кај галванските и кај корозивните ќелии таа е позитивна електрода.

Во металуршката примена на електролизата најчест катоден процес е таложење метал и издвојување водород. И покрај сите настојувања, многу е тешко да се постигне издвојување на апсолутно само еден метал. Во катодниот продукт секогаш се застапени и примеси од други метали. Ова се должи на присуството на нивни јони во електролитот и на создавањето услови ваквите јони да се таложат врз катодата истовремено со основниот метал. Тој никогаш не е 100% чист туку, типично, 99,9 до 99,99%, иако не се ретки и чистоти под 99%. Ваквото „валкање“ на катодниот продукт е непожелно бидејќи влошува некои негови својства, а со тоа и му ја намалува цената.

Добивање почист продукт врз катодата се постигнува на два начина:

1. со отстранување на јоните на можните загадувачи, односно со пречистување на електролитот пред електролизата, и

2. со зголемување на разликата меѓу потенцијалите на таложее на основниот метал и на можните примеси. Колку е оваа разлика поголема толку потешко ќе се таложат примесите. Нормално, основниот метал треба да има потенцијал попозитивен од оној на примесите.

При индустриската изведба на електролизата секогаш се пречистува електролитот. Меѓутоа, металите се добиваат од руди во кои концентрацијата на основниот метал е мала, понекогаш и помала од онаа на примесите, па, и со повеќекратно пречистување, лужината-електролит не може да се ослободи од сите непожелни примеси. Затоа и се усвојува оптимален однос меѓу трошоците за пречистување и ефектот што се постигнува со тоа. Екстремно чисти метали, на пример со чистота од 99,9999% или 99,9999999%, многу ретко се потребни и не се добиваат ни со повеќекратно повторена електролиза. Во таков случај металот добиен со електролиза натаму се пречистува со некоја друга постапка (на пр., со зонално рафинирање, со насочено кристализирање и со други постапки).

6.1. ИЗДВОЈУВАЊЕ ВОДОРОД

Издвојувањето водород врз катодата истовремено со основниот метал е многу честа појава, посебно кај металите чиј стандарден електроден потенцијал е со негативен предзнак. Водородот може да потекнува како од водородните јони така и од молекулите вода.

Издвојувањето водород е непожелно поради тоа што:

- со него се намалува искористувањето на струјата за основниот процес (на пр., издвојување метал) и со тоа поскапува производството,

- водородот предизвикува проблеми во погонот за електролиза, и тоа:
 - создава магла од капки електролит што меурчињата гас ги носат со себе. Капките електролит предизвикуваат корозија на опремата или на конструкцијата на халата и го загрозуваат здравјето на вработените во погонот,
 - создава експлозивни смеси со кислородот од воздухот,
 - може да се раствори во металот* врз кој се издвојува и да ги влоши неговите својства. Кај челиците и кај некои други метали, ова се манифестира со т.н. водородна кртост или, дури, и водородно прскање,
 - издвојувањето водород може да предизвика порозност на катодниот депозит ако меурчињата водород останат заробени во металот што се таложи,
 - издвојувањето гас ја смалува спроводливоста на електролитот поради фино диспергираните меурчиња, а со тоа го зголемува омскиот пад на напонот низ електролитот.

* Растворливоста на водородот во металите е карактеристика на некои метали, како на пр., Fe, Co, Ni, Cr, Mn, а почесто на Pd и Pt. Паладиумот е метал што на собна температура раствора околу 1000 пати поголем волумен водород од сопствениот, додека железото раствора само 70 пати.

Водородот се раствора во металите интерстициски: неговиот атом го оддава електронот па како „гол“ протон се вметнува во кристалната решетка на металот. Притоа се нарушува распределбата на електрони и настанува одбивање меѓу соседните метални јони. Растојанието меѓу нив се зголемува (кристалната решетка како да е набабрена), а металот се напрега. Тврдината на ваквото железо е 4 до 5 пати поголема од онаа без растворен водород.

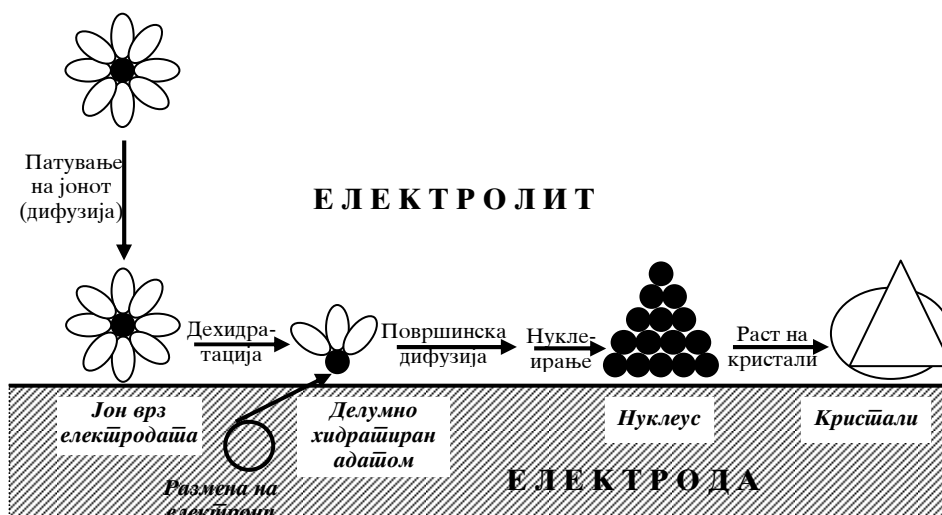
Освен по целата маса, металите може да го врзуваат водородот само по својата површина. Јачината на поврзување на вака атсорбираниот водород е многу помала од онаа на апсорбираниот водород.

6.2. ТАЛОЖЕЊЕ МЕТАЛИ

Таложето метали врз катодата, **електродепозиција***, е еден од најмасовните процеси во електрохемиската индустрија. Тоа може да биде електрорафинирање, електродобивање, електронанесување и електроформирање на металите. Сите овие појави се посебно изнесени во книгава.

Под електродепозиција подразбираме електрохемиско таложее метали, иако пошироко таа опфаќа таложее цврста фаза врз една од електродите.

На сликата 6-1 е даден шематски приказ на процесот на електродепозиција на металите.



Слика 6-1. Шематски приказ на процесот на електродепозиција на металите

Како што се гледа, електродепозицијата се одвива во повеќе етапи, и тоа:

* – англ. *electrodeposition* – електроталожее

- 1) транспорт на хидратирани метални јони од растворот кон електродата,
- 2) делумно дехидратирање, па размена на полнежи меѓу јоните и електродата,
- 3) целосно дехидратирање и површинска дифузија на така создадените адатоми по електродната површина, сè до местото на вградување во кристалната решетка или до местото каде што се создава кластер*/нуклеус на металната фаза,
- 4) растење на кристалот.

Прикажаниот редослед го претставува механизмот на реакцијата на таложење метали. Првите две етапи се веќе детално објаснети во поглавјата 4.1 и 4.2. Во наредните етапи се одвива **електрокристализирање** (види погл. 4.3).

Електрокристализирањето се одвива на ист начин како и кристализирањето на пр., од гасна фаза. И двата процеса содржат површинска дифузија, нуклеирање и раст на кристалографските рамнини, врз завојни дислокации итн. Сепак, електрокристализирањето има и некои специфичности, како на пример:

- присуство на адсорбирани честици (анјони, молекули на растворувачот, метални адјони и сл.) врз површината на кристалот што расте,
- постоење силно електрично поле (од околу 10^7 Vcm^{-1}) во електрохемискиот двоен слој, кое влијае врз брзината на таложење,
- мала брзина на дотур на адатоми до површината на кристалот што расте (додека онаа во гасната фаза е многу побрза).

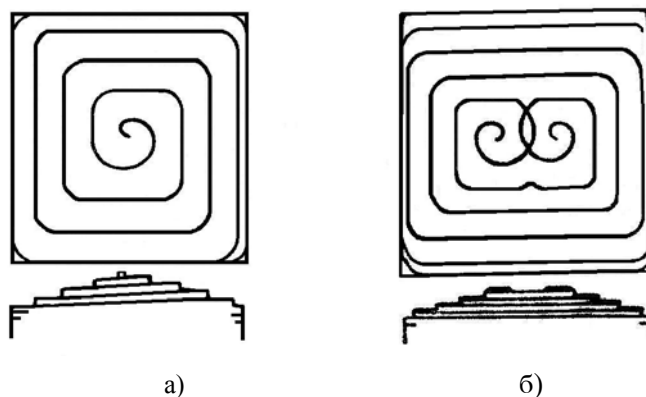
Откако ќе се разелектризира, јонот-реактант може да се вгради во кристалот што расте директно, или по извесно патување. Директно разелектризирање на местото на вградување е можно, но малку веројатно. Многу поверојатно е јонот да се

* англ. cluster – грутка

разелектризира на едно место на површината, а потоа, по пат на површинска дифузија, да дојде до друго место, каде што ќе се вгради во кристалната решетка.

Адатомот може да се вгради на различни места во кристалната решетка, и тоа:

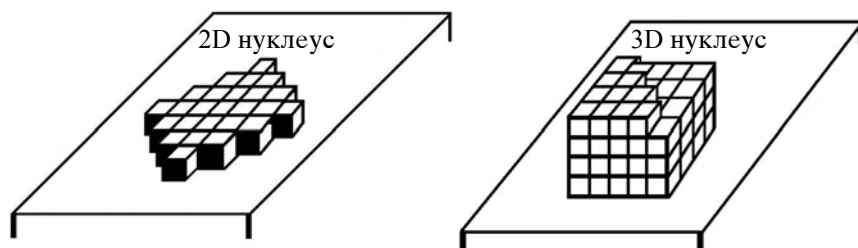
- 1) во фронтот на растење на **недовршени моноатомски рамнини**. Вградувањето на вакви места е можно само додека се пополни моноатомски слој. Потоа е неопходно создавање нов 2D-нуклеус, па од него да настане нов моноатомски слој;
- 2) на **завојни дислокации**, што бара најмалку енергија и затоа е најчеста појава. Техничките кристали содржат огромен број дислокации ($10^4 \div 10^{12}$ дислокации/ cm^2), така што најголем број адатоми се вградуваат во нив. Како резултат се создаваат спирали или пирамиди (сл. 6-2а), по што се препознава вградувањето во завојна дислокација. Бидејќи растат повеќе завојни дислокации, на крајот доаѓа до нивно преклопување (сл. 6-2б);



Слика 6-2. Раст во завојна дислокација;

- а) спирала со рамни страни создадена во завојна дислокација и
- б) пирамида создадена од две завојни дислокации

3. за **создавање нов нуклеус**. Во случаи кога не постојат недовршени кристали (што одговара на кристали без дефекти или на аморфен раст), новосоздадените адатоми се собираат на површината на кристалниот раст и кога ќе се достигне определен број – се создава нов нуклеус. На слика 6-3 е прикажан изглед на 2D и 3D нуклеус.



Слика 6-3. Шематски приказ на 2D и 3D нуклеус

Сите три начини на вградување на адатомите се скоро секогаш застапени. Притоа, вградувањето во дислокации или во недовршени рамнини е релативно полесно и се одвива со помал пренапон на кристализирање.

Современата **електрокристалологија** овозможува да се добијат однапред зададени морфолошки вариетети на катодниот депозит. Ова е последица на деталното познавање на законитостите на нуклеирањето и на растот на кристалите и комплексното влијание на поголем број параметри [1, 2]. Така, со примена на нестационарни струјни режими, со интензивно мешање и со соодветно избрани адитиви, успеано е да се добие, на пр., компактен депозит на Ag од нитратен електролит [3, 4], прашкасти депозити и сл.

Во натамошниот текст се објаснети принципите на создавање метални кристали врз катодата и влијанието на условите на одвивање на процесот на електродепозиција врз морфологијата* на добиениот метален депозит.

6.2.1. МОРФОЛОГИЈА НА КРИСТАЛИТЕ

Обликот на добиените кристали е важен аспект на електролизата. Обликот е битен не само кога депозитот се разбива на кристали, при производство на метални прашоци и слично, туку и во случаи кога се добива депозит–агрегат на огромен број кристали. Морфологијата е посебно важна во случаи кога производот на електролизата претставува финален продукт (оформен предмет), што е случај, на пример, со галванизирањето, електроформирањето и сл. Дури и во случаи кога металниот депозит се топи и потоа се лее, обликот на кристалите е важен затоа што од него зависи чистотата (при електрорафинирањето) или некои други својства на финалниот производ.

Освен природата на металот што кристализира, врз морфологијата на неговите депозити добиени со електролиза влијаат и параметрите на електролизата, пред сè пренапонот и/или густината на струјата, но и температурата и мешањето на електролитот. Исто така влијае и видот на подлогата врз која се таложи металот, како и видот и концентрацијата на намерно додадените или случајно присутните примеси во електролитот.

Од сложеното содејство на сите овие параметри зависи дали електродепозитот ќе биде во вид на блокови, слоеви, пирамиди, бразди, спирали, дендрити или вискери** (сл. 6-4).

* морфологија = наука за обликот

** вискер (англ. whisker) = влакно



Слика 6-4. Можни морфолошки појави при електродепозицијата

Во принцип, кога со електролизата треба да се исталожи чист метал, непожелни се сите облици со развиена површина (дендрити и сл.), бидејќи врз нив се апсорбираат или механички се заробуваат нечистотии. Освен тоа, таквите депозити треба да се претопат, со што металот поскапува, а може и да се извалка. Затоа, во практиката се дава предност на добивањето компактни рамномерни поликристални депозити.

6.2.2. НУКЛЕИРАЊЕ

Критичниот број адатоми потребен за создавање нуклеус зависи од димензиите на нуклеусот, природата на металот што се таложи (волумен на атомот, валентност) и од пренапонот на таложењето.

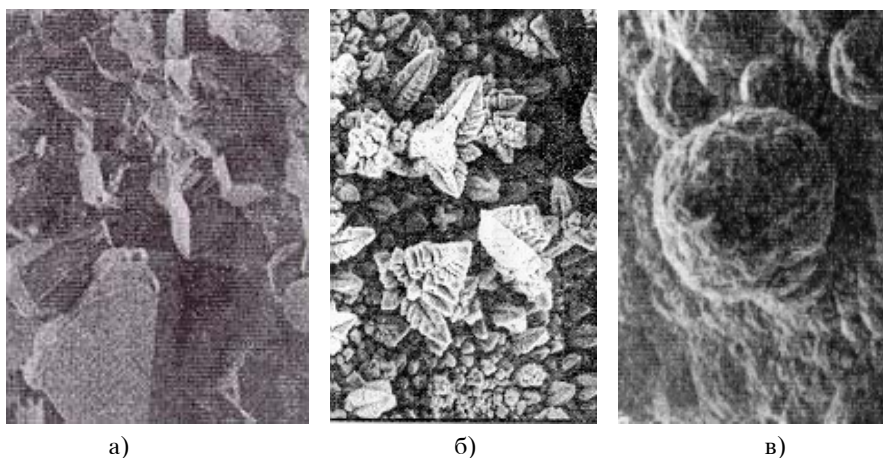
Бројот на нуклеусите и брзината на нивното растење ги определуваат и големината и обликот на добиените кристали. При повисоки пренапони (повисоки густини на струјата) се создава поголем број нуклеуси, па и поголем број зрна. Затоа зрната се мали, т.е. депозитот е ситнозрнест и поликристален. Слично влијание имаат и честичите што се атсорбираат. Тие ја забавуваат површинската дифузија на адатомите и овозможуваат нивно концентрирање и градење нуклеуси. Колку е поголем бројот на атсорбираните честичи, толку е поголем бројот на нуклеусите, што води кон создавање ситнозрнести депозити.

Нуклеирањето го зголемува пренапонот потребен за електрокристализирање. За да се создаде еден нуклеус, потребно е концентрацијата на адатомите на местото на нуклеирање да биде поголема од онаа во околината – односно да се постигне определено преситување. Затоа е неопходно постоење на определен пренапон. Освен преситеноста, на пренапонот влијае и тоа колкава е густината на струјата на електролиза во однос на густината на струја на размена. При високи вредности на густината на струјата на размена се добиваат покрупнозрнести и погруби депозити.

6.2.3. ВЛИЈАНИЕ НА ГУСТИНАТА НА СТРУЈАТА

Влијанието на пренапонот врз густината на струјата во општ случај е прикажано со Батлер-Фолмеровата равенка или, упросто, со Тафеловата равенка (види погл. 4). Во случај на електрокристализирање, овие равенки се модифицирани со воведување и на граничната дифузиска струја i_d .

Зависно од односот меѓу густината на струјата на размена и граничната дифузиска струја, се разликуваат три подрачја со карактеристична морфологија на металните депозити (сл. 6-5).

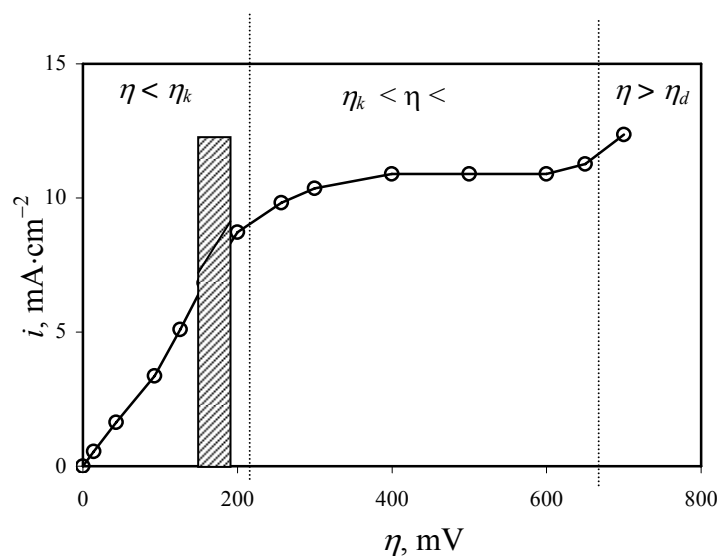


Слика 6-5. Депозити на бакар добиени во $0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ при константен пренапон во услови на а) електрохемиска, б) дифузииска и в) мешана контрола

- 1) При мали вредности на струјата на размена и релативно големи на граничната дифузииска струја, таложењето се одвива под контрола на процесот на размена на полнеж. Густината на струјата зависи од вредноста на зададениот пренапон. Вредноста на густината на струјата на размена на локално ниво зависи од ориентацијата на кристалографските рамнини. Поради тоа, некои рамнини растат побрзо, други побавно. Се добива депозит со крупнозрнеста структура во која се добро изразени рамнините со ниски Милерови индекси (сл. 6-5а).
- 2) Обратно, при големи вредности на струјата на размена и мали на граничната дифузииска струја, таложењето се врши под дифузииска контрола. Концентрацијата на јоните-реактанти на површината на електродата е нула, така што само разликата во локалните дебелини на дифузиискиот слој може да предизвика варирање на струјата на таложење (и раст на кристалите) од точка до точка. Бавниот дотур на јони оневозможува растење на крупни зрна. Се добива поликристален, ситнозрнест и случајно ориентиран депозит (сл. 6-5б).

- 3) Во услови меѓу случаите 1 и 2, таложењето се одвива со мешана контрола (сл. 6-5в). Депозитот е со поголем број зрна отколку при бавен процес на размена на полнежи, но е и помалку груб отколку при бавна дифузија. Затоа и преодното подрачје меѓу чисто електрохемиската и чисто дифузијската контрола е најповолно за добивање фин поликристален депозит.

Наведените подрачја на типичен морфолошки раст се идентификуваат и на поларизациските криви. На слика 6-6 подрачјето на мешана контрола (означено со шрафирана површина) одговара на добивање компактни, ситнозрнести и поликристални депозити. При помали пренапони зрната се поголеми, а при поголеми пренапони зрната се помали, но депозитот е груб, а може да се создадат и дендрити. При достигнување на граничната дифузијска струја започнува и издвојување на водород гас, а депозитот е исклучително дендритен.



Слика 6-6. Поларизациска крива за катодно таложење на бакар од 0,2 g·mol·dm⁻³ CuSO₄

6.2.4. ВЛИЈАНИЕ НА УСЛОВИТЕ НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА

Освен густината на струјата и пренапонот, врз морфологијата на добиениот депозит влијаат и другите параметри на електролизата, како на пример:

- концентрацијата на металните јони,
- составот на електролитот,
- температурата и
- интензитетот и режимот на мешање на електролитот.

На секоја **концентрација на јоните-реактанти** одговара оптимална густина на струјата при која се добива ситнозрнест депозит. Колку е концентрацијата на јоните повисока, повисока е и густината на струјата при која се добива квалитетен ситнозрнест депозит. Високата концентрација овозможува брзо таложење на металот, и тоа во услови на електрохемиска контрола. Меѓутоа, распределбата на металот врз електродата е неповолна, што условува создавање крупнозрнест депозит. За да се добие ситнозрнест депозит не треба да се смали концентрацијата на металните јони, туку да се зголеми густината на струјата.

Електролитот освен јоните на металот-реактант, содржи и анјони (најчесто сулфатни, хлоридни, нитратни и слично), како и додатоци. Додатоците се наменети за процесот на таложење или за подобрување на морфологијата на депозитот. Така, се додаваат јони за подобрување на електроспроводливоста, за одржување на константен рН на електролитот, комплексирачки средства, органски додатоци итн.

Електроспроводливоста на електролитот се подобрува со додавање јони на водородот, хидроксилни, хлоридни и други.

Буферскиите додатоци се додаваат со цел да се спречи наглата промена на рН на електролитот. Така, на пример, ако на катодата истовремено со металот се издвојува и водород, просторот околу катодата станува базен поради зголеменото присуство на хидроксилните јони. Поради тоа, металот на като-

дата може да се исталожи како хидроксид, кој целосно ги менува својствата и изгледот на депозитот. За да се спречи ова, се додаваат пуферски додатоци.

Комплексирачките јони се додаваат со цел да се формираат комплексни јони, со што се негативира потенцијалот на таложење на присутните метални јони. Ова е посебно важно за спречување на таложењето на метали попозитивни од основниот метал. Исто така, на овој начин се доближуваат потенцијалите на металите што сакаме да ги легираме по пат на електролиза. Комплексирачките средства, освен врз потенцијалот, влијаат и врз густината на струја на размена i_0 на таложениот метал. Тие ја намалуваат i_0 , со што се подобрува рамномерноста на дебелината на добиениот депозит. Исто така, комплексирачките средства го спречуваат пасивирањето на анодата.

Во органски додатоци спаѓаат:

- додатоци за сјајност, кои рамномерно ја распределуваат струјата по површината на електродата. Се добива рамномерен ситнозрнест депозит со мала рапавост. Светлината се рефлектира рамномерно од ваквите површини и тие изгледаат сјајни;
- додатоци за израмнување, со кои вдлабнатините во површината на електродата се пополнуваат со депозит;
- додатоците за подобрување на намокрувањето на површината, кои го смалуваат површинскиот напон и го спречуваат заробувањето меурчиња водород во депозитот.

Температурата влијае врз електроспроводливоста на електролитот, пренапонот на електродните реакции, адсорпцијата на органските додатоци, коефициентот на дифузија и сл. Со зголемување на температурата опаѓа вредноста на пренапонот на таложење метали, поради што се добива крупнозрнест талог (сл. 6-4, погл. 6.2.1). Од друга страна, намалувањето на пренапонот овозможува таложење при повисени густини на струи, со што пак се намалува големината на зрната.

Вкупниот ефект на зголемувањето на температурата е позитивен, бидејќи со тоа се зголемува искористувањето на струјата, се намалуваат внатрешните напрегања и крстоа и се подобрува ориентацијата на кристалите во талогот. Со зголемување на температурата над оптималната вредност се губат ефектите на подобрување на морфологијата. Најчесто, работните температури се од $30 \div 50$ °C.

Мешање на електролитот се применува за да се обезбеди континуиран дотур на метални јони до електродата, односно процесот постојано да биде електрохемиски контролиран. Зголемувањето на брзината на мешање овозможува таложее при повишени густини на струи. Ако таложеењето метали е проследено со издвојување водород, мешањето на електролитот овозможува отстранување на меурчињата водород од површината на депозитот. Мешањето се изведува со помош на класични ротирачки мешалки, со помош на компримиран воздух, со помош на ултразвук или пак со ротирање на катодата.

6.3. СОЗДАВАЊЕ ЛЕГУРИ

Освен како случајни примеси, во катодниот депозит може и намерно да се внесуваат други метали. Во тој случај цел е да се добие легура со даден состав, од кој ќе зависат и нејзините својства.

Наједноставен начин да се добие легура е продуктот на електролизата да се раствори (диспергира) во металот на катодата. Тоа е можно кога катодата е течна. Живата е практично единствен метал што е течен на амбиентна температура*. При

* Ниски точки на топење имаат *франциумој*, 22°C, *цезиумој*, 28°C, *галиумој*, 29,5°C и *рубидиумој*, 39°C. Франциумот е радиоактивен и брзо се распаѓа, додека другите метали сепак се топат на температури повисоки од амбиентната.

таложее метал врз течна катода се добива соодветна легура, на пример амалгам, кога катодата е жива.

Легура се добива и кога подлогата не е течна, ако металот-депозит и металот-подлога дополнително реагираат. На границата меѓу депозитот и подлогата настанува дифузија на едниот метал во другиот, при што се добиваат слоеви легура со градиент во составот. Легирањето се забрзува со загревање на металите.

Посебно важно за практиката е добивањето легури со истовремено таложее два (или повеќе) метала.

Кога рамнотежните електродни потенцијали на два метала се разликуваат за помалку од 0,1 до 0,2 V, врз катодата ќе се таложат нивна легура. Составот на легурата, зависи од вредноста на потенцијалите, но и од брзината на таложеењето на металите. Таложеењето легури зависи од голем број параметри како што се:

- густината на струјата,
- температурата на електролитот*,
- составот на електролитот,
- состојбата на површината (физичка и хемиска), како рапавост, адсорбирање на нечистотии и др.

Сите тие влијаат врз вредностите на електродниот потенцијал и на пренапонот. Во легурата позастапен ќе биде оној метал што има попозитивен потенцијал во дадените услови на таложеење.

Во случаи кога потенцијалите на двата метала се многу оддалечени, се применува нивно „добрближување“. Со додавање на некои анјони, металните јони се претвораат во комплексни анјони. Потенцијалите на таложеење на ваквите комплекси се разликуваат од оние на едноставните јони. Така, иако разлика-

* При таложеење на Zn-Ni легури од закиселени сулфатни раствори, доволно е температурата да се зголеми од 20 на 80 °C, па застапеноста на никелот да порасне од 9 ÷ 14% на дури 70 ÷ 80%

та меѓу потенцијалите на Zn^{2+} и Cu^{2+} е околу 1,1 V, во цијанидни раствори таа станува само 0,2 V и при таложење од заеднички раствор се добива легура (месинг).

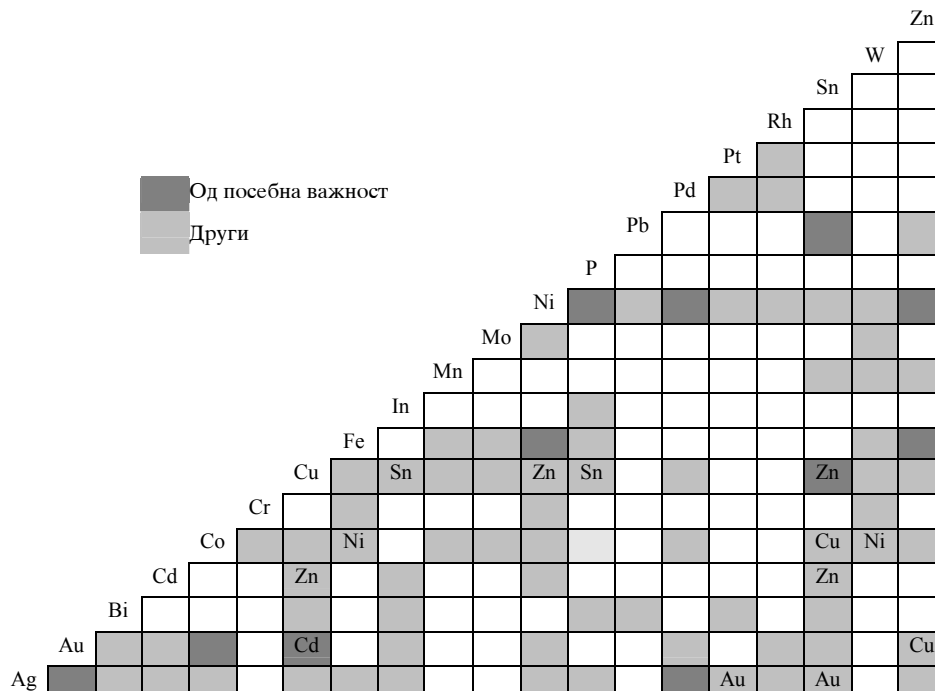
Сличен ефект (добивање легури од метали со голема разлика во електродните потенцијали) се постигнува и со примена на пулсирачка струја. Наизменично се пропуштаат два пулса со различен пренапон. Во текот на првиот пулс пренапонот е мал, така што се таложи само слој од поблагородниот метал. Вториот пулс е со многу поголем пренапон, така што позитивниот метал целосно се исцрпува од прикатодниот електролит и почнува таложење на понегативниот метал. Се добива ламинарен депозит составен од слоеви на поблагородниот метал и на легура на двата метала [5].

Таложењето легури е една од најсложените задачи на електрохемијата на металите. Добивање легури со непроменлив состав и во текот на долго време е можно само ако во растворот се одржува константна концентрацијата на јоните – компоненти на легурата.

Вообичаено е легурите да се именуваат според најзастапената компонента. Така, легурите на железото се познати како феролегури. Во некои случаи легурите имаат и посебни имиња. Бронзите се легури на бакарот и калајот и на некои други метали, амалгамите се легури на живата итн. Од многуте легури што денес се добиваат по пат на електролиза, најзастапени се оние на цинкот, калајот, никелот и на благородните метали. На сликата 6-7 е даден шематски преглед на бинарни и тернерни легури, што се нанесуваат како превлеки од водни раствори [6].

Структурата на превлеките – легури нанесени по пат на електролиза може да биде различна од онаа на легурите добиени со топење на металите. Легурите – катодни депозити се многу почесто аморфни отколку што е тоа случај со термички добиените.

Превлеките од легури, освен вообичаените својства (заштита и декоративност), може да имаат и други ценети својства, на пример тврдина, отпорност на абење и сл.



Слика 6-7. Шематски приказ на бинарни и тернерни легури добиени по пат на електролиза од водни раствори

6.4. НЕМЕТАЛНИ ПРИМЕСИ ВО КАТОДНИОТ ДЕПОЗИТ

Катодниот депозит може да содржи и примеси со неметална природа. Кога потенцијалот на катодата е доволно негативен за да настане редукција на сулфатите, карбонатите и слично, во депозитот може да се најдат мали количества на елементарен сулфур, јаглерод, фосфор и др. Неорганските примеси може да потекнуваат и од колоидни честици што се прилепиле врз катодата по пат на електрофореза. И електролитот заробен во порите на катодниот депозит, предизвикува појава на

сулфати или други неметални анјони, како што се гледа од сликата 6-8.



Слика 6-8. Шематски приказ на катодниот депозит и на празнините во него исполнети со електролит

Идеално компактни (без пори и капилари), па и без заробен раствор на електролитот, се само течните амалгами и монокристалните депозити.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Primena pulsnih režima u galvanskoj tehnici*, urednici M. Pavlović i A. Dekanski, Centar za elektrohemiju, Beograd, 1992.
- [2] А. Т. Димитров, *Придонес кон зајознавање на морфологијата на Ag-депозиции добиени во услови на електрографирање*, докторска теза, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1997.
- [3] К. И. Попов, М. Г. Павловиќ, В. Н. Гргур, А. Т. Димитров, С. Хаџи Јорданов, Electrodeposition of Ag from nitrate solutions Part II: Mechanism for the effect of phosphate ions, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 797–801 (1998).
- [4] А. Т. Димитров, С. Хаџи Јорданов, К. И. Попов, М. Г. Павловиќ, В. Радмиливиќ, Electrodeposition of Ag from nitrate solutions Part I: Effect of phosphate ions on morphology, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 791–796 (1998).
- [5] А. Р. Деспиќ, В. Јовиќ, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, (1987) 3004.
- [6] *Electrochemistry of Alloys and Composite Materials*, Eds. V. Jović and A. Dekanski, Budva, 1994.

- [7] D. McLandolt, *Electrochimica Acta.*, **39**, 1091 (1994).
- [8] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 1*, Plenum Press, 1998.
- [9] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2*, Plenum Press, 1998,
- [10] A. Bewick and H. Thirsk, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, No 3, Eds. J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Plenum Press, 1969.
- [11] A. Damjanović, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, No 3, Eds. J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Plenum Press, 1969.
- [12] J. O'M. Bockris and S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993).
- [13] M. Paunović and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John. Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [14] S. Ђорђевиќ, M. Maksimović, M. Pavloviќ, K. Popov, *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, 1997.
- [15] С. Хаџи Јорданов, *Електрометалургија и металургија на рејкиите метали*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.
- [16] D. B. Hibbert, *Introduction to Electrochemistry*, The MacMillan Press Ltd., 1993
- [17] J. O'M. Bockris and G. A. Razumney, *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, Plenum Press, 1967
- [18] J. O'M. Bockris and A. Damjanović, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, No 3, Eds. J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Butterworths, 1964
- [19] *Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling*, Eds. M. Paunović, M. Datta, M. Matosz, T. Osaka and J. B. Talbot, The Electrochemical Society Inc., 1998.
- [20] S. Hadži Jordanov, A. Dimitrov, P. Paunović and D. Slavkov, *J. Serb. Chem. Soc.* **66** (11–12), 915–923 (2001)
- [21] О. Поповски, *Морфологија на сребрени дејозитии добиени при нестационарни струјни режими*, магистерски труд, Технолошко-металуршки факултет, Скопје, 2002.

7. ПРОЦЕСИ ВРЗ АНОДАТА

Заедничко за сите анодни процеси е што во нив настанува оксидирање. Во случај на електролиза, оксидирањето се одвива врз позитивната електрода, а кај галванските и кај корозивните ќелии – врз негативната електрода.

Кај процесите на електролиза се одвиваат различни анодни процеси. Сепак, може да се изврши типизирање. Така, во **металуршката практика**, каде што анодите најчесто се од метал, основен аноден процес е оксидирањето на металот. Доколку со оксидирањето се добиваат растворливи продукти – соли на металот, тогаш зборуваме за **растворлива анода**. Доколку, пак, продуктите се нерастворливи (метален оксид или сол), растворањето на анодата е ограничено само на почетниот период, а основен аноден процес е издвојувањето гас (кислород, хлор и слично). Во такви случаи, станува збор за **нерастворливи аноди**.

Електролиза со растворливи аноди се применува кај електрорафинарањето метали, галванизирањето, електроформирањето и сл., а со нерастворливи – кај електродобивањето на метали, кај електролизата на вода, кај хлор–алкалната електролиза и др.

Оксидирањето на металот – анода е неизбежен процес, само што тоа се одвива во различен степен. Освен веќе спомнатото оксидирање до растворлив продукт, односно до создавање дебел оксиден слој, при оксидирањето може да се добие и

екстремно тенок оксиден филм со изолаторски својства. Во вакв случај зборуваме за пасивирање на анодата.

Во **базната хемиска индустрија**, на анодата се добиваат хлор и негови оксидни деривати (хлорати, перхлорати,...), водороден пероксид, манган диоксид и друго.

Во **органиката хемиска индустрија** на анодата се добиваат производи, како адипонитрил, сукцинска киселина, анилин сулфат, хексафлуоропропен оксид, тетраетил олово итн.

Во **машинството**, со контролирано растворање на металот-анода, се изработуваат предмети со сложен геометриски облик, на пример калапи, алати и слично.

Кај металните аноди што се раствораат треба да се знае дека растворањето е условено од кристалната состојба на анодата, како и од присуството на примеси од други метали во неа. Во случаи кога е можно создавање јони со различна валентност треба да се знае која валентност колку е застапена. Исто така треба да се знае и што настанува во случај на акумулирање јони во прианодниот слој.

7.1. ВЛИЈАНИЕ НА КРИСТАЛНАТА СОСТОЈБА НА АНОДАТА

Металните аноди обично се изработуваат од технички производи. Без оглед дали се добиени со леење или со валање, по својата структура тие претставуваат поликристални агрегати.

Кристалите се разликуваат по големината и тоа го условува растворањето на целата анода. Имено, поситните кристали имаат зголемена површинска енергија и се раствораат полесно и побрзо од соседните но покрупни кристали.

Поради тоа, постои можност покрупните кристали да го изгубат контактот со анодата пред да се растворат, па да се из-

ронат и да паднат во анодната мил. Количеството изронети зрна зависи од рамномерноста на структурата на анодата и кај леаните аноди може да достигне и 30%. Со валање се подобрува рамномерноста на растворањето, така што анодите од валан материјал имаат предност над леаните аноди.

7.2. ВЛИЈАНИЕ НА ПРИМЕСИТЕ ВО АНОДАТА

Во практиката обично се користат аноди од релативно чисти метали. Меѓутоа, и кога анодата содржи помалку од 1% нечистотии, постои можност таа да се однесува како легура и да се раствора според законитостите за растворање на легурите.

Познато е дека легурите може да постојат во вид на еутектички смеси, интерметални соединенија или цврсти раствори. Секој од овие структурни облици на свој начин се однесува при анодното растворање.

Тргувајќи од фактот дека услов за анодно растворање е потенцијалот на металот да биде попозитивен од рамнотежниот во тие услови, треба да се запознаеме како легирањето се одразува врз електродниот потенцијал на легурата.

Во случај кога постои еутектичка смеса, секој од металите си го задржува својот потенцијал, а легурата го поприма потенцијалот на компонентата што е во вишок. Теориски, ова значи дека потенцијалот на легурата го наметнува металот што е застапен со повеќе од 50% (атомски), иако постојат и исклучоци.

Доколку потенцијалот на легурата ѝ го наметнува компонентата со понегативен електроден потенцијал, при анодно поларизирање ќе се раствораат само зрната на понегативниот метал, додека зрната на попозитивниот ќе се ронат од еутектичката смеса нерастворени. Во спротивен случај, кога попозитив-

ната компонента го наметнува својот потенцијал, истовремено со нејзините зрна ќе се раствораат и зрната на понегативната компонента.

За разлика од еутектичките смеси, во кои секоја компонента си го задржува своето електрохемиско однесување, потенцијалите на легурите – цврсти раствори се компромисни потенцијали. Тие варираат пропорционално на составот на легурата. При анодно поларизирање се раствораат и двете компоненти на легурата истовремено. Постои можност јоните на електропозитивниот метал повторно да се исталожат по пат на цементирање со атомите на понегативниот метал.

Кога при легирање се создаваат соединенија на метали-те, секое соединение има рамнотежен потенцијал соодветен на неговиот состав. Така, во легурите бакар–цинк се создаваат соединенија Cu_2Zn , CuZn , CuZn_2 и CuZn_6 , а нивните потенцијали се меѓу рамнотежните потенцијали на бакарот и цинкот. При анодното растворање, интерметалните соединенија се однесуваат соодветно на чистите метали, како посебна компонента на легурата.

7.3. СОЗДАВАЊЕ ЈОНИ СО РАЗЛИЧНА ВАЛЕНТНОСТ

При анодното растворање на метали што имаат повеќе валентни состојби, доминантно ќе биде застапена само една валентност. Од градбата на атомот зависи дали тоа ќе биде пониската или повисоката валентна состојба.

Така, бакарот се раствора пред сè со создавање бакар(II)-јони, додека бакар(I)-јоните се застапени многу малку.

Кај железото е застапена пониската валентност, железото(II), додека железото(III)-јоните се создаваат во занемарливи количества (доколку потенцијалот не е екстремно позитивен).

По правило, се создава постабилниот јонски облик.

Кај металите од главните групи на Периодниот систем, тоа е повисоката валентна состојба, додека кај оние од подгрупите, постабилна е пониската валентност.

Треба да се нагласи дека стабилноста, а со тоа и застапеноста на одделна валентност е условена и со потенцијалот на кој се врши растворањето.

7.4. АКУМУЛИРАЊЕ ЈОНИ ВО ПРИАНОДНИОТ СЛОЈ И ПАСИВИРАЊЕ НА АНОДАТА

Јоните настанати со растворање на металот–анода се акумулираат во слојот електролит непосредно до анодата. Постоенето неизбалансиран вишок катјони во прианодниот слој предизвикува привлекување и флукс на анјони од масата на електролитот кон овој слој, со цел да се постигне електронеутралност. Така, прианодниот слој натпросечно се збогатува со катјони Me^{n+} , но и со „соединение“ на тие катјони ($Me^{n+}A^{n-}$).

Потоа, по пат на дифузија вишокот јони „бега“ од местото на зголемена концентрација кон масата на електролитот. Бидејќи дифузијата е секогаш бавен процес, постои можност за натамошно акумулирање на катјони (и анјони) во прианодниот слој, посебно кога растворањето се одвива со голема густина на струјата. Кога со акумулирање ќе се надмине границата на растворливост на соединението ($Me^{n+}A^{n-}$), вишокот материја ќе се исталожи. Се создаваат кристалчиња сол во растворот или филм од нерастворлив продукт врз анодата.

Ваквиот филм го менува текот на натамошното одвивање на анодниот процес. Тој ја блокира и ја изолира анодата од електролитот, но и го отежува отстранувањето на настанати-

те катјони. Во секој случај, филмот претставува бариера за растворање на анодата.

Филмот натаму може да претрпи трансформирање и да стане толку компактен и добро прилепен за анодата, што нејзиното растворање практично запира. Во ваков случај зборуваме за пасивирање на анодата, односно за намалување на брзината на нејзиното растворање во услови кога нормално се очекува таа интензивно да се раствора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. B. Hibbert, *Introduction to Electrochemistry*, The MacMillan Press Ltd., 1993.
- [2] K. I. Popov, B. N. Grgur, *Osnovi elektrometalurgije*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2002.
- [3] С. Хаџи Јорданов, *Елекџромеџалурџија и меџалурџија на реџиџиџе меџали*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.
- [4] J. O'M. Bockris and S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993).

II ДЕЛ

ЕЛЕКТРОЛИЗА – ПРИМЕНА



Електрорафинирање на бакарот:
Целиот под е пополнет со ќелии за електролиза
со густо пакувани катоди и аноди

8. ПРИМЕНА ВО МЕТАЛУРГИЈАТА

Во металургијата електролизата се користи на различни начини и за постигнување различни цели.

Со електролиза од водни раствори се таложат металите со нормален електроден потенцијал попозитивен од околу -1 V (НВЕ). Металите со понегативен потенцијал се таложат од неводни раствори, најчесто растопи, на нивни соли или оксиди.

Електролизата во металургијата овозможува металот да се добие од негово соединение, да се пречисти недоволно чист метал или да се превлече со тенок слој од друг метал. Соодветните постапки се наречени електродобивање, електрорафинирање и галванизирање.

При **електродобивањето*** (англ. *electrowining*), низ ќелијата циркулира електролит со кој континуирано се внесуваат метални јони што се таложат врз катодата. Со тоа се **добива** метал.

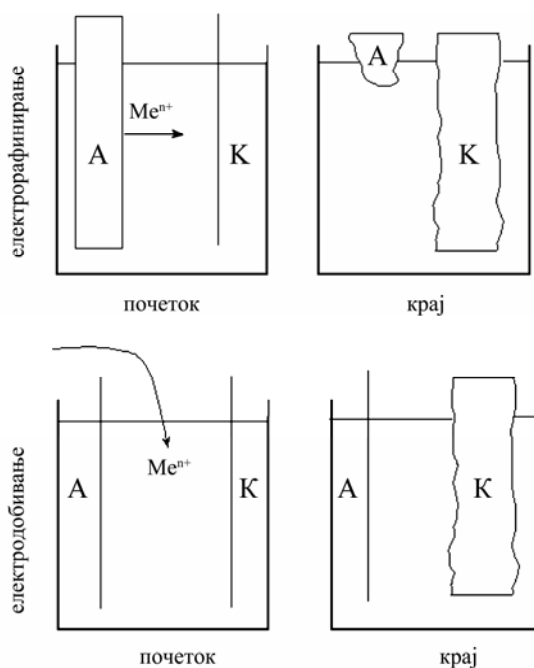
При **електрорафинирањето** (англ. *electrorefining*), во ќелијата се внесуваат аноди од недоволно чист метал. При елек-

* Додека терминот **електрорафинирање** е прифатен во нашиот јазик (пречистување на веќе добиен метал по пат на електролиза), терминот **електродобивање** е релативно нов. Со него се означува процес во кој металот се добива директно во фазата на електролиза на негово растворено (растопено) соединение.

тролизата анодите се раствораат, а врз катодата се таложат чист метал. Со тоа металот се **пречистува** до саканиот степен.

Зависно од видот на суровината со која се внесува металот во ќелијата, електролизата може да биде наменета за добивање или за пречистување на металот.

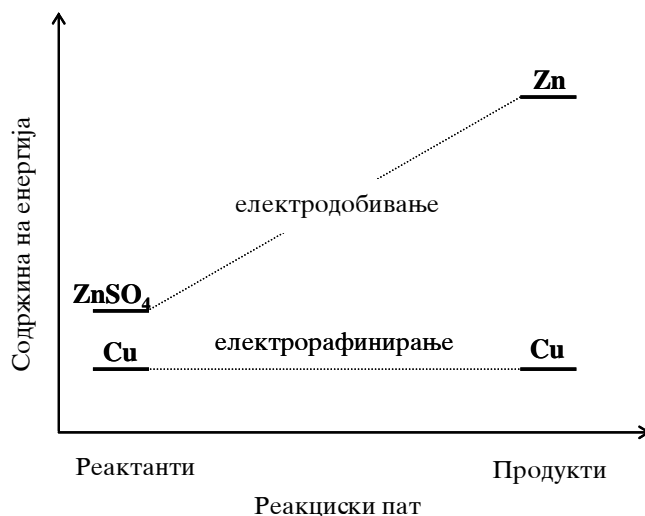
На сл. 8-1 е претставена шема на овие два процеса, од која се гледаат разликите меѓу добивањето и пречистувањето метали по пат на електролиза. Така, при електрорафинирањето, во ќелијата се внесува веќе добиен метал (анода), кој само се ослободува од нечистотиите (што ги има околу еден процент). При електродобивањето, пак, се внесува соединение од кое со електролизата се добива метал. Значи, во првиот случај металот се внесува преку анодата, и тоа во метална состојба, а во вториот – преку електролитот, во вид на соединение.



Слика 8-1. Шематски приказ на процесот на електрорафинирање (горе) и електродобивање (долу), (*A* = анода; *K* = катода)

Друга битна разлика е во количеството електрична енергија потребно за електролизата. Додека за електрорафинирање се трошат релативно мали количества струја (на пример, $0,15 \div 0,25 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ катоден бакар или $0,7 \div 1,1 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ катодно сребро), при електродобивањето се трошат и десетина пати повеќе струја (на пр., $3,0 \div 3,5 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ Zn или $2,0 \div 2,5 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd). Вака драстичната разлика во потрошената енергијата се должи на различната природа на споредуваните електролизи. Во основа, во процесите на електрорафинирање нема хемиска претворба. Нема хемиска реакција (од анода со типично 99 % Cu се добива катода со 99,99 % Cu), па нема ни трошење енергија за хемиска претворба (не се менува слободната енергија на системот, $\Delta G^0 = 0$).

При електродобивањето се врши хемиска претворба (на пр., од соединение, ZnSO_4 се добива метал, Zn). За тоа е потребно да се вложи енергија, поголема од слободната енергија на хемиската реакција во која од ZnSO_4 се добива Zn. На сл. 8-2 е прикажана шема на промените на енергијата при вршење на овие два вида електролиза.



Слика 8-2. Споредба на промената на содржината на енергија при електрорафинирање и при електродобивање

ЛИТЕРАТУРА

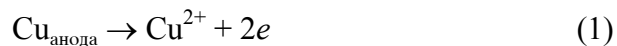
- [1] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [2] F. Hine, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Press, 1985.
- [3] K. I. Popov, B. N. Grgur, *Osnovi elektrometalurgije*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2002.
- [4] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.

9. ЕЛЕКТРОРАФИНИРАЊЕ БАКАР

За да го разбереме процесот на електрорафинирање на металите, се запознаваме со електрорафинирањето на бакарот – еден од ваквите најмасовно изведувани процеси.

При пропуштање истонасочна струја меѓу бакарна анода и бакарна катода во CuSO_4 -електролит, се одвиваат следниве промени:

- а) бакарот електрохемиски се раствора од анодата и преминува во електролитот во вид на бакарни катјони:



- б) електроните што ги испушта бакарот се пренесуваат до катодата,
в) бакарните катјони од електролитот патуваат кон катодата,
г) на катодата бакарните катјони ги врзуваат електроните и се создава метален бакар:



Според тоа, при електрорафинирањето настанува електрохемиско растворање на анодата, патување на настанатите

електрони и бакарни јони кон катодата и, конечно, таложење бакар врз катодата.

Според концепцијата на електрорафинарањето, нечистотиите од анодниот бакар не треба да се таложат врз катодата. За да се постигне тоа, потребно е:

- да се избере електролит во кој не се раствораат сите нечистотии од анодниот бакар. Во случајов тоа е кисел сулфатен раствор,
- да се одржува ниска концентрација на нечистотиите во електролитот, со што се спречува нивното таложење врз катодата. Ова се постигнува со систематско пречистување на електролитот.

Вкупната реакција при електрорафинарањето бакар, еднаква на збирот на процесите на анодата и катодата, во случајов е нула ($\text{Cu}_{\text{анода}} \rightarrow \text{Cu}_{\text{катода}}$), што значи дека не се одвива хемиска претворба. Затоа и теорискиот напон на разложување е 0 V. Во практиката, разликата на потенцијалите меѓу бакарната анода и бакарната катода не е 0, туку $0,2 \div 0,3$ V, како последица на различните отпори во колото за електролиза.

9.1. РАСПРЕДЕЛБА НА НЕЧИСТОТИИТЕ ОД АНОДАТА

Бакарните аноди што се користат при електрорафинарањето содржат, типично, 99,0 – 99,8% Cu, и 0,2 до 1% нечистотии. Основни нечистотии се: Ag, Au, As, Bi, Fe, Ni, Pb, S, Sb, Sn, Se и Te. Стандардните електродни потенцијали на некои од овие елементи се дадени во табелата 9-1.

За да се добие што почист катоден бакар, потребно е да се спречи таложењето нечистотии врз катодата. Однесувањето на секој метал – нечистотија во текот на електролизата е специфично и е условено со неговите физичко-хемиски својства.

Табела 9-1

Стандардни елекџродни потенцијали на металиите присутни при елекџроорафинирањето на бакарој

Електрохемиска реакција	Стандарден електроден потенцијал, V (НВЕ)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	1,50
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,25
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,21
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,26
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,45

Во табелата 9-2 се дадени податоци за содржината на нечистотиите во бакарот пред и по рафинирањето. Нечистотиите од анодата што не се исталожиле врз катодата паѓаат во анодната мил или се акумулираат во електролитот, како што се гледа од табелата 9-3.

Табела 9-2

Содржина на нечистиотини (%) во анодниот и во катодниот бакар

Елемент	Анода	Катода
Ag	до 0,5	до 0,002
S	до 0,005	0,0004 – 0,001
Ni	до 0,7	до 0,0003
Pb	до 0,5	до 0,0005
Fe	до 0,006	до 0,0002
Sb	до 0,1	до 0,0002
As	до 0,2	до 0,0002
Se	до 0,2	до 0,0001
Te	до 0,03	до 0,0001
Bi	до 0,03	до 0,0001
Au	до 0,004	Трагови

Табела 9-3

Распределба на нечистиотини (%) од анодата меѓу анодната мил и електролитот

Метал	Анодна мил	Електролит
Au	99	под 1
Ag	98	2
Se и Te	98	2
Pb	98	2
Sb	50	50
As	30	70
Co	5	95
Ni	5	95
Fe	0	~100
Zn	0	~100
Bi	Во електролитот се раствора до околу $0,15 \div 0,2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ а потоа се создава талог	

Злато и благородни метали

При анодното растворање на бакар, златото и метали од групата на платината присутни во бакарот не се раствораат туку создаваат мил. Оваа мил паѓа на дното под анодите или остаува залепена врз нив. Милта се прибира и служи како суровина за производство на овие метали.

Сулфур, селен и телур

Сулфурот, селенот и телурот се присутни во анодите главно како тешко растворливи соединенија на бакарот и среброт. Затоа и при електролизата минуваат во анодната мил скоро непроменети.

Олово и калај

При растворањето од анодата овие два метала веднаш реагираат со сулфатните анјони од растворот и создаваат тешко растворливи сулфати (PbSO_4 , со растворливост на $25\text{ }^\circ\text{C}$ од околу $0,05\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, односно $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$) кои паѓаат во анодната мил.

Арсен и антимон

Арсенот и антимонот делумно се раствораат во електролитот, а делумно паѓаат во анодната мил. Доколку не се отстрануваат редовно, As и Sb ќе се таложат врз катодата и ќе го извалкаат катодниот бакар.

Бизмут, железо, кобалт и никел

Овие метали се понеблагородни од бакарот, па затоа се раствораат заедно со него. Се акумулираат во електролитот и мора систематски да се отстрануваат од него. Притоа се добиваат и корисни производи – сулфати на кобалтот и никелот.

9.2. ВАЛКАЊЕ НА КАТОДНИОТ ДЕПОЗИТ

И покрај предвидувањето дека при електрорафинирањето на катодата ќе се таложат само бакарни јони и ќе се добива **идеално** чист бакар*, во практиката катодниот бакар содржи и траги од металите – нечистотии во анодата. Тие се таложат или биваат механички заробени. Честиците од анодната мил се заробуваат по пат на т.н. **оклузија**, додека дел од електролитот останува заробен во шуплините во кристалната структура на катодниот бакар.

Среброто чисто електрохемиски се таложува врз катодата. Имено, иако е поблагородно од бакарот, среброто сепак делумно се раствора во електролитот, па неговите јони лесно се таложат врз катодата. Затоа и во катодниот бакар среќаваме сребро од $(4 \div 6) \cdot 10^{-4}\%$.

За разлика од среброто, арсенот, антимонот и бизмутот може да се таложат врз катодата само при потенцијали понегативни од оној на бакарот и, при нормално работење, не треба да ги има во катодниот депозит. Затоа е потребно концентрацијата на бакарните јони во електролитот да се одржува доволно висока, а онаа на As, Sb и Bi доволно ниска. Сепак овие нечистотии ги има во катодниот бакар, и тоа од заробена анодна мил или електролит. Талочење на As, Sb и Bi при електрорафинирањето бакар настанува само кога концентрацијата на бакарните јони е помала од $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, услов што е исполнет при пречистувањето на електролитот (види погл. 9.4.2).

Талочењето железо, кобалт и никел настанува на уште понегативни потенцијали од оние на арсенот и антимонот (види табела 9-1). Трагите од овие нечистотии во катодниот бакар потекнуваат од заробената мил или од електролитот, а не од електрохемиски исталожените Fe, Co или Ni.

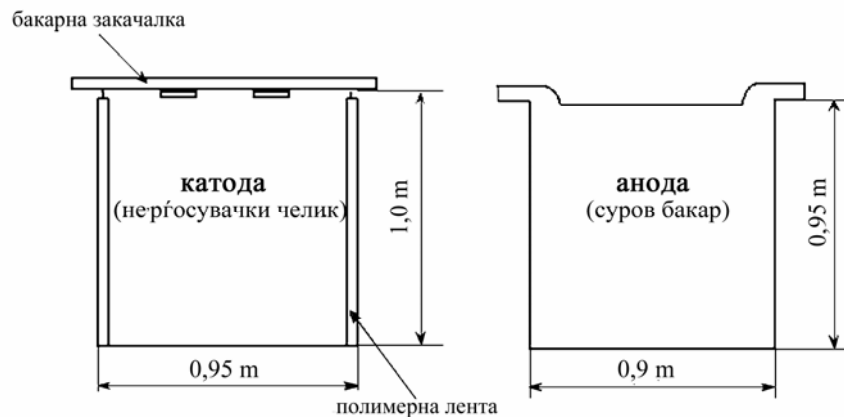
* – т.е. дека металните примеси „понегативни“ од бакарот ќе се раствораат, но нема да се таложат врз катодата, додека „попозитивните“ воопшто нема да се раствораат од анодата, туку паѓаат во анодната мил и со тоа го напуштаат системот.

9.3. ИЗВЕДБА ВО ИНДУСТРИСКИ УСЛОВИ

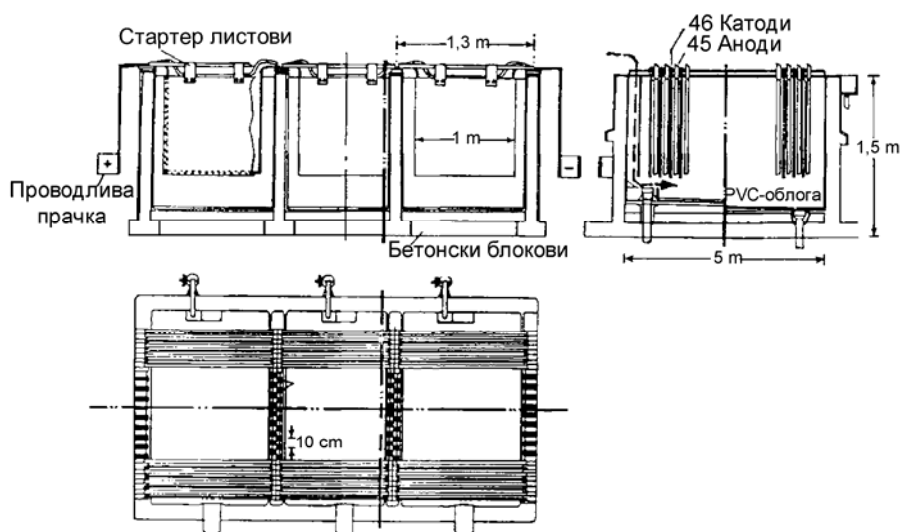
Во практиката електрорафинирањето на бакарот се врши со големи електроди (со димензии од околу 1×1 m, сл. 9-1). Почетната дебелина на анодите е околу 50 mm, а на катодите 1 до 3 mm. Сите аноди во една ќелија се меѓусебно електрично поврзани, така што имаат ист потенцијал. Катодите се, исто така, поврзани меѓу себе. Анодите и катодите се сместуваат во ќелии полни со електролит (сл. 9-2), и тоа наизменично и рамномерно оддалечени една од друга. Со тоа се постигнува меѓу нив да тече иста струја, така што и векот на траење, односно периодот на замена на сите аноди од една ќелија е ист.

Пречистениот свеж електролит континуирано се воведува близу дното на ќелијата, а веќе загреаниот електролит се прелева на другиот крај од ќелијата.

Анодите, излеани од конверторски бакар, во текот на електрорафинирањето полека се истенчуваат и треба да се заменат пред да се скршат и да паднат во ќелијата. Преостанатите делови од анодите се промиваат, се топат и повторно се леат во нови аноди.



Слика 9-1. Електроди кои се користат при електрорафинирање на бакар



Слика 9-2. Напречен пресек на ќелии за електрорафинирање на бакар

Анодите, зависно од нивната маса, се раствораат во текот на 10 до 28 дена. За тоа време катодите се заменуваат 2 или 3 пати, а поретко само еднаш.

Електрорафинирањето започнува со катоди од тенки бакарни листови или плочи од не-рѓосувачки челик. Дебелината на катодите во текот на електрорафинирањето постепено расте. Откако ќе ја постигнат потребната дебелина, катодите се вадат, се плакнат и се продаваат или се носат на претопување и натамошна преработка.

Нечистотиите што минале во електролитот се отстрануваат од него во посебни одделенија. Нерастворените нечистотии ($1 \div 15 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ катоден бакар) се вадат со анодната мил на крајот од циклусот и се носат во посебни одделенија за извлекување на Ag, Au и други метали (на пр., Pt, Pd, Se, Te).

9.3.1. КАТОДИ

Почетните катоди се обично тенки, т.н. starter-листови изработени од чист бакар, така што на крајот на електролизата не се прави разлика меѓу бакарот внесен со starter-листовите и оној исталожен во текот на електрорафинирањето. Во поново време сè повеќе се користат плочи од не'рѓосувачки челик. Од нив, исталожениот бакар се отстранува со автомати за лупење и потоа се продава или се носи на претопување и натамошна преработка. Предностите на катодите од не'рѓосувачки челик се дискутирани во погл. 9.6.

Бакарните starter-листови се произведуваат во самата рафинерија, и тоа со 24-часовно таложење бакар врз матични катоди од титан или врз тврдо валан бакар (поретко и врз не'рѓосувачки челик), при што се добиваат листови дебели од 0,5 до 1 mm, со маса од 4 до 7 kg.

Листовите се лупат од матичните катоди со автоматски машини или рачно. Лупењето се олеснува со тоа што матичните катоди се премачкуваат со спроводлив филм, а околу нивните рабови се навлекуваат пластични ленти што го спречуваат меѓусебното сраснување на листовите од двете страни на катодата. На крајот starter-листовите се исплакнуваат и се исправаат, а потоа им се прицврстуваат алки (исто така од бакарни ленти) со кои се бесат врз бакарните прачки – носачи на катодите (види сл. 9-1). Потоа, starter-листовите се редат во рамки, со чија помош се поставуваат во ќелиите за електролиза. Во модерните рафинерии, поголем дел од операциите се вршат механизирани.

9.3.2. ЕЛЕКТРОЛИТ

Електрорафинирањето бакар се врши со електролит што содржи: Cu – $40 \div 50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, слободна H_2SO_4 – $160 \div 200 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, Cl^- -јони – $0,02 \div 0,05 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ и нечистотии чии максимално дозволени концентрации се наведени во табелата 9-4. Исто така се додаваат и органски агенси со израмнувачко/регулирачко деј-

ство. Електролитот се загрева до $65 \div 70$ °C со водна пареа, а при минувањето низ ќелијата за електролиза се лади за $2 - 5$ °C.

Табела 9-4

Содржина на нечистотиите во електролитот

Нечистотија	Максимално дозволена концентрација, g·dm ⁻³
Ni	25
As	20
Fe	2
Sb	0,6
Bi	0,2

Брзината на циркуирање на електролитот изнесува околу $20 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, така што целосна замена на електролитот во ќелијата се врши за $5 \div 6$ часа.

Со циркуирањето на електролитот се постигнува:

- дотур на топол и пречистен електролит во ќелијата,
- изедначување на концентрацијата на адитивите по површината на катодата и
- отстранување на растворените нечистотии од ќелијата.

9.3.3. ЌЕЛИИ И НИВНО ПОВРЗУВАЊЕ

Индустриските ќелии за електрорафинирање се долги $3 \div 6$ m, а широки и длабоки $1,1$ до $1,3$ m, така што на дното на ќелијата останува $0,1$ до $0,2$ m простор без електроди. Во секоја ќелија се сместуваат 25 до 50 парови анода/катода, коишто се поврзани паралелно. Ќелиите се од бетон и се обложени со флек-

сибилен поливинилхлорид или со олово (со 6% Sb). Во поново време, во употреба се воведени и префабрикувани леени ќелии од полимерен бетон. Ваквите ќелии се доволно отпорни на електролитот, а интензитетот на нивното еродирање во текот на експлоатацијата е прифатлив. Со нив се поедноставува работенето на ќелиите, така што тие сè повеќе се прифаќаат.

Ќелиите се поврзуваат сериски во секции од 20 до 40. Секоја ќелија може да се исклучи од струјното коло со премостување, за да се изврши ставање или вадење на анодите и катодите, чистење и одржување на ќелиите од таа секција, и друго, без да се запира работата на другите секции во погонот. Бројот на ќелиите во секциите е избран така што да се постигне максимална ефикасност на наведените операции. Електричното поврзување меѓу ќелиите се врши така што катодите од едната ќелија се поврзуваат со анодите од следната ќелија итн. Поврзувањето обично се врши така што катодите од едната и анодите од соседната ќелија налегнуваат на иста шина поставена врз преградниот ѕид меѓу тие две ќелии (сл. 9-1). Се прават посебни напори за одржување добар електричен контакт меѓу анодите, катодите и шината. Добрите контакти се предуслов за мали загуби на енергија низ нив, како и за постигнување рамномерна распределба на струјата меѓу паровите анода/катада.

Низ една ќелија тече вкупна струја (збир на струите низ сите аноди, односно катоди) од 10.000 до 30.000 А. Истонасочната струја се добива обично од силициумски исправувачи на неизменичната струја.

9.3.4. ТИПИЧЕН ЦИКЛУС НА РАФИНИРАЊЕ

Електрорафинирањето започнува со редење аноди и катоди во ќелиите на тукушто исчистена секција. Електродите се поставуваат во ќелиите со помош на кран, веќе прецизно спакувани во рамки-носачи. Откако ќелијата ќе се наполни со катоди, аноди и електролит, се вклучува во електричното коло. Почнува растворање на анодите и таложеење бакар врз катоди-

те. Во некои рафинерии по 2 ÷ 3 дена катодите се вадат и со преси се израмнуваат.

Катодите се вадат по 7 до 14 дена и се заменуваат со нови стартер-листови, односно плочи од не’рѓосувачки челик. Катодниот бакар се плакне и се испорачува или се топи, се лее и се финализира. Од секоја анода, тешка 100 до 165 kg, се добиваат 2 или 3 катоди (ретко само една). Со замената на 2 ÷ 3 катоди во текот на растворањето на една анода, се постигнува поголема чистота на бакарот, бидејќи е смалена можноста за заробување анодна мил од површината на анодите (втората и третата катода се сè пооддалечени од веќе истенчената анода).

Работата на ќелиите се контролира редовно за да се отстранат кратките врски меѓу анодите и катодите. Со инфрацрвен скенер се откриваат загреаните катоди.

Кратки врски настануваат поради виткање на тенките стартер-листови или поради создавање дендрити во катодниот депозит. Поради нив се зголемува потрошувачката на струја, а поради заробувањето анодна мил во дендритните и свиткани катоди се добива нечист бакар. Кратките врски се отстрануваат со израмнување на катодите и со откинување на дендритите.

За време од 10 ÷ 28 дена, се раствораат околу 80÷85% од анодата. Остатоците од анодите се вадат од ќелиите, се плакнат, се топат и повторно се леат во аноди. Од дното на ќелијата електролитот се пумпа на филтрирање и подготвување за нов циклус, а анодната мил во погонот за извлекување на придружните метали.

Со тоа е завршен циклусот на рафинирање и може да почне нов.

Основна цел на рафинирањето е да се произведат катоди со голема чистота. Други важни цели се оваа операција да се изведе брзо и евтино (со минимално трошење енергија, работна рака и материјали). Во натамошниот текст е наведено како тоа се постигнува.

9.4. УСЛОВИ ЗА ДОБИВАЊЕ ЧИСТ КАТОДЕН БАКАР

Чистотата на катодниот бакар зависи од:

- квалитетот на анодите и катодите и од условите во ќелијата за електролиза,
- квалитетот на електролитот (состав, заматеност, концентрација на адитивите, температура и циркулирање) и
- параметрите на струјниот режим (густина на струјата и др.).

9.4.1. ФИЗИЧКИ УСЛОВИ

Најчист бакар се добива кога катодите се поставени вертикално, а депозитот е рамен и ситнозрнест. Ситнозрнестите депозити содржат најмалку заробен електролит, односно анодна мил.

Рамни вертикални катоди се добиваат кога се користат рамни аноди и рамни катоди што висат вертикално во ќелијата и кога се одржува еднакво растојание анода–катада во целата ќелија. Вакви оптимални физички услови се постигнуваат со:

- а) леење рамни и идентични по маса аноди,
- б) израмнување на катодите односно анодите,
- в) машинска доработка на носачите („ушите“) на анодите (за да можат да заземат вертикална положба),
- г) прецизно разместување на анодите и катодите во рамки-носачи, пред да се стават во ќелиите.

За вршење на работите под (б), (в) и (г), во последно време се користат посебни машини.

За одржување оптимални физички услови во текот на рафинирањето, неопходно е редовно да се следи и да се спречува појавата на кратки врски (по пат на израмнување на свитканите катоди, односно со откинување на настанатите дендрити).

9.4.2. СОСТАВ НА ЕЛЕКТРОЛИТОТ

За да се добијат што е можно почисти катоди, потребно е да се исполнети следниве услови:

- а) константен дотур на доволно количество Cu^{2+} -јони до целата површина на катодите,
- б) константно одржување оптимална концентрација на додатоците за израмнување и раст на зрното до целата површина на катодите,
- в) спречување честиците анодна мил да дојдат во непосредна близина на површината на катодата,
- г) одржување мала концентрација на нечистотиите растворени во електролитот,
- д) изедначување на температурата на електролитот (околу $65\text{ }^\circ\text{C}$) по целата површина на катодите.

Константен дотур на доволно бакарни јони до површината на катодите се постигнува со одржување нивна висока концентрација во електролитот (40 до $50\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), како и со константно циркулирање на електролитот низ ќелиите.

Оптимална концентрација на додатоците во електролитот се постигнува со нивно додавање непосредно пред внесувањето на електролитот во ќелиите и со континуирано циркулирање на електролитот низ ќелиите.

Спречување честиците мил да дојдат до површината на катодите (а потоа таму и да бидат заробени) се постигнува со одржување бавно течење на електролитот, така што милта од анодите, односно од дното на ќелиите, не се подига и не стигнува до катодите. Ова се постигнува со оставање доволно растојание меѓу дното на ќелиите и долните рабови на електродите, како и со филтрирање на електролитот пред да влезе во ќелиите. И одржувањето мала густина и вискозност на електролитот (што се постигнува со намалување на концентрацијата на сулфурната киселина) помага да се забави движењето на честиците мил.

Оптималната концентрација на киселината е околу $150\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ [2]. Повеќе рафинерии користат нешто повисока концентрација, за да се одржи доволно висока електрична

спроводливост на електролитот и со тоа да биде помал падот на напонот низ него.

Бидејќи при зголемена концентрација на арсен во анодниот бакар се создава мил добро прилепена за анодите, понекогаш во стопениот аноден бакар намерно се додаваат мали количества As.

Пречистување на електролитот

Ниски концентрации на нечистотии во електролитот се одржуваат со континуирано отстранување на нечистотиите, пред сè, As, Bi, Co, Fe, Ni и Sb од дел од електролитот, што се врши во посебно одделение.

Во текот на електрорафинирањето, повеќе бакар се раствора од анодите отколку што се таложи врз катодите, па електролитот станува сè побогат со бакар. Вишокот бакар мора да се отстрани за да се избегне заситување на електролитот и кристализирање на CuSO_4 со пасивирање на анодите.

Отстранувањето на нечистотиите и на бакарот се врши од дел електролит, издвоен за таа намена, на следниов начин:

бакарот се отстранува со електролиза со нерастворливи аноди. Се користат оловни аноди и катоди од не-рѓосувачки челик. Постапката претставува електродобивање бакар и се изведува во 2 или во 3 етапи*,

арсенот се таложи заедно со бакарот во втората и во третата етапа на електродобивањето. Може да се отстрани и по пат на екстракција со органски екстрагенти,

антимонот се таложи заедно со бакарот во втората и во третата етапа на електродобивањето. Може да се отстрани и со врзување врз хелатизирачки смоли или врз активен јаглен,

* Во некои рафинерии електролитот за пречистување се вади од ќелии со посебна конструкција, и тоа само горниот дел (Shibata et al., 1987). Имено во овие ќелии настанува сегрегирање на електролитот, така што на преливот се вади електролит со помалку бакар, па помалку бакар мора да се извлече пред да почне таложењето и на нечистотиите.

бизмутот се таложи заедно со бакарот во втората и во третата етапа на електродобивањето. Делумно може да се отстрани и со врзување врз хелатизирачки смоли,

никелот, кобалтот и железото кристализираат како сулфати при упарување на електролитот од кој се веќе отстранети Cu, As, Sb и Bi. Сулфатите на никелот и кобалтот се ценети суровини на овие два метала, кои понатаму се пречистуваат или се преработуваат.

Преостанатиот електролит претставува концентриран раствор на сулфурна киселина (со околу $1000 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$) и повторно се враќа во погонот за електрорафинирање. Само мал дел од него се неутрализира за да се издвојат акумулираните количества Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} и Na^+ -јони.

На секој тон произведен катоден бакар, се пречистуваат околу 0,1 до 0,2 m^3 електролит.

Додатоци во електролитот

Со помош на додатоците за израмнување на депозитот и за регулирање на растот на зрното, се добиваат рамни, густы и чисти бакарни депозити. Без нив би се добиле депозити во кои заостанува заробен електролит и анодна мил.

Најчесто користено средство за израмнување е желатинот (колоиден протеин од коски), и тоа во количества од 0,03 до 0,2 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$ катоден бакар. Молекулите на протеинот создаваат големи катјони што се атсорбираат врз катодата. Нивното израмнувачко дејство може да варира во широки граници и затоа е потребно да се испита пред примената.

Израмнувачкото дејство на желатинот се објаснува со катодно таложење на големите катјони на протеините врз врвовите на бакарните дендрити. Со тоа таквите места престануваат да растат, таложењето се одвива врз соседните површини, што доведува до ефект на израмнување. Во крајна линија, се добива густ и рамен депозит.

Најчесто користени регулатори на растот на зрното се тиоуреата, NH_2CSNH_2 (0,2 до 0,3 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$ катоден бакар) и хлоридните јони (HCl или NaCl). За нив се претпоставува дека создава-

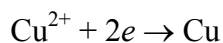
ат Cu-Cl-тиоуреа катјони што се таложат врз катодата и создаваат нови нуклеуси за создавање кристали на бакарот.

Концентрацијата на адитивите мора да се одржува на потребното ниво. За таа цел тие континуирано се додаваат во електролитот, непосредно пред неговото внесување во ќелиите. Автоматското регулирање на овој процес, базирано врз следењето на концентрациите на адитивите на преливот од ќелијата, ја стабилизира работата на рафинериите и го оптимизира процесот на пречистување.

Температура на електролитот

Електролитот се загрева до околу 65 °C со водена пареа што се пропушта низ спирални цевки од титан или тефлон. Потрошувачката на топлина е голема, но е оправдана поради тоа што со загревањето:

- а) се зголемува спроводливоста на електролитот, па со тоа се смалува потрошувачката на електрична енергија за рафинирањето,
- б) се смалува густината на електролитот, со што се отежнува суспендирањето на честичките од анодната мил,
- в) се смалува вискозноста на електролитот, тој тече порамномерно низ ќелијата и помалку зафаќа од честичките анодна мил,
- г) се зголемува растворливоста на бакарниот сулфат во електролитот, што дава можност за работа со поголема концентрација на бакарни јони,
- д) се намалува можноста за пасивирање на анодите,
- ѓ) се олеснува дифузијата на Cu^{2+} -јоните од анодите (каде што тие настануваат) кон катодите (каде што се вградуваат),
- е) се забрзува реакцијата на размена на полнежи:



Сепак, не смее да се претера со загревањето, бидејќи со тоа се зголемува испарувањето на електролитот и потрошувачката на енергија.

9.4.3. СТРУЕН РЕЖИМ

Најважен параметар што ја условува чистотата на продуктот врз катодата е густината на струјата. При поголеми густини на струјата бакарот се таложи брзо, што е пожелно, но и склоноста кон создавање дендрити* е понагласена, што е нежелно, бидејќи дендритните депозити заробуваат повеќе електролит и анодна мил. Секоја рафинерија усвојува таква вредност на густината на струјата, со која се балансираат ефектите на овие две спротиставени појави.

Интензивирање на процесот врз катодата

Брзината на таложење на бакарот (dM_{Cu}/dt) изнесува типично 0,35 до 0,7 kg по катода на час. Согласно со Фарадеевиот закон, таа е пропорционална на количеството струја пропуштено низ катодата ($I \cdot t$) и, во крајна линија, зависи од катодната густина на струјата (i , $A \cdot m^{-2}$), површината на катодата (S , m^2 од двете страни) и степенот на искористување на струјата за катодниот процес η_i , како што е дадено со равенката:

$$\frac{dM_{Cu}}{dt} = \frac{i \cdot S \cdot \eta_i}{8,4 \cdot 10^5} \quad (t \cdot h^{-1}) \quad (9-1)$$

За целиот погон, брзината на таложење е:

$$\frac{dM_{Cu}}{dt} = \frac{n \cdot i \cdot S \cdot \eta_i}{8,4 \cdot 10^5} \quad (t \cdot h^{-1}) \quad (9-2)$$

каде што n е бројот на катоди во рафинеријата, а константата $8,4 \cdot 10^5$ ($Ah \cdot t^{-1} Cu$) е реципрочна вредност на електрохемискиот еквивалент на бакарот ($1,186 \cdot 10^{-6} t \cdot A^{-1} h^{-1}$).

* Дендритен раст настанува кога концентрацијата на бакарните јони во прикатодниот слој на електролитот ќе се намали поради нивното исцрпување и релативно бавниот дотур на свежи јони. Врз дендритите (што стрчат) дотурот на Cu^{2+} -јони е по пат на конвекција, додека преостанатата површина на катодата се снабдува со Cu^{2+} -јони само по пат на дифузија. Конвекцијата овозможува многу побрз дотур на реактантот отколку дифузијата, што натаму го поддржува растот на дендрити.

Од равенката 9-2 може да се заклучи дека производството на една рафинерија со даден број и големина на катоди може да се зголеми, ако се зголемат:

- густината на струјата и
- искористувањето на струјата η_i .

До каде може да се зголемуваат овие две променливи е изнесено во натамошниот текст.

Горна граница на густината на струјата

Со зголемување на густината на катодната струја се зголемува производноста на погонот. Во тоа не смее да се претера бидејќи при големи густини на струјата се намалува чистотата на катодниот бакар и се пасивираат анодите.

Пасивирањето настанува затоа што при интензивирање на растворање, од анодата се создаваат повеќе Cu^{2+} -јони отколку што може да се однесат од прианодниот простор. Вишокот Cu^{2+} -јони, откако ќе се постигне заситување на прианодниот слој, се таложи врз површината на анодата во вид на Cu_2O или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ваквиот слој успешно ја изолира површината на анодата и го отежнува/спречува натамошното растворање. Процесот станува уште посложен ако и нерастворливите нечистотии од анодата создаваат филм добро прилепен за површината на анодата.

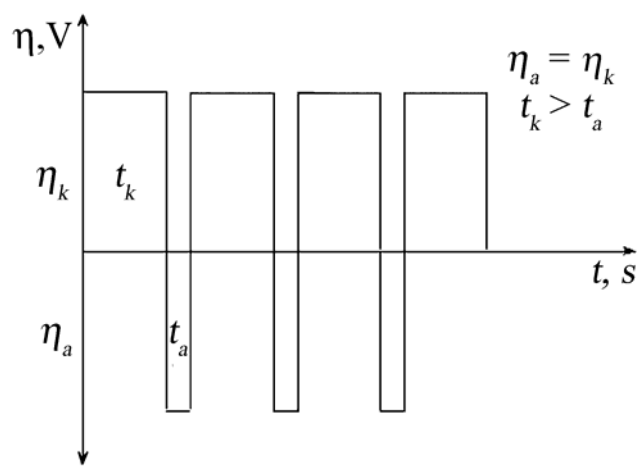
Пасивирањето може да се спречи ако се работи со густини на струи не поголеми од $25 \div 30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, зависно од содржината на нечистотии во анодата. Загревање на електролитот исто така помага, бидејќи со тоа се олеснува растворањето на Cu_2O односно $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ од пасивниот филм.

Периодично менување на поларноста на струјата

Ефикасна техника за електрорафинирање со висока густина на струјата, без притоа да се пасивираат анодите, е периодично да се менува нејзината поларност.

Било покажано дека порастот на густината на струјата за 25% над максимумот оптимален за класичен струен режим не

предизвикува штетно пасивирање, доколку во кратки временски интервали се менува поларноста на струјата (односно на електродите). На сл. 9-3 е даден шематски приказ на ваков струен режим.



Слика 9-3. Шематски приказ на струјниот режим при електрорафинирање со периодично менување на поларноста на струјата

Оптимални ефекти се постигнуваат кога реверзниот пулс е 20 до 30 пати пократок од работниот, а циклусите се менуваат секои 0,5 до 30 минути. За време на реверзниот пулс се раствора веќе исталожениот бакар од катодата, што е спротивно на целта на електрорафинирањето. Меѓутоа, со ваков режим се раствораат токму дендритите од катодата и се спречува пасивирањето на анодата поради смалената концентрација на Cu^{2+} -јони.

Електрорафинирањето со периодично менување на поларноста на струјата, со кое е овозможено интензивирање на производството околу 25%, е прифатено само во околу 10 рафинерии во светот. Зголемената потрошувачка на енергијата по единица производ е причина за вака малата прифатеност. Сепак, тоа може да се применува и кај другите рафинерии во периодите на зголемена побарувачка на бакар.

Подобрување на искористувањето на струјата

Искористувањето на струјата за таложење бакар во модерните електрорафинерии е $90 \div 97\%$. Остатокот од струјата до 100% се губи при:

- настанување кратки врски меѓу анодите и катодите – околу 3% ,
- случајно заземјување на електродите – околу 1% и
- растворање на катодниот бакар со растворениот кислород во електролитот, односно со Fe^{3+} -јоните – околу 1% .

Кратки врски настануваат при контакт меѓу анодите и катодите. Нивното настанување се спречува со прецизно и вертикално разместување на електродите, како и со додавање средства за спречување на дендритниот раст. Штетите од кратките врски се намалуваат доколку тие редовно се откриваат и веднаш се прекинуваат.

Ненаменското заземјување е последица, пред сè, на течење на струјата во земјата преку истурениот електролит. Со намалување на растурањето на електролитот се намалуваат и овие загуби.

Повторното растворање на катодниот бакар се смалува со контрола на растворањето кислород во електролитот. За таа цел течењето на електролитот треба да биде мирно, без турбуленции.

При запазување на оптималниот режим на електрорафинирањето, се постигнува искористување на струјата и до $98,5\%$.

9.5. ПОТРОШУВАЧКА НА ЕНЕРГИЈА

Потрошувачката на енергија при електрорафинирањето бакар изнесува $300 \div 400 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ катоден бакар. При определувањето на потрошувачката се зема предвид вкупната електрична енергија потрошена при рафинирањето, како и вкупната маса на производениот бакар.

Наведената потрошувачка се однесува на сите етапи до добивањето на:

- промиени бакарни катоди подготвени за испорака или натамошна доработка и
- споредни производи (анодна мил, недоволно чисти катоди) подготвени за испорака во погонот за извлекување на металите – примеси.

Структурата на потрошувачката на енергија е дадена во табелата 9-5.

Табела 9-5

*Структура на потрошувачката на енергија, kWh·t⁻¹
катоден бакар, при елекџрофинирање на бакар*

		Вид потрошувачка	kWh·t ⁻¹
Истонасочна струја		Енергија за елекџрофинирање (заедно со добивањето стартер-листови)	260
		Енергија за елекџродобивање (во ќелиите за пречистување на електролитот)	30
		Загуба на енергија во шините и низ електричните контакти	20
		Вкупно	310
Наизменична струја		Загуби на енергијата при конверзија од наизменична во истонасочна струја (4%)	10
		Вкупно енергија (наизменична струја) за елекџрофинирањето	320
		Енергија за помошните уреди (пумпи, машини,...)	50
		Вкупно	370

Специфичната потрошувачка на електрична енергија се пресметува со изразот:

$$\text{Енергија (kWh/tCu)} = \frac{U(\text{V}) 8,4 \cdot 10^4 (\text{Ah/tCu})}{1000 \cdot \frac{\eta_i}{100}} \quad (9-3)$$

Од изразов се гледа дека специфичната потрошувачка на енергија е помала ако се зголеми искористувањето на струјата, а се смали напонот на ќелијата за електролиза. Искористувањето на струјата се одржува доволно високо со спречување на кратките врски, додека напонот на ќелијата се смалува со одржување мал електричен отпор на електролитот и на сите контакти во колото за електролиза.

Покрај струјата, во процесот на електрорафинирање се трошат и фосилни горива и тоа за загревање на електролитот и за претопување на нерастворените делови од анодите.

9.6. НОВО ВО РАФИНИРАЊЕТО БАКАР

Најзначајна новина во рафинирањето на бакарот е воведувањето катоди од неѓосувачки челик кои издржуваат и повеќе од 20 години експлоатација. Работата со нив е поедноставна отколку со бакарните стартер-листови: исталожениот бакар се лупи од челичните катоди со помош на автоматски машини и понатаму се преработува (се топи, се лее и сл.) на ист начин како и конвенционалните катоди.

Работата со овие катоди ги има следниве предности:

- не се произведуваат стартер-листови,
- неѓосувачките челични плочи се подебели и потешки од бакарните стартер-листови, така што заземаат вертикална положба и не се виткаат, па поретко се создаваат кратки врски, со што се зголемува искористувањето на струјата. Исто така се добива почист бакар.

Вакви погодности на примената на челичните катоди се остваруваат дури и кога се работи со големи густини на струја, при помали раздалечености меѓу катодите и анодите, како и со помалку ригорозна контрола на ќелиите. Системот лесно се механизира и се автоматизира.

Меѓутоа, воведувањето на овие катоди не е евтино. Тоа е и причината што само мал број рафинерии го вовеле овој систем.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Сџравочник хџмика*, Основные свойства неорганических и органических соединений, том II, Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Ленинград-Москва, 1963, стр. 198.
- [2] W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A. K. Biswas, *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2002.
- [3] V. Baltazar and P. L. Claessens, *Factors affecting cathode purity during copper electrorefining*, paper N^o84–34 presented at 113th AIME Annual Meeting, Los Angeles (1984).
- [4] V. Baltazar, J. Caissey, *Electrorefining of copper anodes with high silver levels*, in *Copper91/Cobre 91*, Volume III, Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper, Eds. W. C. KKooper, D. J. Kemp, G. E. Lagos and K. G. Tan, Pergamon Press, New York, p. 329–340, 1991.
- [5] T. Shibata, M. Hashiuchi, and T. Kato, *Tamano refinery's new process for removing impurities from electrolyte* in *The Electrorefining and Winning of Copper*, ed., Hoffmann, J. E., Bautista, R. G., Ettel, V. A., Kudryk, V. and Wesely, R. J., TMS, Warrendale, PA, 99 (1) 16 (1987).
- [6] J. Bosser and W. Berends, *Advances in copper tankhouse automation*, in *Electrometallurgical Plant Practice*, Eds. P. L. Claessens and G. B. Harris, Pergamon Press, New York, p. 271–279, 1990.
- [7] С. Хаџи Јорданов, *Елекџрометалурџија и металурџија на реџионије метални*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.
- [8] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko Inženjerstvo, Tehnološko-metalurški fakultet*, Beograd, 2001.
- [9] K. I. Popov, B. N. Grgur, *Osnovi elektrometalurgije*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2002.
- [10] F. Hine, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Press, 1985.

10. ЕЛЕКТРОРАФИНИРАЊЕ СРЕБРО И ЗЛАТО

10.1. ЕЛЕКТРОРАФИНИРАЊЕ СРЕБРО

Принципите на електрорафинарањето сребро и злато се исти како оние кај бакарот. Како суровина за анодите најчесто се користи аднодната мил од електрорафинарањето на бакарот или од производството на некои други обоени метали, како Zn, Pb или Ni. Исто така, може да се користи и сребрен концентрат добиен од топилниците за олово и/или цинк.

Анодната мил се третира со разблажена сулфурна киселина во оксидна атмосфера, при што најпрво се раствора бакарот. Преостанатиот концентрат се загрева, при што испаруваат селенот и телурот. На крај, смесата се топи во т.н. Доре-печка, каде што се отстрануваат SiO₂, Pb, Sb и заостанатиот Cu. Конечниот продукт на обработката е легура позната како *Доре-метал*, со типичен состав 93% Ag, 3% Au, 1% Cu, 0,05 Pd и 0,03% Pt. Од неа се излеваат аноди со димензии 200×400×20 mm.

Нечистотиите присутни во анодата може да се поделат во три групи.

Во првата група спаѓаат елементите понегативни од сребро, како Cu, Ni, Fe, Zn и др. Тие минуваат во растворот, но не се таложат на катодата.

Во втората група се елементите попозитивни од среброто, како Au, Pt и платински метали, кои не се раствораат на анодата, туку остануваат во анодната мил.

Третата група ја сочинуваат примесите понегативни од среброто, како Pb, Sb, Bi и Sn, кои градат нерастворливи соли и затоа паѓаат во анодната мил.

Потенцијалот на среброто е доволно попозитивен од оној на примесите растворливи во електролитот, така што не постои можност тие да се исталожат на катодата и да го извалкаат продуктот. Меѓутоа, треба да се внимава на бакарот, кој на анодата го има околу 1%, така што концентрацијата во електролитот брзо му расте. Имено, од анодата се раствора помалку сребро отколку што се таложува врз катодата, така што со тек на време растворот осиромашува со сребро. Бидејќи притоа расте концентрацијата на бакарните јони, постои опасност во еден момент да почне таложување и на бакарните јони врз катодата. Затоа и е потребно повремено да се додаваат сребрени јони во електролитот.

Во процесот на електрорафинирање на среброто, на електродите се одвиваат следниве реакции:



Како **електролит** за електрорафинирање на среброто се користи нитратен раствор, иако притоа среброто се таложува во вид на игличести кристали, кои може да создадат кратки врски. За да се добие во компактна состојба, ваквиот депозит мора да се претопи, при што се троши енергија, а постои и можност среброто да се извалка. Други анјони не се користат зашто нивните сребрени соли не се доволно растворливи, па не може да се примени доволна густина на струјата при електролизата. Инаку, од сулфатни и од цијанидни раствори се добиваат рамни, дендритни депозити на сребро. Цијанидните раствори се избегнуваат и затоа што се отровни. Оттука, нитратните раствори се единствен избор за изведба на електрорафинирањето.

Недостатоците на нитратните електролити може да се намалат со дотерување на пренапонот на таложее на сребро-то, со додавање адитиви – фосфатни јони, со мешање на електролитот и со примена на нелинеарни струјни режими [1, 2].

Концентрацијата на Ag^+ -јоните во електролитот е околу $150 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, а $\text{pH} = 1 \div 1,5$.

Постојат два типа **ќелии за електрофинирање** сребро: Мебиусова и Балбах-Тимова.

Во **Мебиусовата ќелија** електродите се поставени вертикално, слично како кај електрофинирањето на бакарот. Катодите се од не’рѓосувачки челик или од сребро. Анодите се сместени во кеси од пропилен или текстил во кои се собира анодната мил. На дното на ќелијата се наоѓа сандак со перфорирано дно, во кој паѓаат сребрените кристали откинати од катодата. Откинувањето на сребрените кристали од катодата се врши со стругач, кој постојано се движи над нејзината површина.

Во **Балбах-Тимовата ќелија** електродите се поставени хоризонтално. Дното на ќелијата е обложено со графитни плочки или со не’рѓосувачки челик и има улога на катода. Анодите се наоѓаат на врвот на ќелијата сместени во перфорирана рамка, на дното покриена со ткаенина што ја задржува анодната мил. Среброт од катодата се вади со специјални гребла по косата страна на ќелијата. Недостаток на оваа ќелија е големото растојание меѓу електродите, па напонот на ќелијата е висок, а со тоа и специфичната потрошувачка на енергија.

Електролизата се изведува при густина на струјата од околу $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и температура од $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Потрошувачката на енергија е десетина пати поголема од онаа кај бакарот, поради зголеменото растојание меѓу електродите и отпорот на дијафрагмите.

Кога концентрацијата на бакарот ќе премине $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, електролитот се заменува со свеж. Од употребениот електролит, најпрво, со цементација со бакар се отстранува среброт, а потоа бакарот – со цементација со железо.

Анодната мил собрана во вреќичките околу анодата содржи злато, платина, паладиум и други метали и се користи како суровина за изработка на аноди од кои се добива Au, како и Pt и Pd.

10.2. ЕЛЕКТРОРАФИНИРАЊЕ ЗЛАТО

Со преработка на анодната мил од електрорафинирањето на среброто, се добива легура за изработка на аноди од злато, со типичен состав 94% Au, 5% Ag и 1% Cu, Pt, Pd и Pb.

Изборот на **електролитот** за електрорафинирање злато не е едноставен. Златото може анодно да се раствора во повеќе раствори (хлоридни, цијанидни, тиосулфатни и други), но секој од нив има некој недостаток. Се користат хлоридните, и покрај тоа што во нив анодата се пасивира со компактен талог од нерастворлив AgCl, создаден од сребрени јони од анодата и хлоридни од електролитот.

Електролитот е раствор на HAuCl_4 и HCl. Злато(III)хлороводородната киселина се добива според реакцијата:

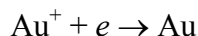


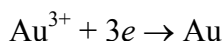
Типичен состав на електролитот е $150 \div 200 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Au и $140 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl.

При **анодното растворање** на златото во ваков електролит се одвиваат реакциите:



На катодата се таложат и двата вида јони:





Злато(I)-јоните може да се диспропорционираат според реакцијата:



Од анодата покрај златото се раствораат и бакарот, платината и паладиумот. Меѓутоа, поради екстремно позитивниот потенцијал на таложење на златото, тие не се таложат врз катодата.

Компактниот талог од среброхлорид што ја пасивира анодата се отстранува со наизменична струја суперпонирана врз истонасочната. Притоа, потенцијалот на анодата континуирано осцилира. Во моментите на максимално позитивен потенцијал на анодата се развива кислород чии меурчиња механички ги откинуваат честиците од среброхлорид.

Келиите за електрофинирање злато се мали и се загреваат со вода или со песочна бања.

Катодите се тенки листови од електролитско злато.

Електролизата се врши со густина на струјата од $120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, при температура од $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Електролитот се заменува кога вкупната концентрација на платината и паладиумот во него ќе достигне $75 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Од растворот богат со Pt и Pd се таложат соединенијата $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$. Со натамошна редукција, од нив се добиваат платина и паладиум во вид на сунѓер.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Т. Димитров, *Придонес кон зајознавање на морфологијата на Ag-дејозии добиени во услови на електрофинирање*, докторска теза, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Технолошко-металуршки факултет, Скопје, 1997.

- [2] О. Поповски, *Морфологија на сребрени дејозии добиени при нестационарни струјни режими*, магистерски труд, Технолошко-металуршки факултет, Скопје, 2002.
- [3] С. Хаџи Јорданов, *Елекџрометалургија и металургија на рејкиите метали*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.
- [4] F. Hine, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Press, 1985.
- [5] V. A. Ettl and B. V. Tilak, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Eds. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, Volume 2: Electrochemical Processing, Plenum Press, 1981.
- [6] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko Inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [7] C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw–Hill Book Company, Inc, 1960.
- [8] Ю. В. Баймаков и А. И. Журин, *Электролиз в гидрометалургии*, Металургиздат, Москва 1963.
- [9] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабышев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский и А. А. Галънбек, *Прикладная электрохимия*, Изд. „Химия“, Ленинградское отделение, 1967.

11. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ ЦИНК

И покрај тоа што цинкот има прилично негативен електроден потенцијал ($E^0_{[Zn^{2+}/Zn]} = -0,763 \text{ V}$), тој сепак може да се добие со електролиза од водни раствори. Тоа е овозможено со фактот што водородот бавно се издвојува врз цинкот*.

Четири петтини од цинкот се добиваат по пат на електролиза. Електролизата има повеќе предности над пирометалуршкото добивање, како на пример:

- се добива високочист цинк, со 99,99% Zn и повеќе,
- се троши помалку енергија по единица производ,
- помали се загубите на цинкот,
- повисоко е извлекувањето на металите што го следат цинкот, пред сè кадмиумот,
- помало е загадувањето на околината, затоа што при дестилирање на цинкот значителни количества на цинк, кадмиум и олово минуваат во атмосферата.

* Пренапонот на издвојување водород врз цинк е толку поголем од оној на цинкот, што веќе при релативно мали густини на струите потенцијалот на таложење на цинкот станува попозитивен од потенцијалот на издвојување водород. Со тоа цинкот може да се исталожи пред водородот.

Електродобивањето цинк зазема високо место и во севкупното производство на металите по пат на електролиза, веднаш зад алуминиумот и бакарот.

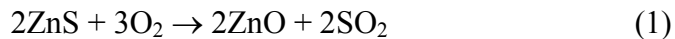
Главна суровина за добивање на цинкот се сулфидните руди, иако може да се користат и силикатни или карбонатни руди.

Технолошката шема на електродобивањето цинк ги содржи сите фази карактеристични за ваквите постапки за добивање на металите (погл. 8) и се состои од:

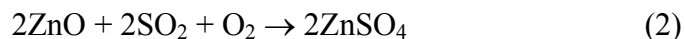
- 1) оксидациско пржење на цинковите руди/концентрати,
- 2) лужење на прженецот и пречистување на лужината,
- 3) електролиза со нерастворливи аноди.

11.1 ПРЖЕЊЕ НА КОНЦЕНТРАТОТ

Основна цел на пржењето сулфидни цинкови концентрати е преведување на нерастворливиот ZnS во растворлив облик – ZnO и ZnSO₄. Притоа се одвива следнава реакција:



Мал дел од добиениот ZnO (2 ÷ 3%) натаму реагира и дава ZnSO₄, според реакцијата:

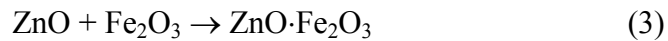


Создаденото количество ZnSO₄ е доволно за да се надополнат загубите на сулфурна киселина во циклусот на електролизата. Имено, прженецот ZnO се лужи со сулфурна киселина и дава цинксулфат. При електролизата, од цинксулфатот повторно се добива сулфурна киселина и таа се враќа за лужење на прженецот. Загубите во кружењето на H₂SO₄ се 2 ÷ 3% по циклус, и целосно се компензираат со киселината добиена од ZnSO₄ настанат директно при пржењето. Поголемо количество ZnSO₄ не

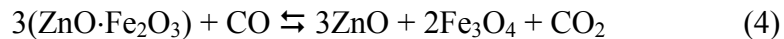
е пожелно, бидејќи би се зголемувала содржината на сулфурна киселина, што би го нарушило одвивањето на електролизата.

Пржењето обично се изведува во реактори со флуидизирани слој, на температури од $900 \div 950$ °C.

Освен цинкот, при пржењето и другите метални сулфиди од концентратот преминуваат во оксиди. Најзначајно е оксидирањето на железото, чиј оксид се врзува со оксидот на цинкот, според реакцијата:



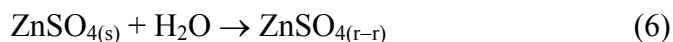
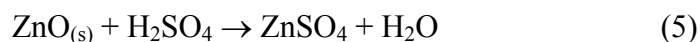
Добиениот цинкферит не се раствора во разблажена сулфурна киселина (со која нормално се лужи ZnO), поради што се губи цинкот врзан во него. При зголемена содржина на железо во концентратот, прженецот треба да се лужи и со концентрирана киселина, што ја поскапува и усложнува технолошката шема. Затоа, во вакви случаи се применува дополнително пржење на 700 °C, во редукциона атмосфера, со 6% CO, при што цинкферитот се разложува според реакцијата:



На ваков начин може да се разложи околу 80% од феритниот цинк.

11.2 ЛУЖЕЊЕ НА ПРЖЕНЕЦОТ И ПРЕЧИСТУВАЊЕ НА ЛУЖИНАТА

При лужење на прженецот со сулфурна киселина се раствораат цинковиот оксид и сулфат. Лужењето се врши со повратен електролит кој содржи над $150 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ H₂SO₄, според реакциите:



Освен цинкот, се раствораат и други оксиди од прженецот. Единствено Pb, Ag и SiO₂ не се раствораат и при филтрирање остануваат во талогот.

Растворените примеси ја попречуваат електролизата и затоа мора да се отстранат до прифатливи концентрации. Отстранувањето се врши во две фази и тоа со (1) **неутрализирање** на лужината и таложее на оксиди/хидроксида на примесите и (2) со **цементирање** на металните јони поблагородни од цинкот. Во табелата 11-1 се наведени примесите од двете фази.

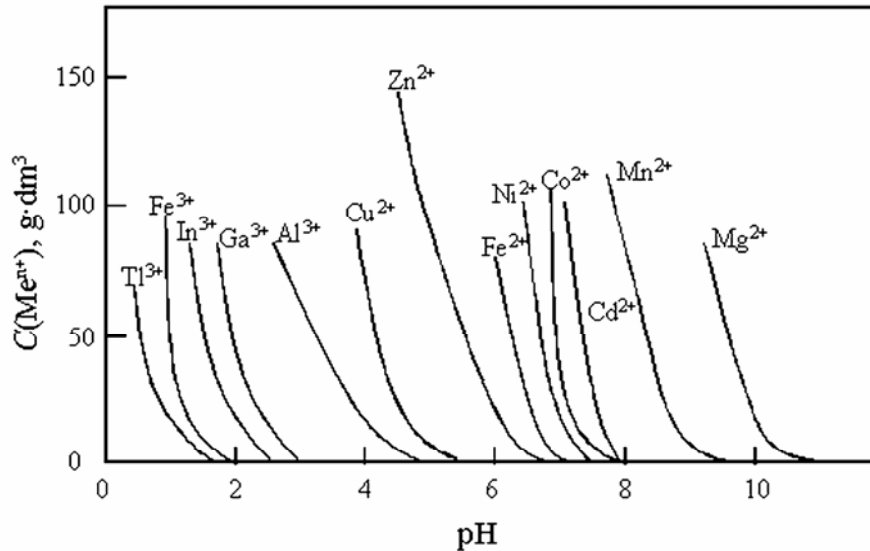
Табела 11-1

Поделба на примесиите во електролизата според начинот на оксидирање

I група (нерастворливи хидроксида)	II група (цементирање)
Fe	Cu
Si	Cd
Al	Ni
As	Co
Sb	/
Bi	/
Ga	/
In	/
Ge	/
Sn	/

Елементите од првата група се отстрануваат со **неутрализирање на лужината**. Имено, при неутрализирањето се постигнува рН-вредност на која металните јони хидролизираат и

градат нерастворливи хидроксида. На дијаграмот 11-1 се прикажани рН-вредностите при кои се таложат хидроксида на металите – примеси.



Слика 11-1. рН-вредности над кои јоните на металите-примеси преминуваат во хидроксида

Со додавање пржењец во киселата лужина, при достигнување рН од $1,7 \div 3$, се таложат хидроксида на талиумот, железото, индиумот и галиумот. При рН = 4 се таложат хидроксид на алуминиумот и дел од бакарот. Бакарот целосно се таложува при повисоки рН-вредности кога почнува да хидролизира и цинкот. Затоа остатокот бакар се отстранува со цементирање, во наредната фаза.

И јоните на двовалентното железо, најзастапената примеса во лужината, се отстрануваат со неутрализирање. Но, бидејќи железото(II) се таложува при рН вредности кога се таложат и цинкот, тоа најнапред се преведува во железо(III), кое се таложува при пониски рН-вредности. Оксидирањето се врши со помош на MnO_2 :



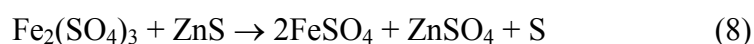
Мангандиоксидот за оваа оксидација се создава како талог околу анодата при електролизата на цинкот. Тој делумно ги оксидира и Co^{2+} и Ni^{2+} -јоните до тривалентни (се таложат како хидроксида $\text{Co}(\text{OH})_3$ и NiOOH). Mn^{2+} -јоните настанати во реакцијата (7) остануваат во растворот и при електролизата повторно се таложат како MnO_2 .

Во поново време, се користат **алтернативни постапки за исталожување на железото**, и тоа во вид на соединенија *јарозии* ($\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$) или *геџии* (FeOOH) [1, 2].

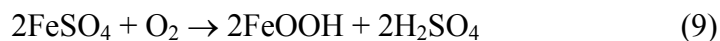
Во првиот случај, железото се таложува како калиум, натриум или амониум јарозит, сите во кристален облик. Најпрвин со MnO_2 се оксидираат железо(II)-јоните до железо(III), а потоа со натриум или амониум хидроксид железото се таложува како натриум, односно како амониум јарозит.

Предност на оваа постапка во однос на класичната е извлекување на $90 \div 95\%$ од железото. Преостанатиот дел лесно се таложува како хидроксид. Исто така, се намалуваат загубите на цинкот во вид на цинкферит или соединенија со оловото или со среброто. Извлекувањето на цинкот изнесува 99% , за разлика од класичната постапка каде што тоа изнесува 96% .

Втор начин на таложување на железото е во вид на гетит, кој исто така има кристална структура. Прженецот се третира со загреан кисел раствор во кој се раствора и цинковиот ферит. Железо(III)-јоните се редуцираат со помош на ZnS :



Ослободениот сулфур се враќа во погонот за пржење. Натаму, железо(II)-јоните се оксидираат со додавање воздух или чист кислород во растворот:



Најголем дел железото се таложува како α -FeOOH, а мал дел како β , γ -FeOOH или Fe₂O₃. „Гетитната“ постапка е погодна за преработка на пржењец со зголемена содржина на цинк ферит (околу 42 ÷ 43% Fe), додека „јарозитната“ е погодна за суровини со поширок интервал на концентрации (29 ÷ 43% Fe). Јарозитната постапка е многу поедноставна за изведба и за контрола. Извлекувањето на цинкот е, исто така, 99%.

Заедно со железото се таложат и As, Sb, Bi и Ge. Колоидот Fe(OH)₃ ги апсорбира, па дури и гради нерастворливи соединенија со овие јони.

Во наредната етапа, со **цементација**, се отстрануваат примесите од втората група: Cu, Co, Ni и Cd, како и заостанатите количества на As, Sb, Ge и Tl. Со додавање контролирано количество цинков прав се таложат само јоните со понегативен потенцијал. Во повеќето постројки [2], први се таложат кобалтот и бакарот (на 90 °C и pH = 4). Заедно со нив се таложат и германиумот, никелот, арсенот и антимонот. За целосно отстранување на кобалтот се додаваат специјални средства, како на пример, α -нитрозо- β -нафтол или калиум-бутил-ксантогенат, додека за никелот се додава калиум-антимонил-тартарат. По отстранувањето на исцементираните метали, во лужината повторно се додава цинков прав, и на 70 ÷ 80 °C и pH = 3 се цементираат кадмиумот и талиумот.

Во табелата 11-2 е наведена содржината на нечистотиите во лужината по двете етапи на пречистување.

Од **анјоните** најштетни се хлоридите и флуоридите. Тие ја депасивираат алуминиумската катода (го раствораат слојот од алуминиум оксид), па исталожениот цинк се слепува со подлогата и тешко се лупи. При доволно висока концентрација на анодата може да се издвојува хлор, со што се нарушува режимот на електролизата. Концентрацијата на хлориди во електролитот не треба да надмине 0,4 g·dm⁻³. Тие се отстрануваат со додавање сребрен сулфат или цементен бакар, при што се таложува сребрен хлорид, AgCl, односно бакар(I)хлорид, CuCl.

Табела 11-2

Содржина на нечистиоци во лужината, $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, според фазиие на пречистиување

Елемент	По таложењето хидроксида на $\text{pH } 4,5 \div 5,2$	По цементација со Zn прав $\text{pH } 4,5 \div 5,5$
Кадмиум	10 ÷ 500	0,1 ÷ 0,5
Бакар	10 ÷ 600	0,02 ÷ 0,5
Железо	1 ÷ 10	1 ÷ 10
Кобалт	2 ÷ 20	0,4 ÷ 1,0
Никел	1 ÷ 10	0,05 ÷ 0,1
Арсен	0,1 ÷ 0,5	0,1 ÷ 0,2
Антимон	2 ÷ 100	0,04 ÷ 0,2
Германиум	10 ÷ 100	0,001 ÷ 0,01

Флуоридните јони се отстрануваат како CaF_2 – со неутрализација со варно млеко, или како алуминиумфлуоридни комплекси – со додавање алуминиум сулфат. Концентрацијата на флуоридните јони се одржува под $0,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [2].

11.3 ЕЛЕКТРОЛИЗА

Веќе беше кажано дека цинкот може да се добие со електролиза на водни раствори поради високиот пренапон на издвојување на водородот* врз цинкот.

* Според Нернстовата равенка, дури и во силно алкални раствори, потенцијалот на таложење на цинкот би бил попозитивен од оној на водородот, па на катодата би се таложел цинк. Меѓутоа, во алкални раствори цинкот се наоѓа во вид на цинкатионен јон (ZnO_2^{2-}), чија концентрација е мала. Поради тоа, алкалните електролити не се погодни за изведување електролиза во индустриски размери.

При поголеми густини на струјата, пренапонот на издвојување на водородот уште повеќе се зголемува, поради што расте искористувањето на струјата за таложее на цинкот. Ист ефект се постигнува и со намалување на температурата.

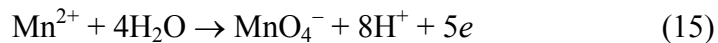
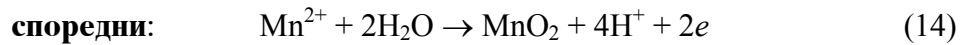
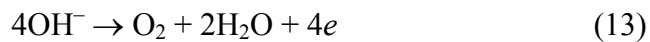
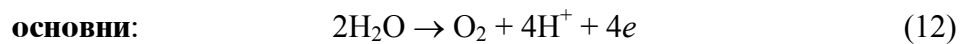
Сепак, опасноста од издвојување на водородот условува електролизата да се врши со многу чисти електролити.

11.3.1. РЕАКЦИИ НА ЕЛЕКТРОДИТЕ

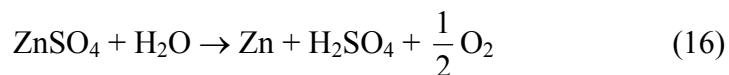
При елекѝродобивањето цинк од сулфатен електролит, на **катодата** се одвиваат реакциите:



Анодата е нерастворлива, па се одвиваат реакциите:



Сумарната реакција при електролизата е:



Анодните реакции се проследени со создавање H^+ -јони, односно со зголемување на киселоста на електролитот. Поради тоа, отпадниот електролит е богат со киселина и се користи за лужење на прженецот. Добиениот MnO_2 се таложии во вид на мил и се користи за оксидирање на железо(II)-јоните во процесот на прочистување на електролитот (погл. 11.2)

MnO_4^- -јонот е непожелен, бидејќи може да се редуцира на катодата до Mn^{2+} , со што се намалува искористувањето на струјата за талочење на цинкот.

11.3.2. СОРАЗВИВАЊЕ ВОДОРОД

Поради можноста при електродобивањето цинк да се издвојува и водород на катодата, потребно е да се создадат услови, издвојувањето да биде минимално. Максимално искористување на струјата за талочење на цинкот се остварува со:

- висока концентрација на цинковите јони во растворот,
- висока вредност на густината на струјата,
- оптимална температура за одвивање на електролизата,
- добивање рамен цинков депозит и
- употреба на што почисти раствори.

Со зголемување на **концентрацијата на цинковите јони** во електролитот се позитивира потенцијалот на талочење на цинкот, а истовремено се зголемува и густината на струјата на размена. Ова условува помал пренапон на талочење на цинкот и поголем пренапон на издвојување на водородот. Повишувањето на концентрацијата на цинковите јони се постигнува со употреба на концентрирани раствори и со мешање со кое се обезбедува континуиран дотур на цинкови јони до катодата.

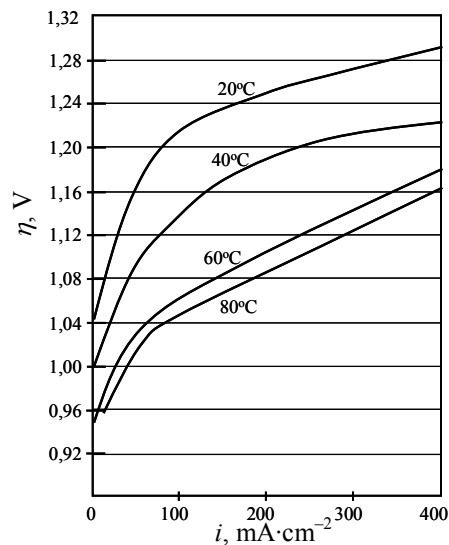
Со пораст на **густината на струјата** врз катодата се забрзуваат и талочењето на цинкот и издвојувањето на водородот. Меѓутоа, талочењето на цинкот се забрзува многу повеќе отколку издвојувањето на водородот. Крајниот ефект е зголемено искористување на струјата за талочење на цинкот. Во табелата 11-3 се наведени податоци за намалување на издвојувањето на водород врз катодата со зголемување на густината на струјата. До $i = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, теоријата и експериментот се совпаѓаат, додека над оваа вредност доаѓа до несовпаѓање, поради намалената концентрација на цинковите јони во близина на катодата.

Табела 11-3

Принос на водородот врз катодата
при некои густини на струјата

Густина на струјата i ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Застапеност на водородот во катодниот продукт (%)	
	теориски пресметан	експериментално определен
12,5	6,5	6,4
25	4,8	5,0
50	4,3	4,6
75	3,8	5,7
100	2,5	6,2

Повишувањето на **температурата** има двојно влијание. Од една страна, се забрзува дифузијата на цинкови јони, поради што се интензивира таложето на цинкот. Од друга страна, се намалува пренапонот на издвојување водород и тој повеќе се развива. Вкупниот ефект на повишувањето на температурата е непожелен, што може да се види од дијаграмот на сл. 11-2. Така, оптималната температура на електролизата треба да се одржува во границите од $35 \div 40$ °C.



Слика 11-2. Зависност на пренапонот на издвојување водород врз цинкова катода од густината на струјата при температури од 20, 40, 60 и 80 °C

Физичката состојба на исталожениот цинк, исто така, има влијание врз пренапонот на издвојување на водородот. На рамна површина пренапонот е повисок отколку на рапава. Поради тоа, во растворот се додаваат адитиви – **површински активни материји** (желатин, туткал, ксантогенат и сл.) кои овозможуваат добивање рамен ситнозрнест депозит.

Употребата на **чисти електролити** е многу битен фактор за успешна изведба на електролизата. Особено се штетни примесите врз кои пренапонот на издвојување на водородот е многу помал од оној врз цинкот (погл. 11.3.3). Така, и при многу мали количества, ваквите примеси исталожени врз катодата предизвикуваат интензивно издвојување на водородот. Ова ја потенцира важноста на подготовката на електродобивањето цинк – пречистување на електролитот од примесите.

11.3.3. ВЛИЈАНИЕ НА НЕЧИСТОТИИТЕ ВО ЕЛЕКТРОЛИТОТ

Од аспект на нивното влијание врз електродобивањето на цинкот, нечистотиите може да се поделат на 5 групи.

Во **првата група** спаѓаат катјоните на оние метали чиј потенцијал на таложење е понегативен од оној на цинкот. Тоа се *најтриум, калиум, магнезиум, алуминиум и манган*. Тие не се таложат на катодата и практично не влијаат врз електролизата на цинкот. Манганот дури е и пожелен до концентрација од околу $2,5 \div 20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, поради создавањето MnO_2 (реакција 18 и 19, погл 11.3.1), кој се користи за оксидација на Fe^{2+} -јоните.

Втората група ги содржи катјоните на металите што имаат попозитивен потенцијал на таложење од цинкот, а пренапонот за издвојување водород врз нив е висок. Такви примеси се *оловојо, кадмиумој и калајој*. Тие може да го онечистат катодниот цинк до извесна мерка, но не го стимулираат издвојувањето на водородот и искористувањето на струјата во однос на цинкот не се намалува.

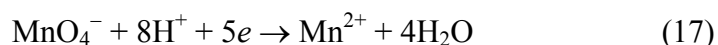
Во **третата група** спаѓаат катјоните на металите кои се попозитивни од цинкот, но имаат и низок пренапон на издвојување на водородот. Ваквите примеси се доста штетни, бидејќи на местата каде што се исталожени интензивно се издвојува водород врз катодата и значително се намалува искористувањето на струјата. Тие не го онечистуваат катодниот метал, бидејќи по таложењето се раствораат, но го намалуваат искористувањето на струјата во однос на цинкот. Во оваа група спаѓаат *кобалтоиџ, никелоиџ, железоиџ и бакароиџ*.

Четвртата група ги содржи *германиумоиџ, антимоноиџ и арсеноиџ*. Тие се попозитивни од цинкот и имаат силно влијание врз искористувањето на струјата и врз квалитетот на катодниот депозит. Така, во присуство на As и Sb, катодниот цинк е сунѓерест, нерамен и темен. Истовремено, искористувањето на струјата значително се намалува. Германиумот уште повеќе го намалува искористувањето на струјата. Штетното влијание на антимонот се забележува веќе при концентрација од $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, додека на германиумот при $0,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Анјонските примеси, како Cl^- , F^- , NO_3^- и MnO_4^- се во **петтата група**. Хлоридниот и флуоридниот анјон имаат сличен ефект, но не влијаат врз искористувањето на струјата. Тие ја интензивираат корозијата на анодите и предизвикуваат разрушување на оксидниот филм од алуминиумската катода, поради што цинковиот депозит се слепува и многу тешко се одвојува од неа.

NO_3^- -јоните ја зголемуваат корозијата на анодите.

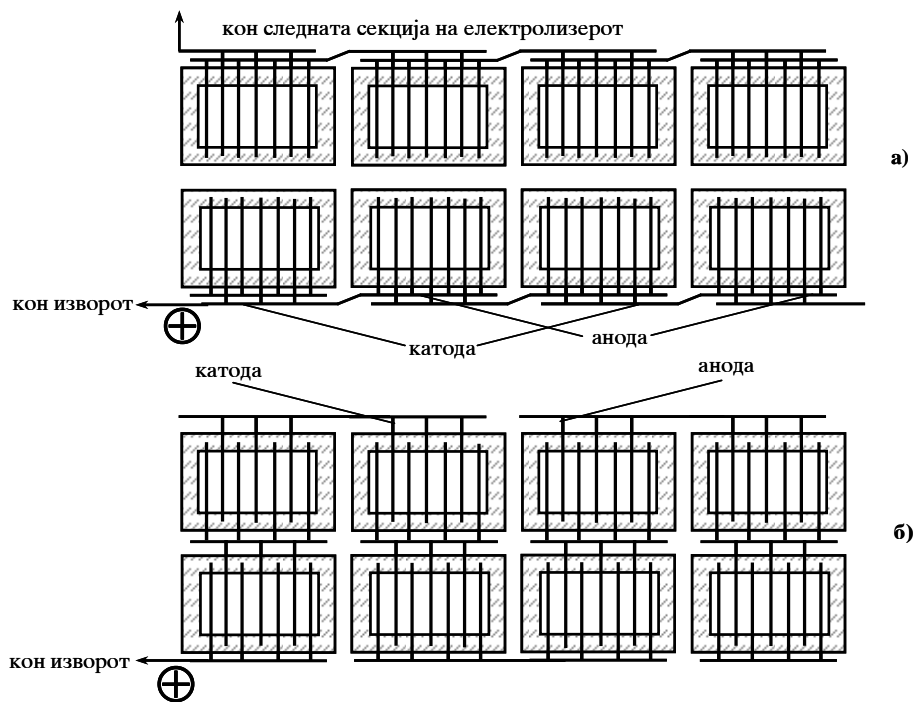
MnO_4^- може да се редуцира врз катодата според реакцијата:



Добиениот Mn^{2+} јон реагира на анодата според реакциите (14) и (15), со што перманганатниот анјон се регенерира и создава кружен процес кој го намалува искористувањето на струјата. Поради тоа, концентрацијата на MnO_4^- треба да се одржува во дозволените граници.

11.3.4. ИНДУСТРИСКА ИЗВЕДБА НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА

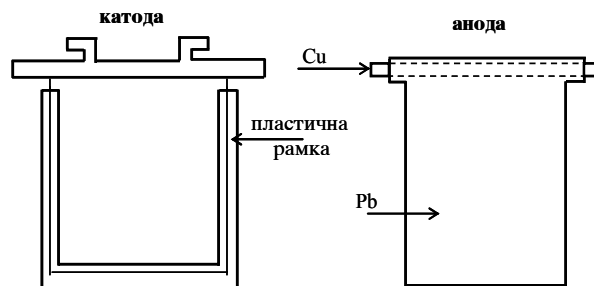
Ќелиите за електролиза на цинкот се изработени од дрво или од армиран бетон и се обложени со олово. Во поново време се користат PVC облоги зајакнати со челична мрежа. Покрај електродите и контактните шини, тие имаат и ладилник за одржување константна температура. Бројот на електродите во ќелијата се разликува и изнесува од 20 до 48. Ќелиите меѓусебно се поврзани каскадно, во 2 паралелни реда (сл. 11-3). Бројот на ќелиите во секоја каскада изнесува $3 \div 15$.



Слика. 11-3. Шематски приказ на електрично поврзување на ќелиите за електродобивање цинк; а) повеќекратен и б) Анаконда-систем

Катодите (сл. 11-4) се изработени од алуминиумски лим со висока чистота. Дебелината е околу $3 \div 5$ mm, додека должината и ширината изнесуваат 1 m и $0,6 \div 0,7$ m, соодветно. Во поново време се користат т.н. „дамбо“ катоди, со таложна површина од $3,2$ m². Доводот за струја е изведен со помош на бакарна прачка превлечена со алуминиум или пак со залевање на бакарниот контакт во алуминиумскиот носач на катодата. Со цел да се спречи зараснување на цинкот околу рабовите на катодата, на неа се навлекува пластична рамка. Векот на траење на катодите изнесува $3 \div 5$ години, зависно од дебелината, експлоатираниоста и одржувањето.

Анодите се изработени од олово легирано со 1% сребро. Среброт значително ги подобрува корозивната отпорност и механичката стабилност на анодите. Исто така, се намалува можноста за загадување на катодниот депозит со олово. Димензиите на анодите се нешто помали од оние на катодите, а дебелината им изнесува $5 \div 10$ mm. Бакарната прачка за довод на струја е залеана во горниот крај на анодата (сл. 11-4). Дел од оловото што се раствора, создава кора од PbO₂, прилепена за анодата. Затоа, одвреме навреме, оваа кора, како и милта од MnO₂ што се собира околу анодата, треба да се отстранува. Векот на употреба на анодите е $1 \div 3$ години. Бројот на анодите е за 1 поголем од бројот на катодите, спротивно на ќелиите за електроафинирање метали. Растојанието меѓу анодите и катодите изнесува $1,5 \div 5$ mm.



Слика 11-4. Изглед на катодата и на анодата во ќелиите за елекѝродобивање цинк

Електролитот за електродобивање цинк е воден раствор на ZnSO_4 ($110 \div 180 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), со додаток на H_2SO_4 ($150 \div 200 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Дозволените концентрации на примесите се наведени во табелата 11-2 во погл. 11.2. Дозволена е нешто повисока концентрација на Mn^{2+} -јоните ($2,5 \div 20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), поради потребата за создавање MnO_2 . Во електролитот се додаваат и површински активни материи (најчесто туткал), за добивање рамен ситнозрнест депозит, врз кој водородот потешко се издвојува.

Поради високиот напон на ќелијата (околу 3,5 V), во текот на електролизата електролитот се загрева. Според дијаграмот на сл. 11-2 (погл. 11.3.2), при повишени температури, пренапонот на издвојување на водородот е помал. Затоа електролитот треба да се лади и да се одржува **константна температура** од $35 \div 40 \text{ }^\circ\text{C}$. За таа цел, на челните страни на ќелијата се вградуваат ладилници, најчесто изработени од оловни цевки.

Ќелијата и цевководите треба да бидат добро изолирани од земјата. Ова се постигнува со употреба на порцелански или стаклени носачи, а во цевководите се уфрлаат делови од гума или од стакло.

При пуштање на ќелиите во работа, најпрвин се редат електродите. Потоа ќелиите се полнат со смеса од свеж електролит (богат со цинк) и отпаден електролит (богат со киселина, а со мала содржина на цинк). Брзината на течење на електролитот низ ќелијата треба да е таква за да се одржува потребната концентрација на цинкот и на киселината.

Густината на струјата, зависно од постројката, е $30 \div 80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Времетраењето на таложењето на цинкот врз катодата е $24 \div 48$ часа, зависно од чистотата на електролитот. За да не се прекинува електролизата, катодите не се вадат сите одеднаш туку наизменично, по една третина од вкупниот број. За време на лупењето на извадените катоди, електролизата во другите се одвива со повишена густина на струја.

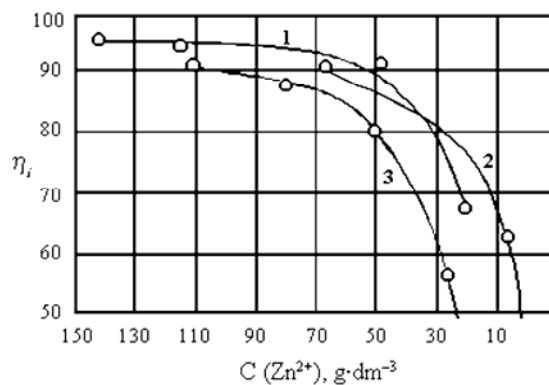
Повремено се чистат и анодите од нафатената кора од PbO_2 , како и прианодниот простор од милта од MnO_2 .

11.3.5. ИСКОРИСТУВАЊЕ НА СТРУЈАТА

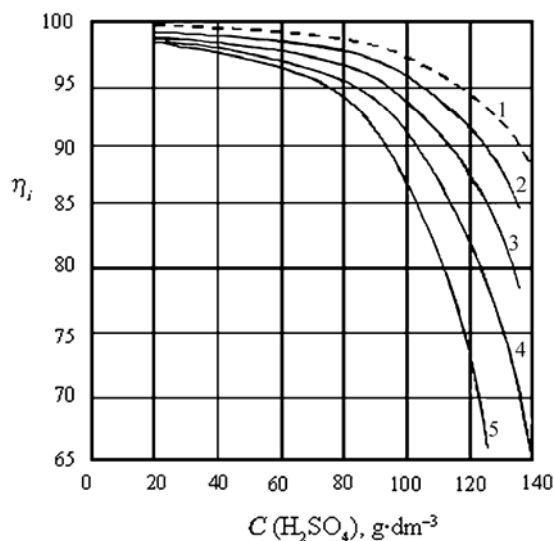
Просечното искористување на струјата, η_i , при електро-добивање на цинкот, изнесува $90 \div 94\%$ [1, 3]. Тоа зависи од повеќе фактори, од кои најважни се следниве:

- концентрацијата на Zn^{2+} -јоните,
- киселоста на електролитот,
- густината на струјата,
- температурата на електролитот,
- чистота на електролитот и
- присуството на површински активни материи.

На дијаграмот на слика 11-5 е прикажана зависноста на искористувањето на струјата од **концентрацијата на Zn^{2+} -јоните** при различни концентрации на сулфурната киселина. Со опаѓањето на концентрацијата на цинковите јони опаѓа и η_i . Опаѓањето е многу изразено при концентрации на цинковите јони под $50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Исто така, со порастот на **киселоста на електролитот**, опаѓа и η_i . Истата законитост се забележува и на дијаграмот, слика 11-6, каде што е прикажана зависноста на искористувањето на струјата од концентрацијата на H_2SO_4 при различни густини на струите.



Слика 11-5. Зависност на искористувањето на струјата од концентрацијата на Zn^{2+} -јоните во 1) 0,5 M, 2) 1 M и 3) 1,5 M сулфурна киселина



Слика 11-6. Зависност на искористувањето на струјата од концентрацијата на сулфурна киселина при густина на струјата од 1) $108 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 2) $54 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 3) $37,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 4) $27 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и 5) $10,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

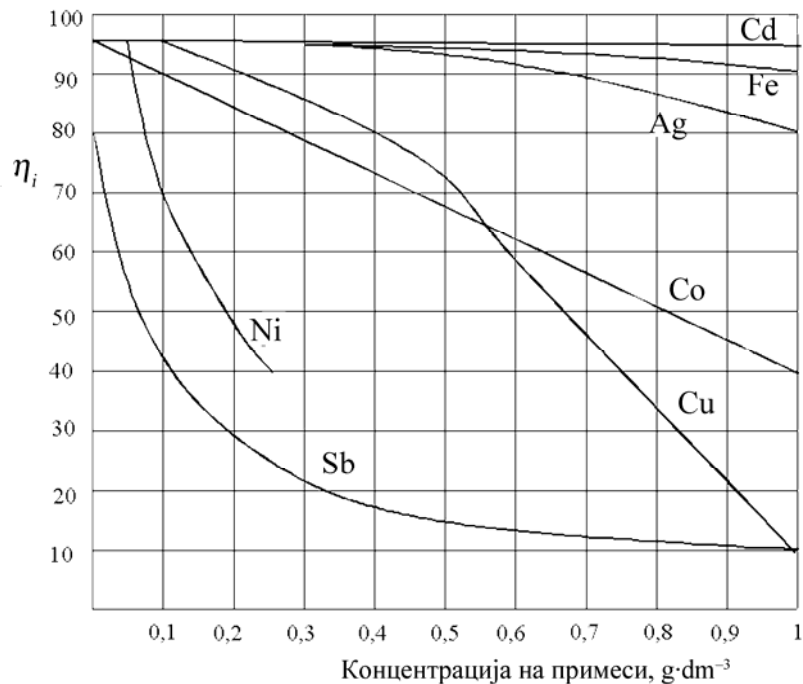
Од дијаграмот на сл. 11-6 може да се заклучи дека со порастот на **густината на струјата**, η_i се зголемува. Тоа се должи на фактот што, со порастот на густината на струјата расте пренапонот на издвојување на водородот, а со тоа се зголемува искористувањето на струјата за цинкот.

Како што беше нагласено во погл. 11.3.2, со зголемување на **температурата** се интензивира издвојувањето на водородот, така што највисоко искористување на струјата се постигнува при температури од околу $35 \div 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Примесите, според влијанието врз електролизата, се поделени во 5 групи (погл. 11.3.3). Искористувањето на струјата најизразено го намалуваат елементите од третата (Fe, Ni, Co и Cu) и четвртата група (Ge, Sb, As), како и MnO_4^- .

На дијаграмот на сликата 11-7 е прикажана зависноста на искористувањето на струјата од содржината на примесите од третата група. Најмало влијание има железото. Влијанието на

кобалтот и бакарот е значително и при концентрација од околу $0,55 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Најштетен елемент од третата група е никелот.



Слика 11-7. Влијание на примесите врз искористувањето на струјата на 20 °C во електролит со $80 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Zn}^{2+}$ и $100 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и со густина на струјата од $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Елементите од четвртата група уште повеќе го отежнуваат елекџродобивањето цинк. Ова е илустрирано во табелата 11-4. Така, при содржина на германиум од само $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, електролизата е тотално оневозможена – искористувањето на струјата е 0.

Влијанието на површински активните материи, како туткалот, желатинот и сл., беше разгледано во поглавјето 11.3.2. Во мали концентрации тие го зголемуваат искористувањето на струјата, но при поголеми концентрации ефектот е спротивен.

Табела 11-4

*Зависносии на искористиувањето на струјата
од содржината на As, Sb и Ge*

Примеси	Содржина на нечистотиите, mg·dm ⁻³							
	0	0,05	0,1	0,2	0,6	1	4	10
Искористување на струјата, %								
Арсен	–	–	–	–	–	85,7	–	87,5
Антимон	97,0	96,0	92,6	88,6	77,8	62,5	40,0	0
Германиум	92,4	90,0	84,3	77,0	70,9	43,9	0	0

11.3.6. ПОТРОШУВАЧКА НА МАТЕРИЈАЛИ И ЕНЕРГИЈА

Потрошувачката на концентрат при електродобивањето цинк зависи од тоа колку цинк тој содржи. Типично, за производство на 1 t цинк се трошат 2,5 t руден концентрат, 4 kg MnO₂, 16 kg цинков прав и 62 kg сулфурна киселина.

Специфичната потрошувачка на енергија, при густини на струјата од 57 mA·cm⁻², изнесува 3,3 kWh·kg⁻¹ Zn, што е околу 10 пати повеќе отколку при електрорафинирањето бакар. Ова се должи на високиот напон на ќелијата. Во табелата 11-5 се наведени податоци за уделот на одделните видови пренапон во вкупниот напон на ќелијата за електродобивање цинк.

Табела 11-5

Компоненти на напонот во ќелијата за електродобивање цинк

Вид на пренапонот	Вредност, V	Удел, %
Напон на разложување	2,00	57
Пренапон на анодата	0,60	17
Пренапон на катодата	0,15	5
Омски пад на напонот	0,50	14
Пад на напонот низ контакти, шини и електроди	0,25	7
Вкупно:	3,50	100

Најголем удел во напонот на ќелијата за електродобивање има теорискиот напон на разложување на $ZnSO_4$, кој изнесува 2 V. Значителна вредност имаат и анодниот пренапон и омскиот пад на напонот низ електролитот. Вкупната поларизација ($\Delta U = 3,5 - 2,0 = 1,5$ V) при електродобивањето цинк е 5 пати поголема од онаа при електрорафинарањето бакар (околу 0,3 V), додека вкупниот напон на ќелијата е поголем за повеќе од 10 пати (3,5 V кај Zn, наспроти 0,3 V кај Cu).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] V. A. Ettl and B. V. Tilak, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Eds. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, *Volume 2: Electrochemical Processing*, Plenum Press, 1981.
- [2] S. W. K. Morgan, *Zinc and Its Alloys and Compounds*, Ellis Horwood Ltd. Publishers – Chichester, 1985.
- [3] С. Хаѓи Јорданов, *Елекѓрометалурѓија и металурѓија на реѓкиѓе метални*, Универзитет „Св. Кирил и Методиѓ“, Скопје, 1974.
- [4] Ю. В. Баймаков и А. И. Жулин, *Электролиз в гидрoметалургии*, Металургиздат, Москва 1963.
- [5] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [6] F. Hine, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Press, 1985.
- [7] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабышев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский и А. А. Галънбек, *Прикладная элекѓрохимия*, Изд. „Химия“, Ленинградское отделение, 1967.
- [8] R. M. Morison et al., *Hydrometallurgy*, **29**, 413–430 (1992).
- [9] C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960.
- [10] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.

12. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ КАДМИУМ

Кадмиумот е метал што нема сопствена руда, туку е придружник на другите метали. Најчесто тој е присутен во минералите на цинкот, па и се добива од нуспроизводи на производството на овој метал.

Така, кадмиумот се концентрира во фината прашина што се собира со филтрирање на гасовите од производството на цинк, олово или бакар. Исто така, цементна погача со висока содржина на кадмиум се добива при отстранување на поблагородните примеси од лужината за електродобивање цинк (погл. 11). Ова е најмасовна суровина за негово добивање.

Хидрометалуршката постапка за добивање кадмиум од цементната погача се одвива во две етапи, и тоа:

- добивање чист раствор на кадмиум сулфат и
- електролиза на пречистената лужина.

12.1. ОБРАБОТКА НА СУРОВИНИТЕ

Талогот добиен при цементација на цинковата лужина содржи $10 \div 12\%$ Cd, $30 \div 35\%$ Zn, $6 \div 8\%$ Cu, $0,7 \div 1\%$ Fe, $0,05 \div 0,1\%$ Ni, $0,01 \div 0,015\%$ Co и $0,01 \div 0,02\%$ As. Тој се третира во неколку операции, и тоа:

- оксидирање и мелење на цементната погача,
- лужење и филтрирање на лужината,

- цементирање кадмиум и
- лужење на цементниот кадмиум и пречистување на лужината.

Цементната погача, уште влажна, се изложува на воздух во тек на два дена. Притоа настанува **оксидирање**, и тоа пред сè на понеблагородните метали Zn и Cd, додека зрнцата на поблагородниот Cu се оксидираат незначително. Потоа оксидираната погача се ситни и се меле.

Следи **лужење** со разблажена сулфурна киселина (отпаден електролит од електродобивањето цинк), со кое се раствораат создадените оксиди на **цинкот, кадмиумот и бакарот**. Лужината се разделува од неизлужениот остаток.

Со контролирано додавање цинк во прав, од лужината се цементира и се таложи бакарот (како и примесите од никел, кобалт и антимоњ). Со декантирање се издвојува бакарниот талог и се носи во рафинерии за бакар. Во растворот остануваат цинкот и кадмиумот.

Повторно се додава контролирано количество цинков прав, така што се **таложат само кадмиумот**, а во талогот останува неизреагиран вишок цинков прав. По филтрирањето, растворот, богат со цинк, се враќа во погонот за електродобивање цинк. Кадмиумот од цементната погача повторно се оксидира и потоа се ситни и се меле.

Кадмиумоксидот се **лужи** со сулфурна киселина генерирана при електродобивањето кадмиум. При ова лужење со повратен електролит, концентрацијата на сулфурна киселина опаѓа до $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Излужените нечистотии поблагородни од кадмиумот, пред сè бакарот, се цементираат со додавање кадмиум во прав. Со тоа се спречува нивното таложење врз катодата и валкањето на добиениот кадмиум.

Пречистениот електролит се меша со дел повратен електролит (сиромашен со кадмиум, а богат со сулфурна киселина), така што конечно се добива електролит што содржи $150 \div$

$200 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Cd}$, $30 \div 70 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Zn}$, $50 \div 120 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и незначително малку примеси.

12.2 ЕЛЕКТРОЛИЗА

При електродобивањето кадмиум од кисел раствор на кадмиумсулфат се одвиваат реакциите:

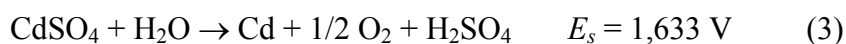
на катодата:



на анодата:



вкупна реакција:



Рамнотежниот потенцијал на кадмиумот е понегативен од оној на водородната реакција. Ова значи дека водородот треба да се издвојува на катодата пред кадмиумот или истовремено со него. Издвојувањето водород го намалува искористувањето на струјата и предизвикува други проблеми во погонот. За среќа, пренапонот на издвојување водород врз катода од кадмиум е голем (над 1 V), така што кадмиумот може да се таложи од кисели раствори со високо искористување на струјата.

Искористувањето на струјата е повисоко ако се одржува рамна површина на катодата. Пренапонот на издвојување водород опаѓа врз нерамни површини и затоа во растворот се додаваат површински активни материи (желатин и др.). Исто така, и

работата со поголеми густини на струја придонесува за повисок степен на искористување на струјата.

Келиите за електродобивање кадмиум може да бидат исти како кај цинкот, т.е. со рамни стационарни катоди, но се користат и келии со ротирачки катоди.

И кај двата типа келии, **катодите** се изработени од алуминиум. Ротирачките катоди имаат пречник од 1,4 m и дебелина од 5 mm. Рабовите им се превлечени со гума за да се спречи слепувањето на депозитот од двете страни на катодата. Лупењето на кадмиумот од катодата се олеснува и со врежување радијални жлебови во катодата. Ротирањето е со околу 10 ÷ 20 вртења во минута.

Анодите се изработени од олово или од легури Pb–Ag. Кај келиите со ротациони катоди, анодите се полукружни и перфорирани.

Концентрацијата на киселината изнесува 50 ÷ 120 g·dm⁻³ на почетокот, односно 100 ÷ 170 g·dm⁻³ на крајот на електролизата. Отпадниот електролит се користи за лужење на кадмиумот во процесот на подготовка на електролитот.

Катодниот кадмиум се лупи секои 48 или 96 часа, зависно од густината и искористувањето на струјата. Чистотата на добиениот метал може да достигне до 99,99%.

Електролизата се одвива на температура од 20 ÷ 30 °C, а густината на струјата е 45 ÷ 120 mA·cm⁻². Искористувањето на струјата е 85 ÷ 90%.

Вкупниот напон на келијата изнесува 2,5 ÷ 2,7 V, додека специфичната потрошувачка на електрична енергија изнесува 1,4 ÷ 2,1 kWh·kg⁻¹ Cd.

Желатин се троши 1,5 kg·t⁻¹ кадмиум.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. Хаџи Јорданов, *Елекџрометалурџија и металурџија на ретките метали*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.
- [2] S. W. K. Morgan, *Zinc and Its Alloys and Compounds*, Ellis Horwood Ltd. Publishers – Chichester, 1985,
- [3] Ю. В. Баймаков и А. И. Журин, *Електролиз в гидрометалурџији*, Металургиздат, Москва 1963.
- [4] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабишев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский и А. А. Галънбек, *Прикладная электрохимия*, Изд. „Химия“, Ленинградское отделение, 1967
- [5] С. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960.

13. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ НИКЕЛ

Никелот се појавува во сулфидни минерали заедно со бакарот или во оксидни со латеритното железо. Сулфидните руди се побогати со никел, но латеритните се позастапени и претставуваат основна никлоносна суровина.

Поради тешкото раздвојување на никелот од железото, во пиromеталуршката постапка се добива фероникел, а не чист никел. Добивањето чист никел по пиromеталуршка постапка е скапо, па затоа тој се добива со електролиза.

Постојат две основни постапки за електродобивање на никелот, и тоа со нерастворливи и со растворливи аноди.

При електролизата со **нерастворливи аноди**, никелот се внесува како сол добиена со лужење на претходно третиран никелни концентрати. Тие содржат висок процент никел (60% па и повеќе), но и бакар (30%), како и сулфиден сулфур (7%). Лужењето се одвива во повеќе степени бидејќи суровината содржи повеќе метали. Лужината се пречистува од примесите на бакар, олово, железо и кобалт.

Во поново време никелот се извлекува со помош на селективни органски растворувачи (т.н. солвент–екстракција).

Електролизата на пречистениот никелсулфатен електролит се врши на 65 °C при pH = 3,5 со густина на струјата од околу 20 mA·cm⁻². Катодите се од никелни листови, а анодите од тврдо олово (легура на оловото со антимоно, сребро или други метали). Реакцијата во ќелијата за електродобивање е:



Отпадниот електролит е кисел и повторно се користи за лужење на никлоносната суровина.

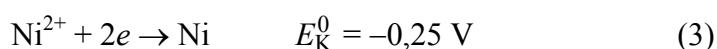
Напонот на ќелијата за електролиза е 3,7 V, искористувањето на струјата е до 95%, а специфичната потрошувачка на струја е 3,7 kWh·kg⁻¹ Ni. Катодниот продукт содржи 99,95% Ni, 0,05% Co, 0,001% Cu и траги од железо, олово, арсен, антимон и др.

При електролиза со **растворливи никелни аноди**, никелот се внесува во ќелијата како никелен мат*, добиен при топење и конвертирање на сулфидни концентрати. Матот добиен во INCO Thompson, Канада содржи типично 76% Ni, 2,6% Cu, по 0,5% Co и Fe и помалку од 20% S.

Од ваквата анода се ослободуваат никелни јони, откако сулфурот од нерастворливиот никелсулфид анодно ќе се оксидира до сулфур, според реакцијата:



Ослободените никелни јони се редуцираат на катодата:



Вкупниот напон на ќелијата за електродобивање е збир од рамнотежните потенцијали на катодната и на анодната реакција, како и на катодниот и анодниот пренапон и на омскиот пад на напонот:

$$\begin{aligned} U_{\text{ќелија}} &= E_{\text{A}}^0 - E_{\text{K}}^0 + \eta_{\text{A}} + \eta_{\text{K}} + IR = \\ &= 0,1 - (-0,25) + 0,2 + 1,1 + 0,9 = 2,55 \text{ V} \end{aligned} \quad (13-1)$$

Од равенката 13-1 се гледа дека високиот аноден пренапон од 1,1 V и високиот омски пад на напонот низ електролитот

* мат – продукт на топење на сулфидни руди, кој содржи мешани метални сулфиди.

од 0,9 V, се главна причина за високиот напон на ќелијата за електродобивање.

Составот на електролитот е таков што има мала спроводливост, па падот на напонот IR се користи за загревање и одржување на високата работна температура.

Анодниот пренапон се должи на растворањето на металните сулфиди (Fe^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , и Co^{2+}), според реакцијата:



Исто така, во вредноста на анодниот пренапон влегува и пренапонот на издвојување меурчиња кислород што се создаваат според реакцијата:



Електролизата се одвива на температура од 55 °C, pH = 4 ÷ 5 и густина на струјата $i = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, при што се постига искористување на струјата од најмногу 95%.

За време на електролизата околу анодата се нафаќа анодна мил. Таа содржи над 90% елементарен сулфур, волуменот ѝ е двојно поголем од оној на анодниот материјал и добро е прилепена врз анодата. Ова предизвикува пораст на електричниот отпор на анодата, поради што напонот на ќелијата од 2,6 V се зголемува на 4,5 V. Затоа и анодите се заменуваат откако ќе се растворот околу 70%.

Освен сулфурот, милта содржи и нерастворени благородни метали и механички заробен Ni_3S_2 . Од неа сулфурот се извлекува по пат на топење, а заостанатиот Ni_3S_2 се враќа во процесот на електролиза. Од остатокот од милта се вадат благородните метали.

Анодниот и катодниот простор во ќелијата се раздвоени со дијафрагма. Со тек на електролизата, во анолитот се зголемува концентрацијата на примесите (Cu, Fe и Co). Ваквата промена на составот негативно влијае на електролизата и на искористувањето на струјата. Затоа и анолитот повремено се промитува и pH вредноста му се дотерува до 4 ÷ 5.

13.1. НОВО ВО ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕТО НИКЕЛ

Нов тренд во електродобивањето никел е употребата на хлоридни електролити. Со тоа се постигнуваат повеќе ефекти, како на пример:

- повисока спроводливост на електролитот,
- поголеми густини на струјата при иста потрошувачка на енергија,
- повисока растворливост на никелот,
- полесно раздвојување на никелот од кобалтот,
- помал напон на ќелијата за електролиза. На анодата се издвојува Cl_2 , а не кислород, така што при користење нерастворливи аноди (DSA), напонот е 3 V, а не 3,7 V како во сулфатен електролит.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. Jackson, *Hydrometallurgical extraction and reclamation*, Ellis Horwood Limited, New York, 1988.
- [2] V. A. Ettel and B. V. Tilak, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Eds. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, Volume 2: *Electrochemical Processing*, Plenum Press, 1981.
- [3] Ю. В. Баймаков и А. И. Журин, *Елекџролиз в гидрометалурџии*, Металургиздат, Москва 1963.
- [4] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабишев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский и А. А. Галънбек, *Прикладная электрохимия*, Изд. „Химия“, Ленинградское отделение, 1967.
- [5] C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960.

14. ЕЛЕКТРОЛИЗА ВО РАСТОПЕНИ СОЛИ

Како што веќе беше кажано, со електролиза на водни раствори се добиваат метали електропозитивни од водородот (на пр. Cu, Ag, Au), како и електропонегативни, но со доволно висок пренапон на издвојување на водородот (Zn, Cd, In,...). Меѓутоа, при електролиза на водни раствори на јони на металите чии потенцијали се значително понегативни од оној на водородот, како на пример Al, Mg, Na, K, Li,... на катодата се издвојува само H₂ затоа што неговиот потенцијал, и при големи пренапони, останува попозитивен во однос на тие метали. За да може ваквите метали да се исталожат врз катодата, неопходно е од електролитот да се отстрани H⁺-јонот како можен реактант.

Еден од начините ова да се оствари е водата да се замени со некој друг растворувач. Меѓутоа, во електрохемијата сè уште не е пронајден растворувач што ги поседува корисните својства на водата, како на пример:

- **поларност**, што е предуслов за растворање соединенија со јонска врска,
- **дисоцираност**, што е предуслов за постоење електрична спроводливост кај електролитот,
- **стабилност** (хемиска, физичка и термичка),
- доволно **широк интервал на постоење во течна состојба**, по можност во амбиентни температури,
- неотровност, некорозивност, некомплексирливост,
- достапност и
- прифатливост на цената.

Со оглед дека бројот на органските соединенија е далеку поголем од оној на неорганските, откако меѓу малиот број неоргански растворачи не е најдена соодветна замена за водата, останува таа да се бара во органски средини. Примената на неводни растворувачи (најчесто органски растворувачи) за електродобивање на наведените електронегативни метали е сè уште во фаза на експериментални истражувања, додека изведбата во индустриски услови не е остварена.

Втор начин за отстранување на H^+ -јонот од електролитот е користење растопени соли на металот што треба да се таложи. Ова е сè уште единствен начин за индустриско добивање на алуминиумот, алкалните и земноалкалните метали. Како електролит најчесто се користат халогениди (хлориди и/или флуориди), оксиди или хидроксиди на металите што се добиваат.

За разлика од низата погодности на електролизата во водни раствори, електролизата во растопи мора да совлада голем број неповолности, како:

- високи работни температури,
- сложен состав на електролитот,
- агресивност на растопениот електролит,
- сложени електродни реакции,
- мало искористување на струјата, односно висока специфична потрошувачка на енергија,
- појава на аноден ефект.

Работните температури се движат во интервал од околу 300 °C при добивање на натриумот, до околу 1000 °C кај алуминиумот. Вака високи температури се потребни за одржување на електролитот во течна состојба, за подобрување на неговата електроспроводливост и за интензивирање на транспортот на јони, за намалување на вискозноста и сл. Високите температури ја зголемуваат специфичната потрошувачка на електрична енергија – загревањето бара повеќе енергија отколку што се заштедува со намалувањето на напонот на ќелиите на повисо-

на температура (стабилноста на соединенијата опаѓа со порастот на температурата).

Со соодветен избор на **додатоци во електролитот**, се намалува температурата на топење (смесите на соли се топат на пониски температури). Може да се подобри и електроспроводливоста на електролитот, со што се намалува потрошувачката на енергија. Зависно од тоа дали додатоците ја зголемуваат или ја намалуваат густината на електролитот, може да се олесни издвојувањето на течниот метал на дното или на површината на ќелијата за електролиза. Од друга страна, присуството на други јони, освен јоните на основниот метал, ги усложнува електродните реакции – се создава можност за одвивање споредни хемиски реакции, со што се зголемува трошењето енергија и/или се валка производениот метал.

Растопените електролити се **агресивни** за материјалите од кои е направена ќелијата за електролиза. Агресивноста е последица како на зголемената температура така и на хемискиот атак. Оксидите се поагресивни од халогените соли.

Поради агресивноста на електролитот, челичните сидови задолжително мора да се обложат со јаглени блокови и/или со огноотпорни материјали, иако и тие се нагризуваат и мора да се обновуваат. Поради ладењето низ сидот на ќелијата, на него се создава кора од **стврднат електролит**, кој ја штити обвивката на ќелијата од стопениот електролит.

Агресивноста на електролитот го ограничува изборот на електродни материјали, посебно за анодите. Најчесто се користат аноди од јаглерод.

Комплексноста на електродните реакции се должи на сложената градба на јоните во електролитот, која често пати не е доволно изучена. Така, на пример, при добивањето алуминиум, на катодата се одвива редукција на AlF_4^- или на AlF_6^{3-} -јоните, додека на анодата се одвиваат покомплексни реакции, при што кислородот се издвојува од $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ или од AlOF_2^- -јоните. Поради високата температура, кислородот го согорува јаглеродот од анодата и се создава смеса од $\text{CO}_2 + \text{CO}$.

Малото искористување на струјата се должи на:

- **растворањето на продуктите** од анодата и катодата во електролитот и нивно евентуално рекомбинирање до првобитните соединенија од кои се добива металот. Оваа појава се интензивира со зголемување на температурата. При зголемување на густината на струјата, се зголемува количеството произведен метал, а загубите остануваат исти, така што сумарното искористување на струјата се зголемува.
- **таложето на примесите**, заедно со основниот метал. Со претходно прочистување на електролитот може да се намали таложето на примеси.

Аноден ефект се појавува кога растопот не ја мокри анодата, така што таа се обвива со тенок слој гасни продукти. Гасот е изолатор и затоа престанува течењето на струја и одвивањето на електролизата. Анодниот ефект се отстранува со коригирање на составот на електролитот – со додавање компонента што го зголемува површинскиот напон.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. Hine, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum, 1985.
- [2] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [3] *Электрохимия расплави*, Ответственный редактор Н. А. Ватолин, Издательство „Наука“, Москва, 1974.
- [4] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.

15. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ АЛУМИНИУМ

Алуминиумот е метал на дваесеттиот век. И покрај тоа што е застапен во Земјината кора со цели 8,13% (O_2 , Si, Al,...), постапките за негово добивање се усовршени дури во XIX век. Ова се должи на големата стабилност на неговите соединенија (најчесто оксиди), така што за да се добие метален Al се потребни многу енергија, високи температури и/или посебен редуценс. Сепак, во XX век неговото производство пораснало 3000 пати и денес тој е еден од најмасовно произведуваните метали (околу 30 милиони t/год.), веднаш зад Fe и Cu.

Постапка за добивање чист алуминиум при загревање на натриум амалгам со безводен алуминиум хлорид е предложена во 1827 година од Данецот Ерстед. Мали количества Al биле добивани и со други пирометалуршки и скапи постапки. Дури со примена на електролиза на растопи во 1855 год. Ерул (Heroult, Франција) и Хол (Hall, САД) независно еден од друг, успеале да добијат економично поголеми количества чист метал. Како електролит била користена смеса на растопена глиница (Al_2O_3) и криолит (Na_3AlF_6). Ерул-Холовата постапка натаму била усвршувана и денес е единствена постапка за масовно производство на алуминиум.

Постапката за добивање чист Al се состои од:

- добивање чиста глиница,
- електродобивање,
- електрорафинирање.

Чиста глиница се произведува според Баеровата постапка. Повеќе за неа може да се најде во соодветната литература [1–3].

На слика 15-1 е прикажана шема на постапката за електродобивање и електрорафинирање алуминиум.



Слика 15-1. Технолошка шема за добивање високочист алуминиум по пат на електролиза

Во поново време е развиена постапка за добивање алуминиум од хлоридни растопи, со смалена потрошувачка на енергија. Меѓутоа, оваа постапка сè уште не е масовна и е ограничена на неколку постројки во светот.

При добивањето алуминиум се троши значително количество енергија, околу $13,5 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$. Споредено со другите процеси на елекѝродобивање, ова е и $5 \div 7$ пати поголема специфична потрошувачка (кај Zn таа е околу $3,3 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$, кај Cu околу $2 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$, а кај Cl_2 $3 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$). Малата атомска маса на алуминиумот (~ 27) и високата валентност (3) се причина за неговата мала еквивалентна маса (9). Ова значи дека со единично количество електрицитет ($1 F = 26,8 \text{ A} \cdot \text{h}$) може да се добијат најмногу 9 g Al. (За споредба, кај среброто оваа вредност е 12 пати поголема $\sim 108 \text{ g Ag}$). Втора причина за високата потрошувачка на енергија е потребата електролизата да се врши на температури близу $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

И покрај високата цена, алуминиумот масовно се произведува (и троши). Тој е најмасовен производ на индустриската електролиза и апсорбира околу 65% од вкупниот електрицитет за оваа намена.

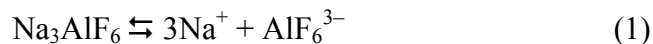
15.1. ПОСТАПКА СПОРЕД ЕРУЛ И ХОЛ

15.1.1. ЕЛЕКТРОЛИТ

Извор на алуминиум е растопената чиста глиница, добиена по Баеровата постапка. Глиницата се топи на висока температура ($2050 \text{ }^\circ\text{C}$), а и електричната спроводливост ѝ е мала. Затоа, елекѝродобивањето не се врши од чиста глиница, туку од растоп на глиница во криолит. Криолитот Na_3AlF_6 , (двојна сол на 3NaF и AlF_3) натаму се модифицира со додавање вишок на AlF_3 , до однос $2,5 \div 3$ молови NaF на 1 mol AlF_3 . Со тоа се подобруваат својствата на растопот, како: електроспроводливоста, густината, вискозитетот, површинскиот напон и др. Со додавање $4 \div 8\%$ CaF_2 , работната температура се снижува на $940 \div 980 \text{ }^\circ\text{C}$. Литиумовите соли ја подобруваат електроспроводливоста, но се додаваат малку бидејќи се скапи.

Спроводливоста на електролитот зависи од степенот на дисоцирање и од индивидуалната спроводливост на јоните на компонентите на растопот.

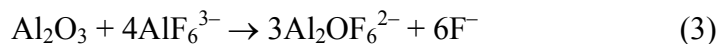
Дисоцијацијата на криолитот, носителот на спроводливоста, се одвива во две етапи, и тоа:



при што дисоцијацијата до Na^+ – јони се одвива скоро целосно. Во растопот нема катјони на алуминиумот, туку се градат комплексни анјони AlF_4^- и AlF_6^{3-} , од кои на катодата се добива алуминиум.

Механизмот на **растворање и растворливите облици на Al_2O_3** во електролитот не се доволно проучени. Сепак превладува мислењето [3] дека растворањето на глиницата се одвива според равенките:

во разблажени раствори:



во концентрирани раствори:

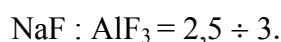


Поновите истражувања покажуваат дека при растворањето на глиницата во растопот се создаваат комплексни јонски специи со општ состав $\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z^{(3x-2y-z)}$.

Од **густината** на растопениот електролит зависи дали добиениот алуминиум метал ќе паѓа на дното на ќелијата или ќе испливува на површината на електролитот. Густината, пак, зависи од температурата и од составот на растопот. Со пораст на температурата разликата меѓу густините на електролитот и на течниот метал расте, така што издвојувањето на металниот алуминиум е олеснето. Сличен ефект се постигнува и со додавање AlF_3 и Al_2O_3 , додека со додавање на потешкиот CaF_2 густини-

те на течниот Al и на течниот растоп се доближуваат и пропаѓањето на металот е сè потешко и со поголеми загуби.

Вискозитетот влијае врз брзината на движењето на јоните во електролитот, а со тоа и на неговата електрична спроводливост. Од вискозитетот на растопениот електролит зависи и колку брзо низ него ќе се движат и издвојуваат потешкиот алуминиум (на дното на ќелијата) и полесните меурчиња гас – продукт на анодата. Слично на густината, и вискозитетот зависи од температурата и од составот на електролитот. Со пораст на температурата тој опаѓа, додека со додавање Al_2O_3 и AlF_3 расте. Оптимален вискозитет има електролитот со молски однос



Електролитот добро ја мокри површината на анодата (во услови кога врз неа интензивно се развиваат меурчиња гас – O_2 , CO и CO_2) само кога **површинскиот напон** му е мал. Со зголемување на површинскиот напон доаѓа до појава на т.н. **аноден ефект**: гасните меури не се одвојуваат од анодата, престанува контактот анода–електролит, одвивањето на електролизата се нарушува, па дури и запира.

Анодниот ефект се спречува со одржување доволно висока температура и со додавање NaF и Al_2O_3 во електролитот.

Површинскиот напон на течниот алуминиум е висок, што значи дека тој не го натопува добро јагленото дно на ќелијата и меѓу нив навлегува тенок слој електролит.

15.1.2. РЕАКЦИИ НА ЕЛЕКТРОДИТЕ

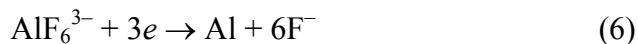
За разлика од електролизите во водни раствори каде се одвиваат релативно едноставни реакции, при електролиза на алуминиум во растопени соли се одвиваат комплексни електродни реакции, чиј механизам не е доволно познат.

На **катодата** се таложи течен метален алуминиум. Бидејќи во растопот нема катјони на алуминиумот, произлегува дека тој се добива со редукција на неговите комплексни анјони.

Најверојатна катодна реакција, според повеќето истражувачи, е редукцијата на AlF_4^- -јонот [3]:



Во растопи со криолитски однос над 3^* , AlF_6^{3-} е јонот што се редуцира на катодата:



Поради високата температура, пренапонот на катодната реакција е многу низок (скоро 0). Сепак, бавниот транспорт на јоните–реактанти до катодата и јоните–продукти од катодата, предизвикува појава на дифузииски пренапон од околу $0,1 \div 0,3 \text{ V}$ [2, 4].

Реакциите на **анодата** се уште покомплесни поради присуството на сложени анјони, одвивањето споредни хемиски реакции и создавањето гасни меурчиња. Така, на јаглеродната анода се одвиваат реакциите:

– при ниска концентрација на Al_2O_3 и висок криолитски однос:



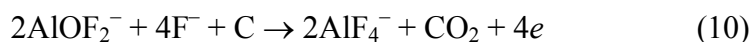
– при ниска концентрација на Al_2O_3 и низок криолитски однос:



– при висока концентрација на Al_2O_3 и висок криолитски однос:

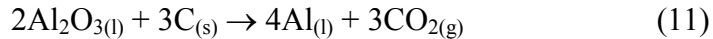


– при висока концентрација на Al_2O_3 и низок криолитски однос:



И покрај сложените електродни реакции, **сумарната реакција** во ќелијата за електродобивање алуминиум е едноставна:

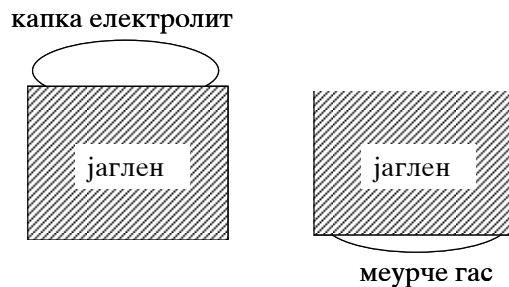
* Криолитски однос претставува однос на молските удели на NaF и AlF_3 .



Пренапонот на анодата е повисок од оној на катодата и до 5 пати. Во него е најзастапен пренапонот на бавната хемиска реакција на анодниот процес. Удел има и дифузиониот пренапон, кој се јавува при намалена концентрација на глиница. Меурчињата гас, суспендирани во течниот електролит, му ја намалуваат електричната спроводливост и со тоа го зголемуваат омскиот пад на напонот низ електролитот.

15.1.3. АНОДЕН ЕФЕКТ

Основна причина за настанување аноден ефект при електролиза на алуминиум е намалувањето на количеството глиница во растопениот електролит. Со тоа се зголемува површинскиот напон на електролитот и тој не ја мокри анодата. Меурчињата гас што се создаваат на анодата не можат да се откинат од неа (сл. 15-2), а им се менува и составот. Наместо CO_2 , гасот содржи најмногу CO , $3 \div 25\%$ (mol), CF_4 и мали количества C_2F_6 . Ваквата гасна смеса создава тенок филм врз анодата и ја изолира од електролитот. Притоа, нагло се зголемува напонот на ќелијата за електролиза ($40 \div 60 \text{ V}$) и се намалува густината на струјата. Ова се манифестира со локално прскање и искрење низ филмот гас.

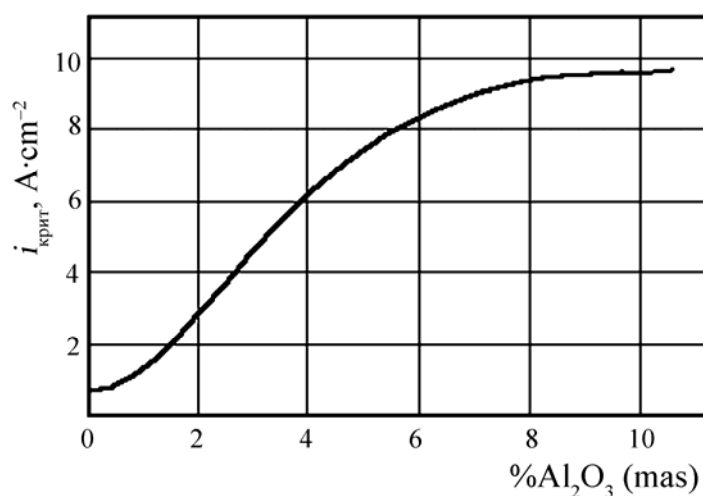


Слика 15-2. Илустрација на натопувањето на јагленовата анода со капка електролит и со меурче гас, во услови на постоење аноден ефект

Густината на струјата при која настанува анодниот ефект се нарекува **критична густина на струјата** (i_k). Колку е таа поголема, зачестеноста на анодниот ефект е помала. Големината на критичната густина на струјата зависи од повеќе фактори, и тоа од:

- составот на растопот,
- природата на анодата,
- составот на гасната смеса и
- температурата на растопот.

Чистиот криолит има многу ниска вредност на i_k , но со додавање на 5% Al_2O_3 таа расте за околу 20 пати (сл. 15-3).



Слика 15-3. Зависност на критичната анодна густина на струјата од количеството Al_2O_3 во растопениот криолит

Al_2O_3 претставува површински активен додаток кој го намалува површинскиот напон на растопот, со што се зголемува мокрењето и се спречува појавата на аноден ефект. Со опаѓањето на количеството глиница до критичната граница, електролитот ја достигнува вредноста на i_k и настанува аноден ефект. Накратко, анодниот ефект претставува индикатор кога во електролитот треба да се додаде ново количество глиница.

Од природата на анодата и од составот на гасот зависи големината на допирниот агол, а со тоа и на i_k . Кај анодите од платина и од метални оксиди допирниот агол е помал, додека кај графитот и кај јагленот е поголем.

Со зголемување на температурата се зголемува вредноста на критичната густина на струјата.

15.1.4. ИНДУСТРИСКА ИЗВЕДБА

Ќелии за електролиза

Поради условите во кои се одвива електиродобивањето алуминиум (високи температури и агресивен растопен електролит), ќелиите за електролиза претставуваат високотемпературни печки. Така, електричната енергија со која се напојуваат ќелиите, освен за одвивање на електрохемиските реакции, се користат и за загревање на самите ќелии и на електролитот.

Правоаголните ќелии (со димензии, типично, $10 \times 4 \times 1$ m) се изработени од дебели челични плочи, однатре обложени со огноотпорна тула и јагленови блокови. Дното на ќелијата истовремено е и катода. Доводот на струја се врши со бакарни шини вметнати во блоковите. Врз блоковите на страните на ќелијата се нафаќа слој од стврднат електролит кој истовремено:

- ја штити ќелијата од нагризувачкото дејство на електролитот,
- ги намалува загубите на топлина од ќелијата и
- го спречува минувањето на струјата од сидовите на ќелијата кон анодата.

Растојанието помеѓу анодата и катодата во ќелијата е 5 cm. Ваквото големо растојание се практикува од повеќе причини и тоа:

- поради можноста за создавање кратка врска помеѓу електродите. Кратката врска може да настане поради тоа што површината на катодата (течниот алуминиум) не е рамна туку постојано се бранува, како и поради силното електромагнетно поле што владее во ќелијата;

- заради зголемување на отпорот на електролитот, за да се ослободи доволно Џулова топлина со која се одржува електролитот во течна состојба и
- заради избегнување на реакција помеѓу течниот катоден алуминиум и анодните гасови.

Катоде

Кај сите ќелии за електродобивање алуминиум, катода е јагленовото дно на ќелијата. Меѓутоа, по создавањето на првите количества течен алуминиум, тој паѓа на дното на ќелијата и ја презема улогата на катода.

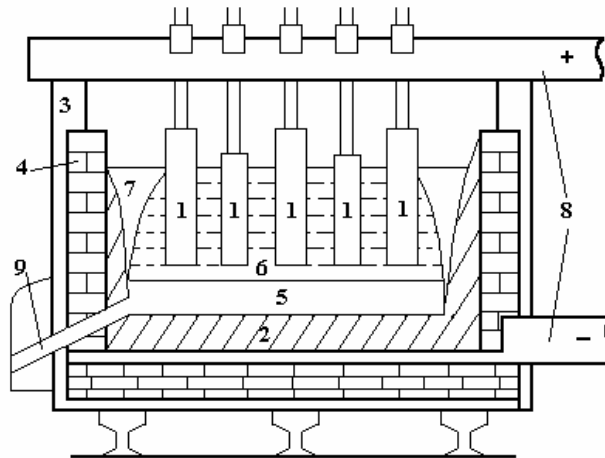
Аноде

Анодите при електродобивањето алуминиум се од јаглероден материјал и може да бидат дисконтинуирани или континуирани (Седербергови) аноде.

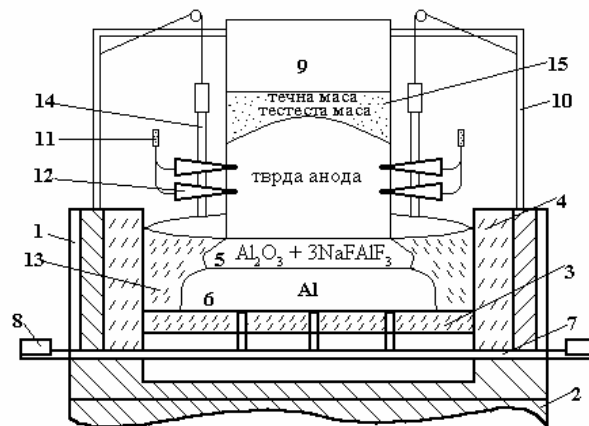
Дисконтинуираните аноде се блокови од јаглероден материјал, изработени од висококвалитетен кокс, и катран како сврзно средство. Понеквалитетни јаглени (со повисока содржина на пепел) не се пожелни, бидејќи Si и Fe (од пепелта), како попозитивни од Al, се таложат врз катодата и го валкаат производот. Понегативните примеси од пепелта, како Ca и Mg, се раствораат во електролитот и ги менуваат неговите својства.

Димензиите на блоковите се околу 1250×700×500 mm. На сл. 15-4 е прикажана ќелија со дисконтинуирани аноде.

Континуираните (Седербергови) аноде се добиваат со коксирање во самата ќелија за електролиза. Електроодната маса (брикети) континуирано се дозира во калап од алуминиум или челик, со димензии 8×2×1 m. При загревање, од неа испаруваат испарливите материи и таа се коксира, така што делот што е во непосреден контакт со електролитот претставува аморфен јаглен. Анодата се троши (согорува) и затоа повремено се спушта надолу. Струја се доведува со челични клинови што се забиваат во анодата под одреден агол и периодично се преместуваат нагоре. На сл. 15-5 е прикажана ќелија за електродобивање со континуирани аноде.



Слика 15-4. Пресек на ќелија за електродобивање алуминиум со дисконтинуирани аноди (јаглениви блокови): 1) јаглениви аноди, 2) јагленова катода, 3) електрична изолација, 4) термичка изолација, 5) растопен алуминиум, 6) растопен електролит, 7) стврдната кора од електролит, 8) шини за довод на струја и 9) канал за испуштање на растопениот алуминиум



Слика 15-5. Пресек на ќелија за електродобивање алуминиум со континуирана – Седербергова електрода: 1) челична обвивка, 2) темел, 3) јагленово дно, 4) страничен ѕид, 5) електролит, 6) течен алуминиум, 7) челична прачка, 8) шини за довод на струја, 9) анода, 10) носач, 11) анодна шина, 12) клинови, 13) кора од електролит, 14) еластични водови и 15) анодна рамка

Предности на употребата на континуирани аноди се:

- пресувањето и печењето на анодите не се вршат како посебни операции,
- нема отпадок од анодите (кај дисконтинуираните тој изнесува 15 ÷ 20% од масата),
- електролизата се одвива континуирано (нема застои за замена на анодите).

Недостаток на континуираните аноди е што при нивното коксирање се создаваат гасови што ја загадуваат околината.

Изведба на електролизата

Пуштањето во работа на ќелијата за електродобивање алуминиум започнува со полнење растопен електролит. Ако се работи со континуирани аноди, претходно се врши коксирање. Стабилни услови во ќелијата (напон од 4,3 ÷ 4,5 V и температура од 950 °C) се постигнуваат дури по еднеделна работа. Течниот алуминиумот се испушта на 3 ÷ 4 дена. Притоа, секогаш се остава алуминиум колку дното да биде прекриено со него.

Електролизата континуирано се контролира и работните параметри се одржуваат на оптималните вредности. Контролата на ќелијата се состои од:

- следење на составот на растопот,
- отстранување на анодните ефекти,
- спуштање на анодата и
- прифаќање и третман на излезните гасови.

Анализата на составот на растопот се врши со микроскопски испитувања на стврднатиот електролит.

На секоја ќелија е поставена светилка која се пали кога напонот ќе порасне над 30 V. Тоа е најава на аноден ефект и затоа во електролитот треба да се додаде глиница.

Континуираната анода согорува на долниот дел. Затоа, повремено, во анодниот плашт се додава електродна маса, анодата соодветно пропаѓа, а долниот клин за одвод на струја се

преместува во најгорна положба (се забодува во уште некоксираната маса). При работа со дисконтинуирани аноди, спуштањето на анодата се следи заради навремена замена со нова.

Поради штетноста на гасовите што се ослободуваат од ќелијата, инсталирани се постројки за нивно прочистување. Бидејќи во гасовите има значително количество HF, тие се пропуштаат низ 5%-ен раствор на Na₂CO₃, при што се создава NaF. Кога во растворот ќе се акумулираат 25 g·dm⁻³ NaF, тој се филтрира и се користи за добивање вештачки криолит, кој се враќа во ќелијата за електролиза.

15.1.5. ИСКОРИСТУВАЊЕ НА СТРУЈАТА

Искористувањето на струјата при елекѝродобивањето алуминиум изнесува само 85 ÷ 90%. Ниското искористување е последица на непожелните реакции во ќелијата за електролиза. Најголем удел во намалувањето на искористувањето има **рекомбинацијата на катодниот и анодниот продукт**. Течниот алуминиум и CO₂ реагираат и ја враќаат реакцијата назад:



Механизмот на реагирањето на продуктите на електролизата опфаќа пренос на масата на течниот Al и гасниот CO₂ по пат на дифузија и конвекција (мешање). На ваков начин се рекомбинираат 5 ÷ 10% од добиениот Al. Освен со CO₂, течниот Al реагира и со компонентите од растопот, што исто така го намалува искористувањето на струјата.

Искористувањето на струјата зависи пред сè од:

- температурата,
- густината на струјата,
- оддалеченоста меѓу електродите и
- составот на електролитот.

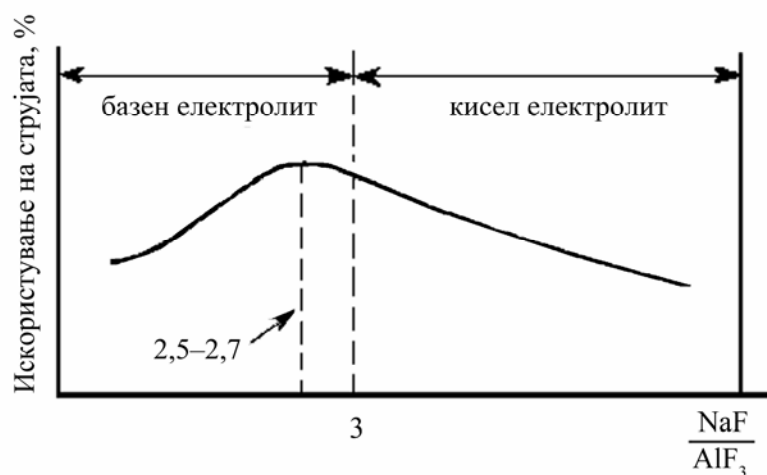
Зголемувањето на температурата над 950 °C го намалува искористувањето на струјата.

При поголема густина на струјата, се добива поголемо количество метал, додека загубите остануваат исти. Тоа значи дека искористувањето на струјата се зголемува.

Со оддалечување на катодата од анодата се намалува можноста течниот алуминиум да дојде во контакт со CO_2 и да реагира, поради што искористувањето на струјата расте.

Меѓутоа, со пораст на густината на струјата и на меѓуелектродното растојание, расте и напонот на ќелијата, а со тоа и специфичната потрошувачка на електрична енергија. Затоа и оптималната густина на струјата при електродобивањето е $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, а оддалеченоста меѓу електродите е $4 \div 6 \text{ cm}$.

На сл. 15-6 е прикажана зависноста помеѓу искористувањето на струјата и количеството на NaF и AlF_3 . Со зголемување на содржината на NaF или на AlF_3 во електролитот, опаѓа искористувањето на струјата. Максимално искористување на струјата се постигнува при криолитски однос $2,5 \div 2,7$.

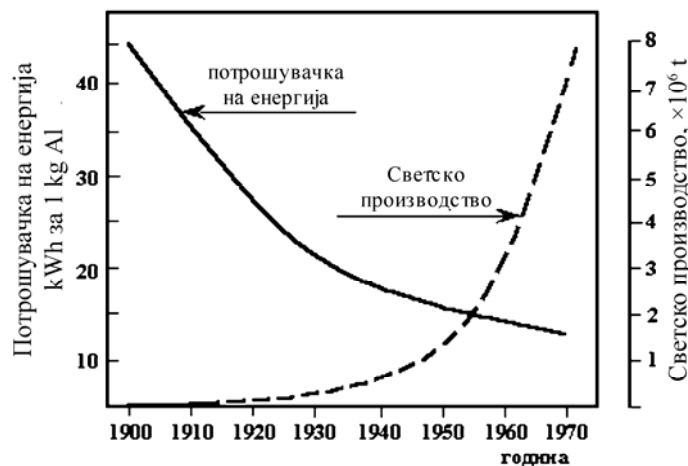


Слика 15-6. Зависност на искористувањето на струјата при електродобивање алуминиум од односот на концентрациите на натриумфлуоридот и алуминиумтрифлуоридот во електролитот

15.1.6. ПОТРОШУВАЧКА НА МАТЕРИЈАЛИ И ЕНЕРГИЈА

Производството на алуминиум се карактеризира со многу висока специфична потрошувачка на енергија. Во почетокот на 20 век, кога почнала индустриски да се применува Ерул-Холовата постапка, потрошувачката била околу $40 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Al}$. Од дијаграмот на сл. 15-7 се гледа дека, со постојаното усовршување на постапката, специфичната потрошувачка паднала до $15 \div 16 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Al}$. Најниска постигната потрошувачка е $13,5 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, а може да се намалува најмногу до $12,3 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Високата потрошувачка на енергија се должи на големата разлика меѓу вистинскиот и теорискиот напон на ќелијата. Електролизата може да се одвие и со $1,6 \text{ V}$ напон, а се врши со типично $4,2 \text{ V}$. Односот $(1,6/4,2)\cdot 87,5$ изнесува само 33%. Тоа е сумарното искористување на енергијата при електродобивањето на Al ($87,5$ е средна вредност на $85 \div 90\%$ искористување на струја).



Слика 15-7. Зависност на потрошувачката на енергија и на светското годишно производство на алуминиум по пат на електролиза, од усовршувањето на технолошкиот процес

Во табелата 15-1 се наведени податоци за распределба на напонот во ќелија за добивање алуминиум со континуирани и со дисконтинуирани аноди. Напонот на ќелијата со континуира-

ни аноди е за 0,2 V повисок од оној со дисконтинуирани, поради повисокиот аноден пренапон. Во табелата 15-2 е наведена потрошувачката на материјали за производство на алуминиум.

Табела 15-1

Компоненти на напонот на ќелијата за електродобивање алуминиум

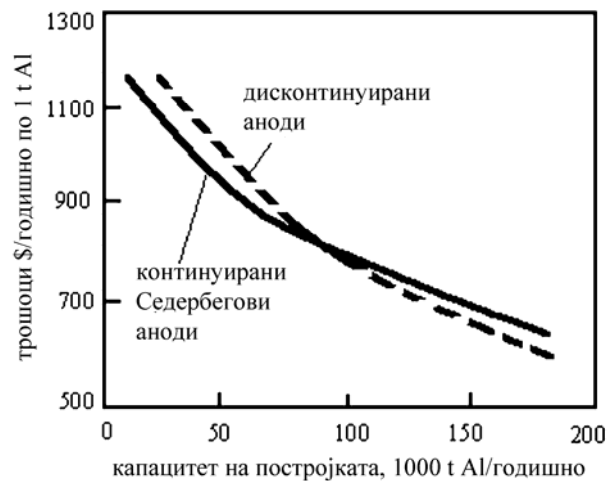
Компонента	Дисконтинуирани аноди		Континуирани аноди	
	(V)	(%)	(V)	(%)
Теориски напон на разложување	1,60	40	1,60	38,1
Пренапон на анодата	0,30	7,5	0,50	11,9
Пренапон на катодата	0,40	10	0,40	9,5
Пад на напонот низ електролитот	1,45	36,25	1,45	34,5
Пад на напонот низ спроводниците и контакти	0,10	2,5	0,10	2,4
Аноден ефект	0,15	3,75	0,15	3,6
Вкупен напон на ќелијата	4,00	100	4,20	100

Табела 15-2

Потрошувачка на сировини по 1 тон алуминиум

Сировина	kg
Глиница	1948
Криолит	29
Регенериран криолит	21
Алуминиум флуорид	32
Анодна паста	585
Кокс	420
Смола	188
Катоден јаглен	15

Ако ги споредиме инвестиционите трошоци за производство на 1 t Al со дисконтинуирани и со континуирани аноди (сл. 15-8), може да се заклучи дека за помали капацитети поекономични се постројките со континуирани (Седербергови) аноди, додека за помасовно производство – оние со дисконтинуирани.



Слика 15-8. Инвестициони трошоци за електродобивање алуминиум во зависност од големината на постројката

15.2. НОВО ВО ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕТО АЛУМИНИУМ

Новина во технологијата за електродобивање алуминиум е употребата на нови аноди и електролит.

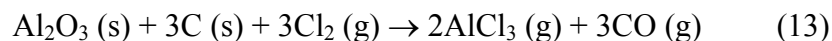
Со замена на јаглородните со **инертни** (несогорливи) аноди се постигнуваат повеќе ефекти:

- анодите не се трошат,
- нема застои за замена на анодите,

- значително се намалуваат ќелиите за електролиза, а со тоа и потрошувачката на енергија за нејзино загревање,
- обликот на анодите може да ја смали раздалеченоста меѓу електродите, што исто така придонесува за намалена потрошувачка на енергија.

Најголемиот недостаток поради кој инертните аноди не нашле масовна индустриска примена е ограничениот избор на материјали. Имено, тие мора истовремено да имаат висока електрична спроводливост и висока корозивна отпорност.

Употребата на **хлоридни електролити** при електродобивање алуминиум, е воведена од американската компанија ALCOA. Имено, глиницата се хлорира на 800 °C во редукциона атмосфера и притоа се добива AlCl₃:



Електролитот се состои од смеса на NaCl и LiCl во сооднос 3:2 со додаток на 5 ÷ 12% AlCl₃. Работната температура изнесува 700 °C, и е дури за 300 °C пониска од онаа со флуоридниот електролит, поради што овозможува заштеда на енергија.

Во хлоридните електролити се одвиваат следниве **електродни реакции**:

на катодата:



на анодата:



Катодната реакција е слична со онаа кај Ерул-Холовата постапка (наместо AlF₄⁻ имаме AlCl₄⁻), така што и катодниот пренапон е приближно ист – околу 0,1 V.

Анодниот пренапон е занемарливо мал, поради занемарливиот напон на разложување при високи работни температури.

ри, отсуството на пренапон на хемиска реакција и занемарливиот от пренапон на дифузија, поради високата концентрација на хлоридни јони.

Ќелијата за електролиза е, исто така, високотемпературен агрегат, обложен со корозивно отпорна гума или пластика, стакло, графит и термоотпорен материјал. Дното на ќелијата е обложено со графит и на него се собира течниот алуминиум. Ќелијата работи со биполарни електроди од графит кои се поставени хоризонтално, на меѓусебно растојание од 1,5 cm. Тие не се трошат во текот на електролизата. На горниот дел од ќелијата има два отвора. Од едниот се внесува $AlCl_3$, а од другиот се однесува гасниот хлор.

Поради помалиот напон на ќелијата од околу 3,3 V (кај Ерул-Холовата постапка тој беше $4 \div 4,2$ V) и пониските работни температури, специфичната потрошувачка на енергија изнесува околу $9 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Al}$, што е за околу 30% помалку од онаа кај класичната постапка. Меѓутоа, поради потрошувачката на енергија за процесот на хлорирање на глиницата, вкупната заштеда на енергија изнесува само 15%.

Искористувањето на струјата е околу 85%, исто како и кај класичната постапка.

15.3. ЕЛЕКТРОРАФИНИРАЊЕ АЛУМИНИУМ

Алуминиумот добиен по Ерул-Холовата постапка содржи $99,7 \div 99,9\%$ Al. Од нечистотиите се најзастапени Fe и Si и во помали количества Ti, Mn, Cu, Cr, V и Na. За добивање високочист метал со чистота 99,99% и повеќе, суровиот алуминиум се подложува на електрорафинирање.

Принципите на електрорафинирање алуминиум се исти како и на металите во водни раствори, како на пример бакарот.

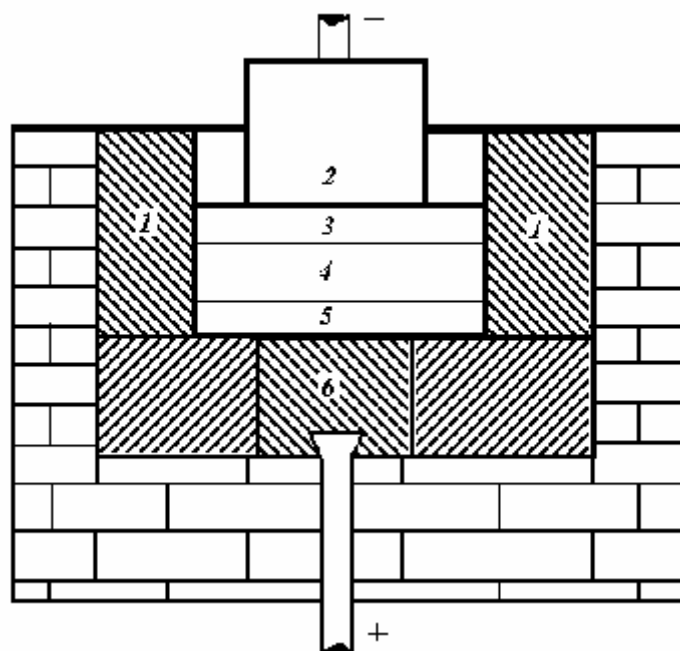
На анодата се раствора алуминиумот, при што попозитивните примеси (Fe, Si, Mn и Zn) не се раствораат и остануваат во течната анода. Понегативните примеси (Na, Mg, Ca и Sr) се раствораат во растопот, но не се издвојуваат на катодата. Значи, со тек на времето, во анодата се концентрираат попозитивните примеси, а во електролитот понегативните.

Основите на електрорафинирање алуминиум ги дал Хупс во 1922 год. Ќелијата за електрорафинирање се состои од три течни слоја, што не се мешаат меѓу себе. Долниот слој претставува анода од течен алуминиум – продукт на електродобивањето. За зголемување на густината на овој слој и за негово паѓање на дното на ќелијата, во суровиот алуминиум се додава $25 \div 30\%$ Cu. Во средината има слој од растопен електролит – криолит. За постигнување густина меѓу онаа на анодата и онаа на катодниот алуминиум, во него се додава околу 30% BaF₂ или 60% BaCl₂. Горниот слој е високочист катоден алуминиум, кој има најмала густина и плива на површината на ќелијата. Густините на трите течни слоја изнесуваат $1,3, 2,6$ и $3,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, соодветно.

Напречниот пресек на ќелијата за електрорафинирање е прикажан на сл. 15-9. Од страните таа е обложена со огноотпорна магнезитна облога, а на дното со јаглен. На дното на ќелијата се истура легурата од суров алуминиум и бакар, и таа претставува анода. За време на изведувањето на електролизата, количеството на суров алуминиум постепено се намалува, поради што расте содржината на бакарот и на нерастворните примеси (Fe, Si, Mn и Zn) во анодата. Затоа, повремено се додава суров алуминиум низ графитна инка која се нурнува во анодниот течен слој.

Електрорафинирањето алуминиум се карактеризира со висока специфична потрошувачка на енергија. Тоа пред сè, се должи на големата дебелина на електролитскиот слој, која изнесува $15 \div 20$ cm. Напонот на ќелијата е $7 \div 8$ V, поради што специфичната потрошувачка на енергија изнесува дури до $22 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ Al. Тоа е за околу 50% повеќе од онаа при електродобивањето алуминиум. Поради тоа, високочист алуминиум се

произведува само за специјални намени и кога тоа го дозволува разликата во цените на суровиот и на рафинираниот алуминиум.



Слика 15-9. Пресек на ќелија за електрорафинирање на алуминиумот:
 1) магнезитна облога, 2) графитна катода, 3) течен алуминиум,
 4) електролит, 5) легура бакар-алуминиум и 6) јагленова анода

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. Начевски, *Металургија на обоени метали*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1993.
- [2] F. Hine, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum, 1985.
- [3] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko Inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [4] W. E. Haupin and W. B. Frank, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Eds. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager

- and R. E. White, Volume 2: *Electrochemical Processing*, Plenum Press, 1981.
- [5] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабышев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, *Прикладная электрохимия*, „Химия“, Ленинградское отделение, 1967.
- [6] A. R. Despić, in *Electrochemistry: The Past Thirty and the Next Thirty Years*, Eds., H. Bloom and F. Gutmann, Plenum Publishing Corporation, 1977.
- [7] C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill Book Co., Inc, 1960.
- [8] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [9] S. Takahashi, N. Koura, S. Kohara, M. L. Saboungi, L. A. Curtis, Technological and scientific issues of room temperature molten salts, Review paper, *Plasmas & Ions*, **2**, pp. 91–105 (1999).

16. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ МАГНЕЗИУМ

Магнезиумот е земноалкален метал што се користи за производство на лесни легури со алуминиумот, за редуција во хемиската индустрија и во металотермијата, за изработка на капапи за леење, за жртвувани аноди во катодната заштита и за други цели.

Како суровини за производство на магнезиум се користат минералите карналит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) и морската вода, која содржи до 0,13% Mg.

Технолошката шема за електродобивање магнезиум е прикажана на сликата 16-1.



Слика 16-1. Технолошка шема за електродобивање магнезиум

Подготовката на електролитот се состои во отстранување на водата и на штетните примеси (како железо, бор, сулфати,...), од магнезиумовите суровини. За да се добие безводен растоп, неопходно е целосно да се отстрани водата. Првите 4 молекули вода од $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ се отстрануваат лесно, а последните две – тешко и скапо. Подетален опис на постапките за добивање безводен MgCl_2 е даден во литературата [1–3]. При користење морска вода, Mg^{2+} -јонот најнапред се преведува во кристалохидрат ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [1,3], кој потоа се обезводнува.

Електродобивањето магнезиум се врши главно со постапките развиени од компаниите *IG-Farbenindustrie* (Германија) и *Dow Chemical* (САД). Првата постапка преработува безводен MgCl_2 и се користи во Европа. Втората преработува MgCl_2 со 1,5 молекули вода, се користи во САД, а суровината се извлекува од Мексиканскиот Залив.

Рафинирањето на суровиот магнезиум се врши со претопување во присуство на топители и/или со вакуум-дестилација [2–4].

Во натамошниот текст се објаснети теоретските и технолошките карактеристики на двата процеса за електродобивање магнезиум.

16.1. ЕЛЕКТРОЛИТ

При користење безводен MgCl_2 (IG-постапка), електролитот е четирикомпонентна смеса од MgCl_2 , KCl , NaCl и CaCl_2 , додека при користење на MgCl_2 со 1,5 mol вода (Daw-постапка), електролитот содржи MgCl_2 , NaCl и CaCl_2 . Иако овие системи градат еутектикуми со релативно ниски точки на топење ($385 \div 420$ °C), работната температура е повисока за да може добиениот метален магнезиум да биде во течна состојба (точката на то-

пење на магнезиумот е 650 °C). Усвоен е интервал на **температури** од 700 ÷ 740 °C, при кои се постигнува оптимална вредност на електроспроводливоста, прифатлива растворливост на Mg во електролитот и добро разделување на течниот магнезиум од електролитот.

Добра **електроспроводливост** се постигнува со соодветна комбинација на солите во растопот. На 750 °C релативните електроспроводливости на NaCl, KCl (исто така и на CaCl₂) и MgCl₂ се однесуваат како 3:2:1.

Раздвојувањето на течните фази е релативно едноставно бидејќи разликата во густините меѓу течниот Mg и растопениот електролит е доволно голема.

Густината на електролитот зависи пред, сè, од неговиот состав и од температурата. Со зголемување на односот NaCl:KCl при постојана содржина на MgCl₂, расте и густината на растопот. Со 6 ÷ 10% BaCl₂ разликата во густините се зголемува толку, што загубите на магнезиумот се смалуваат за 6 ÷ 10%. Порастот на температурата ја зголемува разликата во густините.

Вискозноста на електролитот треба да е мала за полесно да се раслојуваат течните слоеви. NaCl и KCl се четири пати потечливи од MgCl₂. Затоа и тие значително го подобруваат одвојувањето на течните фази. Со порастот на температурата, вискозноста опаѓа.

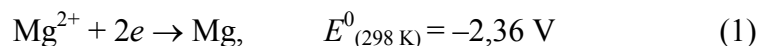
Растворливоста на течниот Mg во растопот опаѓа со зголемувањето на содржината на алкалните хлориди, и тоа повеќе со KCl, отколку со NaCl.

Составот на електролитот при кој се постигнуваат оптимални вредности на параметрите кај Daw-постапката е 25% MgCl₂, 60% NaCl и 15% CaCl₂. Кај IG-постапката тој е со 13% MgCl₂, 35% NaCl, 40% CaCl₂ и 12% KCl.

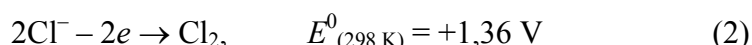
16.2. РЕАКЦИИ НА ЕЛЕКТРОДИТЕ

За разлика од алуминиумот, при електролизата на магнезиумот се одвиваат едноставни електродни реакции.

На **катодата** се одвива разелектризирање на Mg^{2+} -јонот:



а на **анодата** се создава гасен хлор:



Теорискиот напон на разложување на $MgCl_2$ на $700\text{ }^\circ\text{C}$ (973 K) изнесува $2,6\text{ V}$.

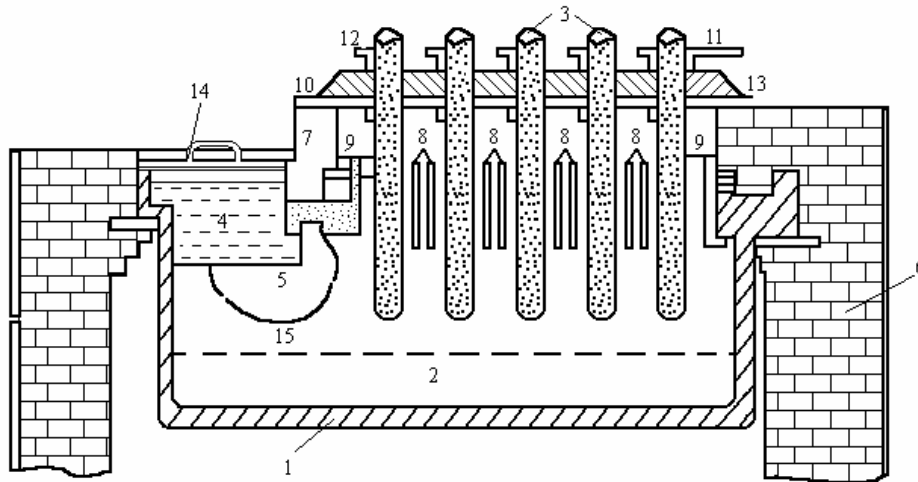
16.3. ИНДУСТРИСКА ИЗВЕДБА

Ќелиите за електродобивање магнезиум се слични со оние за алуминиумот. Нивните општи карактеристики се наведени во погл. 15.1.4.

На сликата 16-2 е прикажана шема на ќелија за електролиза што се користи кај **Дав-постапката**. Таа се состои од челичен лонец со капацитет од околу 10 t растопена сол. Загревањето се врши со посебни грејачи или со Џуловата топлина ослободена при течењето струја низ растопот.

Катода претставува слојот течен магнезиум кој плива врз електролитот.

Анодите се изработени од графит. Во ќелијата има 22 аноди со пречник од околу 20 cm и со должина од $2,7\text{ m}$. Поради присуството на влага, анодите согоруваат, така што е потребно еднаш дневно да се спуштаат.



Слика 16-2. Пресек на ќелијата за елекѝродобивање магнезиум (Daw-постапка),

1) каѝа од челик, 2) преграда, 3) јагленови аноди, 4) течен магнезиум, 5) канали за собирање магнезиум, 6) сид од тула, 7) огноотпорни цигли, 8) дијафрагми, 9) комора за гас, 10) капак, 11) излез на гасот, 12) отвор за додавање магнезиумхлорид, 13) слој од шамот, 14) капак на отворот за вадење магнезиум, 15) отвор во преградата за циркулирање на електролитот

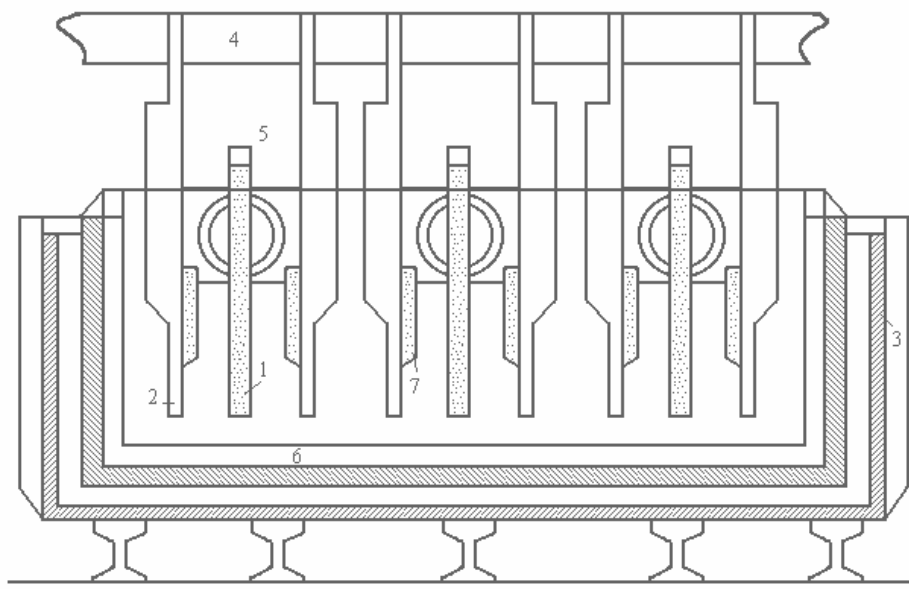
За да се спречи реакцијата меѓу течниот магнезиум и добиениот хлор, катодниот и анодниот простор се разделени со **дијафрагми**. Дијафрагмите се ставаат на горниот дел од анодите и лесно се заменуваат.

Ќелијата е покриена со капак низ кој поминува цевка за одвод на гасниот хлор и има отвори за полнење со електролит.

Ќелијата континуирано се полни, освен кога се вади металот. Течниот магнезиум, преку покриен канал, се излева во резервоар, кој се наоѓа во висина на нивото на електролитот. Металот се вади од резервоарот 2 ÷ 3 пати дневно.

На сликата 16-3 е прикажана ќелија за електролиза според IG-постапката. Таа се состои од челичен санѝак обложен со киселоотпорен и огноотпорен материјал. Одржувањето на ра-

ботната температура се врши со грејачи или со Џуловата топлина ослободена при електролизата.



Слика 16-3. Пресек на ќелијата за електродобивање магнезиум (IG-постапка); 1) аноди, 2) катоди, 3) челична обвивка, 4) шини за довод на струја, 5) излез за хлор, 6) сид од тули, 7) дијафрагми

Катодите се изработени од челик дебел $8 \div 10$ mm и се перфорирани за електролитот полесно да циркулира. Тие се подвижни и се вадат за време на чистењето на ќелијата од милта што се таложи на дното.

Анодите се од графитни блокови со димензии $11,4 \times 140 \times 140$ cm. За разлика од катодите, анодите се статични.

Просторот помеѓу електродите е делумно раздвоен, со прегради од огноотпорни тули.

Металот се вади еднаш дневно од четирите катодни простори во ќелијата. Милта што се собира на дното содржи 10%

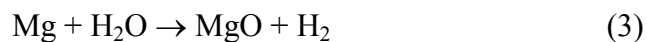
метал и поради тоа понатаму се преработува. Месечно се добиваат $8 \div 10$ t метал по ќелија.

16.4. ИСКОРИСТУВАЊЕ НА СТРУЈАТА

Кај Daw-постапката, искористувањето на струјата изнесува $75 \div 80\%$. Кај IG-постапката тоа е $85 \div 90\%$. Разликата се должи на тоа што во IG-процесот се работи со безводен електролит.

Главна причина за намалување на искористувањето е присуството на примеси (вода, железо, бор, сулфати итн.), што предизвикуваат хемиски реакции во кои магнезиумот повторно се оксидира.

Најштетна примеса во електролитот е **водата**. Во присуство на влага искористувањето на струјата се намалува [2]. Добиениот течен магнезиум реагира со водата и се оксидира:

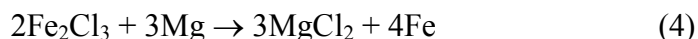


Покрај загуба на катодниот продукт, оваа реакција има и други штетни последици. Така, создадениот MgO се нафаќа врз капките течен Mg и го спречува нивното спојување во единствен течен слој. Исто така, MgO создава мил на дното на ќелијата, при што физички заробува дел од течниот Mg. Вториот продукт – водородот, реагира со MgCl_2 од електролитот и дава HCl кој се меша со анодниот гас. Притоа, не само што го валка хлорот, туку и ги кородира металните делови на ќелијата.

Водата може да биде разложена по пат на електролиза, при што создадениот кислород ги согорува јагленовите аноди и натаму го валка анодниот продукт со CO_2 . На катодата се создава водород, со веќе кажаните штетни последици.

Доволно е во електролитот да има над 0,1% **железо**, па да престане издвојувањето магнезиум. При содржина на железо од 0,04% искористувањето расте до 80%. Железото реагира според реакциите:

- во близина на катодата:



- вака создаденото железо во близина на анодата повторно се претвора во FeCl_3 :



Значи, содржината на Fe_2Cl_3 се обновува, а притоа се трошат и Mg и Cl_2 . Затоа е и важно, при подготовката на електролитот, содржината на железото да се намали под 0,04%.

Присуството на **бор** во електролитот е штетно дури и при 0,001%. Се создава сунѓерест магнезиум кој лесно пристигнува до анодата, каде што реагира со гасниот хлор и повторно дава MgCl_2 . Притоа, искористувањето на струјата може да се намали до 50 ÷ 60%. BCl_3 лесно испарува и минува во анодните гасови. Борот може да се издвои на катодата и да создаде магнезиумови борида.

Сулфатите го оксидираат течниот Mg до MgO и создаваат CO_2 , кој го онечистува хлорот на анодата. Исто така, тие предизвикуваат турбуленција на електролитот, при што капки Mg стигнуваат во анодниот простор и реагираат со гасниот хлор. Овие движења предизвикуваат прскање на оксидната кора врз течниот Mg , со што се создаваат услови нова површина на магнезиумот да оксидира. Содржина на сулфатите од 0,3% го намалува искористувањето и до 70%.

16.5. ПОТРОШУВАЧКА НА МАТЕРИЈАЛИ И ЕНЕРГИЈА

Електродобивањето магнезиум, слично како и кај алуминиумот, се врши со голема потрошувачка на енергија. Кај Дау-постапката потрошувачката е $17 \div 22 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Mg}$, а кај IG-постапката $17 \div 18 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Mg}$. Причина за високата потрошувачка е високиот напон на ќелијата – од 6 до 9 V. Од нив само 2,6 V се неопходни за разложување на MgCl_2 на $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Преостанатиот напон се троши за совладување на отпорот на електролитот и за пренапонот на анодата. Топлината ослободена при течење на струјата низ електролитот се користи за негово загревање.

За производство на 1 t Mg се трошат $4,6 \div 4,7 \text{ t MgCl}_2$, односно 10 t карналит. Потрошувачката на аноди е $100 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ кај Дау-постапката и $25 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ кај IG-постапката. Поголемата потрошувачка кај Дау-постапката е поради присуството на вода во електролитот.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. Hine, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Press, 1985.
- [2] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабишев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский и А. А. Галънбек, *Прикладная электрохимия*, Изд. „Химия“, Ленинградское отделение, 1967.
- [3] C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960.
- [4] С. Хаџи Јорданов, *Елекџрометалурџија и металурџија на реџиќиите метали*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1974.

17. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ НАТРИУМ

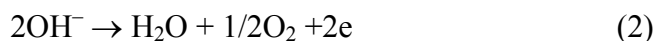
Натриумот е комерцијално најважен алкален метал. Се користи за синтети во органската хемија, за производство на негови соединенија, при металотермиско добивање на електронегативни метали и слично. Тој е силно средство за редукција. Се применува и во нуклеарната техника, во медицината и при изработката на светилки.

Натриумот прв пат бил добиен во 1807 година со електролиза на NaOH (Х. Деви). Подоцна тој масовно се добивал со електролиза во растопен NaOH (технологија на **Кастнер**). Таа се користела до средината на минатиот век. При оваа електролиза се одвиваат следниве реакции:

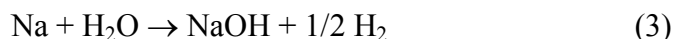
на катодата:



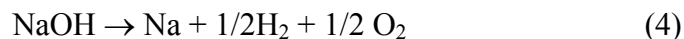
на анодата:



Настанатата вода веднаш реагира со натриумот:



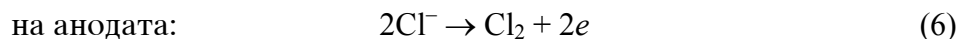
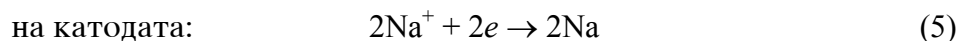
Така, вкупната реакција е:



Од реакциите 1 до 4 се гледа дека половина од добиениот натриум повторно се оксидира до NaOH, така што искористувањето на струјата е 50%, а во практиката и под 45%. Малото искористување на струјата и високата специфична потрошувачка на енергија ($10 \div 11 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Na}$) биле причина за барање поекономични постапки. Од средината на минатиот век се користи Даун-постапката со хлоридни електрлити. Со тоа, Кастне-ровите постројки биле адаптирани во Даун-ќелии.

Електролитот е смеса на растопен NaCl (54%) и CaCl₂ (46%). NaCl се топи на 803 °C, па CaCl₂ се додава за снижување на точката на топење. Смесата со 46% CaCl₂ се топи на 501 °C, а работните температури се 600 ÷ 650 °C.

Во ќелијата се одвиваат следниве реакции:



Катодите се изработени од леано железо и се поставени на страните на ќелијата.

Графитните **аноде** со пречник од 40 cm и височина од 2 m се поставени централно.

Катодниот и анодниот простор се разделени со **дијафрагма** од челична мрежа. Нејзиниот работен век изнесува 20 дена.

Течниот натриум се собира во резервоар кој се празни секои 2 часа. Анодниот гас се одведува преку цевка и содржи 95 – 96% Cl₂, а преостанатото е воздух.

Врз катодата освен течен натриум се издвојува и дел прашковиден метален калциум. Тој се издвојува од натриумот со филтрирање и се користи за високотемпературна редукација на NaCl. На таков начин се постигнува високо искористување во однос на натриумот, а калциум хлоридот се регенерира и повторно се враќа во ќелијата за електролиза.

Искористувањето на струјата кај Даун-технологијата изнесува $75 \div 85\%$ [1–3].

Ќелијата работи со напон од $5,7 \div 6$ V и со густина на струјата од $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Напонот на разложување на натриум хлоридот е 3,4 V, а остатокот отпаѓа на омскиот пад на напонот низ електролитот и се претвора во Џулова топлина, со која електролитот се одржува во течна состојба.

Специфичната потрошувачка на енергија е висока и изнесува $9 \div 10 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Na}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [2] F. Hine, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Press, 1985.
- [3] C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960.
- [4] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабишев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский и А. А. Галънбек, *Прикладная электрохимия*, Изд. „Химия“, Ленинградское отделение, 1967.

18. ГАЛВАНОТЕХНИКА

Со терминот галванотехника се означуваат постапките за нанесување превлеки (метални, оксидни и други) врз метална или врз неметална подлога. Превлеките може да имаат повеќе функции, како на пр.:

- заштита од корозија,
- декоративност,
- подобрување на механичките својства, на електроспроводливоста и друго.

Според начинот на нанесување на превлеката, постапките може да бидат:

1) **гальванизирање** (electroplating (англ.) = електронанесување)

Предметот се поврзува како катода во ќелија за електролиза што содржи јони на нанесуваниот метал. И при дебелина на превлеката од само неколку микрометри се постигнуваат добри заштитни, декоративни или други својства;

2) **гальваноформирање** (electroforming (англ.) = електроформирање)

Врз подлога – калап се нанесува дебел слој од металот, така што се оформува готов производ, обично со сложена површина;

3) **шаложење без струја** (англ. electroless deposition)

Превлеката се нанесува без употреба на надворешен извор на струја. Редукцијата на металните јони се врши

со помош на редуџенси или по пат на цементирање со металот – подлога;

4) **анодно оксидирање**

Предметот се врзува како анода и врз него се создава оксидна превлека (тенок филм) со заштитни или со декоративни својства.

18.1. ГАЛВАНИЗИРАЊЕ

Со галванизирање се нанесуваат многу тенки превлеку, и тоа заштитни ($0,01 \div 25 \mu\text{m}$) или декоративни ($0,25 \div 1 \mu\text{m}$). Катодата е предметот врз кој се нанесува превлеката. Јоните на металот што се таложи се внесуваат со електролитот (слично на електродобивањето) или со растворање на анодата (слично на електрорафинирањето). Во првиот случај анодата е нерастворлива и на неа се издвојува кислород, а во вториот е растворлива и е од металот што се нанесува. Освен врз метална подлога, превлеку може да се нанесуваат и врз неметална површина, најчесто врз пластични маси. Со тоа се добиваат материјали што ги имаат позитивните својства на металите и на пластиката, како: висока тврдина, постојан облик и висока електроспроводливост (кај металите) и мала маса и ниска топлотна проводливост.

Основни карактеристики по кои електронанесувањето се разликува од другите процеси на електродепозиција се:

- 1) неопходно е металната површина да биде чиста, што условува посебна подготовка на површината,
- 2) за да се добијат високосјајни и квалитетни метални превлеку, неопходно е електролитот да содржи соодветни додатоци,
- 3) струјата треба рамномерно да се распределува по целата површина на металот,

- 4) нанесувањето е осетливо и на другите услови на електролизата (температура, мешање на електролитот, вид на анодата и др.).

18.1.1. ПОДГОТОВКА НА ПОВРШИНАТА

Металната површина треба да биде мазна, без мрснотии и други нечистотии, како и да не е покриена со невидлив оксиден филм. Подготовката на површината може да биде:

- механичка,
- хемиска,
- електрохемиска или
- отстранување на мрснотиите

Механичката подготовка се врши со брусење, полирање, обработка во барабан, четкање, песочење или пламено чистење.

Со брусење и џолирање од металната површина се отстрануваат фини метални струшки. По брусењето површината на металот е рамна и мазна, но содржи голем број бразди од абразивниот материјал. Тие се отстрануваат во наредната фаза на полирање, при што се добива огледално сјајна површина.

Со *обработка во барабани* се брусат и се полираат метални предмети што не се тенки и немаат остри рабови. Во ротирачките барабани се додава абразивно средство (кварцен песок, челични струшки, истолчено стакло, корунд, мермер, парчиња кожа, дрвени струшки итн.). При вртењето на барабанот, металните предмети и абразивното средство се подигаат нагоре и откако ќе достигнат некоја височина, се тркалаат надолу триејќи се меѓу себе и со абразивното средство. Оваа обработка може да трае од неколку часа до неколку дена.

Со *четкање* се брусат и се мазнат предмети со нагласено релјефна површина. За таа намена се користат ротирачки четки со влакна од челична или месингана жица. Четкањето е погодно и за отстранување на коварина, како и на превлеки од ме-

тал или боја. Тоа секогаш се врши на мокро, со употреба на раствор од сапун.

Песочењето претставува чистење на металните површини со песок или со сачми од леано железо, кои се исфрлаат со голема брзина во струја од компримиран воздух или течност. На ваков начин се отстрануваат оксидни слоеви, коварина или стари метални превлеку. Песочењето најчесто се користи за чистење леани предмети.

Пламено чистење се врши со специјален пламеник, што се движи над металната површина под определен агол. Под дејство на топлината, корозивните наслаги прскаат и се одлепуваат, органските нечистотии согоруваат и површината се суши. Овој начин е погоден за чистење на големи конструкции.

Хемиската подготовка се врши со нагризување со киселина, хемиско полирање или декапирање.

Со *нагризувањето* се отстрануваат оксидни слоеви создадени во текот на изработката на металниот предмет, како и корозивните продукти. Отстранување на корозивните продукти се врши пред механичката обработка. Изборот на средството за нагризување зависи од природата на површинските наслаги и на металот. Најчесто се користат киселини (H_2SO_4 , HCl или H_3PO_4), а во некои случаи и алкалии (NaOH). Средства за нагризување треба брзо да го раствора оксидот, што помалку да го напаѓа металот, да биде евтино, неотровно, слабо испарливо и да може да се регенерира.

Хемиско полирање се применува во случаи кога не може да се примени механичкото, поради сложениот облик на предметите или кога се бара висока сјајност. Тоа е поедноставно и поевтино од механичкото. Како средства за полирање се користат смеси, како на пример $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$ за бакар и месинг или $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ за челици*.

* Во поново време употребата на H_2CrO_4 се избегнува поради високата токсичност на Cr^{6+} -јонот.

Со *декаїрање* се отстранува тенок, со голо око невидлив оксиден филм, кој не може да се отстрани со претходното полирање. Покрај отстранување на филмот, декапирањето придонесува за подобро прилепување на галванската превлека што треба да се нанесе. Средството за декапирање не треба да го раствора металот, па се избира според неговата природа. Најчесто се користат раствори на H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , NaOH , CN^- итн.

Електрохемиската подготовка може да биде електрохемиско нагризување и електрохемиско полирање.

Со *електрохемиско нагризување* се отстрануваат оксидниот слој и корозивните продукти. Предметот се врзува како катода (катодно нагризување) или како анода (анодно нагризување). При катодното нагризување, оксидите и корозивните продукти се редуцираат или механички се отстрануваат со издвоениот водород. При анодното нагризување тие се раствораат или механички се отстрануваат со кислородот што се издвојува. Предност има катодното нагризување бидејќи притоа не се раствора металот.

Електрохемиското полирање е објаснето во поглавјето 19.2.

Пред нанесување на металната превлека, површината мора да биде чиста, без мрснотии од средствата за полирање или од допирање со раце. Како средства за **чистење** може да се користат алкални раствори: Na_2CO_3 , NaOH , алкални фосфати; синтетички средства – замена за сапуните, органски растворувачи или емулзивни средства. Чистењето се врши со четкање, со варење, со интензивно мешање на растворот, со прскање или со помош на мешање со ултразвук.

Кога металот се нанесува врз **неметална подлога**, нејзината површина треба да се направи електроспроводлива. Во современата галванотехника се развиени постапки за постигнување спроводливост на голем број пластични материјали. Подготовката опфаќа нагризување, сензибилизирање, активирање и таложење без струја на спроводлив филм.

Претходно одмастената површина се *нагризува* во кисел раствор со додаток на некое оксидационо средство. Притоа, се

создаваат канали и шуплини во површинските слоеви, а површината станува хидрофилна. Понатаму, следи *сензибилизирање* и *активирање*. Врз нагризената површина се адсорбира SnCl_2 со потопување во негов раствор. По промивањето, површината се активира во раствор од сол на некој благороден метал. Така, на пример, за нанесување бакар се користи раствор од AgNO_3 во HNO_3 , а за нанесување никел, PdCl_2 во HCl . Sn^{2+} се оксидира до Sn^{4+} , а јоните на благородниот метал ги примаат испуштениите електрони и се редуцираат, при што се создава тенок слој од благородниот метал. На активираната површина се нанесува слој од бакар или никел со помош на таложење без струја (види погл. 18.3), по што површината е подготвена за галванизирање.

18.1.2. ЕЛЕКТРОЛИТИ

Електролитите што се користат за галванизирање на металите содржат компоненти наменети за добивање превлеки со специфични карактеристики. Во галванизацијата електролитите се наречени **бањи**. За добивање превлеки од еден метал може да се користат различни бањи, зависно од намената на превлеката. Покрај јоните на металот, бањите може да содржат основен електролит за подобрување на спроводливоста, комплексирачки средства, органски адитиви за подобрување на сјајноста, за рамнење, за подобрување на структурата, за подобрување на намокрувањето итн. Начинот на дејствување на овие компоненти е даден во поглавјето 6.2.4.

Бањите за галванизирање може да се поделат во три основни групи:

- кисели,
- неутрални,
- алкални.

Киселите бањи се користат за таложење бакар или хром и најчесто се сулфатни или хлоридни. Нитратни бањи ретко се употребуваат бидејќи постои можност нитратниот јон да се редуцира на катодата, при што се намалува искористувањето на

струјата и се влошува квалитетот на превлеката. Тетрафлуороборатите и сулфаматите се многу порастворливи во вода од сулфатите и хлоридите и се користат за таложење превлеки при високи густини на струјата. Тие се користат поретко поради високата цена.

Неутралните бањи се користат за таложење никел, цинк и кадмиум и се слабо кисели сулфатни или хлоридни. Освен таложење на основниот метал се издвојува и водород. Поради тоа, во просторот околу катодата се зголемува концентрацијата на хидроксилните јони и металните јони може да хидролизираат и да минат во нерастворливи хидроксида кои се таложат на катодата. За одржување на рН вредноста во потребните граници, овие бањи содржат пуферски додатоци.

Алкалните бањи се најчесто цијанидни*, а се користат за таложење бакар, сребро, злато, цинк, кадмиум, месинг и бронза. Металите во овие бањи се во облик на комплексни јони. Таложењето на комплексните јони е проследено со зголемување на пренапонот, при што се добива поситнозрнест депозит.

При **изборот на бањата** за галванизирање, треба да се води сметка солите на металот што се таложи да бидат растворливи во вода и постојани, анјоните да не се редуцираат на катодата, да се добиваат квалитетни депозити и да не се скапи. Од аспект на катјоните, пожелно е присуство на едновалентен катјон на металот што се таложи, поради поедноставниот механизам на реакцијата на размена на полнежи. Исклучок е таложењето на бакарот од кисели бањи, каде што се користи сол на двовалентен бакар.

Ако користената сол не обезбедува доволна проводливост, се додаваат соли на натриумот или на калиумот. Тие може да бидат сулфатни, хлоридни, нитратни, флуороборатни, сулфатни или цијанидни, зависно од видот на бањата. Подобра

* Во поново време се избегнуваат поради високата токсичност на CN^- -јонот.

спроводливост имаат калиумовите соли, но поради цената почесто се користат поевтините натриумови соли.

18.1.3. РАСПРЕДЕЛБА НА ГУСТИНАТА НА СТРУЈАТА

Рамномерна распределба на густината на струјата е услов за добивање превлека со рамномерна дебелина. Дури и кога катодата и анодата се наполно рамни и еднакви по димензии, дебелината на превлеката не е рамномерна, бидејќи струјните линии на рабовите се погусте и превлеката на тие места е подебела. Распределбата на густината на струјата е условена со геометријата на катодата (**примарна распределба**), спроводливоста на електролитот и пренапонот на таложее на металот (**секундарна распределба**) и со постоењето дифузиски ограничувања (**терцијарна распределба**). Со соодветен избор на обликот на електродите, претходната подготовка на предметот што се галванизира, електролитот, неговото мешање, температурата и густината на струјата на таложее, може да се постигне оптимална распределба на густината на струјата и со тоа да се добие иста дебелина на превлеката по целата површина.

18.1.4. АНОДИ

Анодите што се користат во галванизацијата може да бидат растворливи (како при електрорафинирањето) и нерастворливи (како при електродобивањето).

Секогаш кога е можно, се користат **растворливи аноди** на металот што се таложува. Во тој случај реакциите на анодата и на катодата се исти, но во спротивна насока, концентрацијата на металните јони во електролитот се одржува иста, а анодното и катодното искористување на струјата е еднакво, скоро 100%.

Ако металот гради јони со различни валентни состојби, на анодата треба да ѝ се зададе потенцијал при кој се создаваат јони со саканата валентност. Обично тоа е пониската валентна

состојба, со исклучок на бакарот, кој се раствора до Cu^{2+} , а не до Cu^+ .

Анодите треба да се обликуваат така што да се создава малку анодна мил. Анодната мил може да содржи оксид или хидроксид на металот што се раствора, парчиња метал што се одрониле и нерастворливи компоненти од анодата. Затоа чистотата на металот – анода треба да биде висока, но не премногу бидејќи високочистите метали се поскапи и афинитетот кон пасивирање им е поголем. За да се спречи преминот на анодната мил во електролитот, анодите се ставаат во соодветни вреќички од платно или од некој друг вештачки материјал.

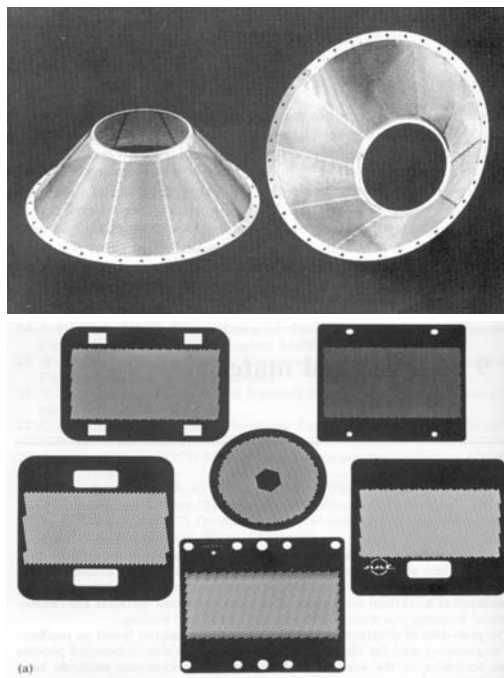
За постигнување високо искористување на струјата, анодата не смее да се пасивира. Потенцијалот на анодата не смее да го надмине потенцијалот на пасивирање, затоа што со пасивирањето престанува растворањето на анодата и, наместо тоа, се ослободува кислород.

Кога металните јони не се создаваат на анодата, а континуирано се таложат врз катодата, настанува нивно исцрпување од растворот. Затоа треба да се обезбедат услови растворањето да се изведува при потенцијали во активното подрачје. Тоа се постигнува со користење аноди со голема површина, па густината на струјата е мала, а потенцијалот постојано се наоѓа во активното подрачје. Исто така, пасивирањето се спречува со додавање хлоридни јони или комплексирачки средства, кои го разоруваат оксидниот филм.

Во некои случаи мора да се користат нерастворливи – инертни аноди. Тогаш извор на метални јони за добивање на превлеката е електролитот. Концентрацијата на металните јони опаѓа со тек на времето, па тие мора одвреме навреме да се додаваат во електролитот. На анодата се издвојува кислород, па треба да се користат материјали со мал пренапон на кислородната реакција. Такви се DSA-електродите (види погл. 1.3.) или, пак, титански електроди превлечени со платина.

18.2. ГАЛВАНОПЛАСТИКА (ЕЛЕКТРОФОРМИРАЊЕ)

Електроформирањето претставува процес на електролиза, со кој директно се добиваат метални предмети. Тоа е слично со галванизирањето, само што се таложи дебел слој метал кој се отстранува од катодата во вид на оформен предмет. Со електроформирањето најпрво се добивале тенки фолии, а денес се добиваат лимови, мрежички, бесшевни перфорирани цевки, алатки во печатарската и во индустријата за грамофонски плочи итн. (сл. 18-1).



Слика 18-1. Предмети изработени со помош на електроформирање

При електроформирањето, металот се таложи врз катода што го има обликот на предметот што треба да се добие и се нарекува **калап**. Калапите можат да бидат метални или неметални. Метали и легури за изработка на калапи се месингот,

алуминиумот, цинкот и неговите легури, не'рѓосувачки челик итн. Од неметалните материјали се користат пластични маси, гипс или восок, кои мора претходно да се направат електро-спроводливи. Постапката на металзирање е идентична со онаа што се користи при галванизирање на неметални материјали (погл. 18.1.1).

Калапот треба лесно да се одвојува од формируваниот предмет. Врз металните калапи се нанесува слој што го спречува слепувањето со исталожениот метал. Такви слоеви може да се формираат со третирање на калапот со различни растворени соли, како на пример, хромати, борати, сулфиди, оксалати и др. Притоа се создаваат мономолекуларни слоеви од соединенија на соодветните соли, со што не се нарушуваат димензиите на калапот. Калапите изработени на овој начин може да се употребуваат повеќе пати. Меѓутоа, при изработка на предмети со сложена геометрија, често пати е невозможно одвојувањето на предметот од калапот. Во такви случаи, калапот по електролизата се уништува. Таквите калапи се изработуваат од лесно топливи метали или легури, од восок или пак од пластични материјали кои лесно може да се растворат со органски растворувач.

Покрај калапите, за добивање предмети со сакан облик и димензии, потребни се **аноде** со соодветен облик, **непроводливи штитници** во просторот меѓу анодата и катодата и, во некои случаи, т.н. „**крадливи катоди**“. Крадливите катоди не се дел ниту од моделот ниту од добиениот предмет. Тие имаат функција да ја намалат брзината на таложење на металот на делови од предметот во нивна близина. Бидејќи го намалуваат искористувањето на струјата, нивната употреба е ограничена само во неопходни случаи.

Електролитите што се користат при електроформирањето се многу слични со оние што се користат при галванизирањето. Составот на електролитот зависи, пред сè, од својствата на предметот што треба да се добие.

18.2.1. ЕЛЕКТРОФОРМИРАЊЕ МЕТАЛНИ ФОЛИИ

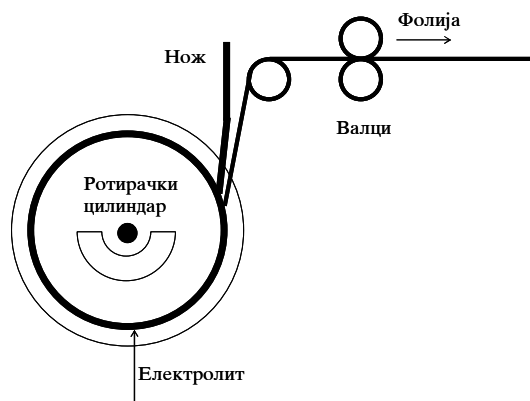
Наједноставен процес на електроформирање е изработката на метални фолии.

На сликата 18-2 е дадена шема на електроформирање фолии.

Калапот-катода е метален цилиндар, делумно потопен во електролитот. Анодата е поставена концентрично со катодата, а може да биде растворлива или нерастворлива. Електролитот се меша со компримиран воздух. Врз катодата што ротира се таложува тенок слој метал, кој се издвојува со нож, а потоа се рамни и се намотува или се сече во табли.

Дебелината на металната фолија зависи од густината на струјата и од брзината на ротирањето на катодата. На пример, при формирање на никелни фолии од сулфаматен електролит со струја од $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и ротирање од $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, се добива фолија дебела $0,5 \text{ mm}$ и широка до 1 m . За разлика од фолиите добиени со валање, кои се поскапи колку што се потенки, електролитските фолии се поскапи колку што се подебели. Затоа и за добивање тенки фолии се користи електроформирањето.

На ист начин се добиваат и тенки метални мрежички, само што калапот мора да има спроводливи и неспроводливи зони.

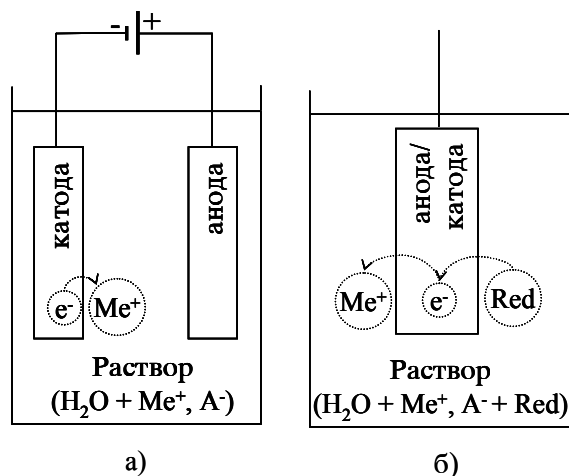


Слика 18-2. Шематски приказ на процесот на електроформирање метални фолии

18.3. ТАЛОЖЕЊЕ БЕЗ СТРУЈА

Таложењето на метали и легури без струја (*electroless deposition*) е во експанзија поради предностите што ги има над другите постапки. Тоа се:

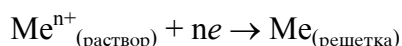
- не е потребен надворешен извор на енергија,
- и врз нагласено релјефни површини се добиваат превлеки со униформна дебелина,
- може да се металзираат и неспроводливи и полупроводливи површини,
- металите може да се легираат и со неметали (на пр., со фосфор, бор и други).



Слика 18-3. Шематски приказ на ќелија за таложeње
а) со струја и б) без струја

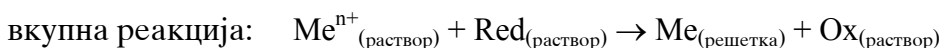
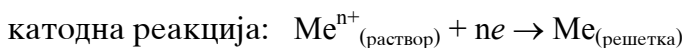
За да го разбереме таложeњето без струја, на сл. 18-3 тоа е споредено со таложeњето „со струја“ (т.е. во ќелии за електролиза).

Во ќелија за електродепозиција, металот се таложува според реакцијата:



Електроните што ги прима металниот јон потекнуваат од надворешен извор на струја.

Во ќелијата за таложеење без струја, извор на електрони е редукионо средство (Red). Анодна реакција е оддавањето електрони од редукионото средство на каталитичката електрода, а катодна реакција е преминот на електрони од електродата на катјонот. Каталитичката електрода е истовремено и анода и катода, а електродните реакции се:



Електрода при таложеењето без струја, е всушност предметот што се металзира. Таа треба да е добар катализатор на реакциите на издвојување водород и негово оксидирање. Подготовката на електродната површина е исто како и при галванизирањето на металите. Ако е површината неметална, претходно се металзира по пат на активирање и сензибилизирање (види погл. 18.1).

Електролитот е воден раствор што содржи редукионо средство и додатоци за соодветната намена, како лиганди, пуфери, стабилизатори и забрзувачи.

Редукионото средство може да биде борхидрид, хипофосфит, боран, формалдехид или хидразин.

Лиѓандиите, или комплексирачки агенси, влијаат врз активноста на металните катјони и го спречуваат таложеењето метални хидроксида. Најчесто се користат органски киселини (моно- и дикарбонски, оксикарбоксилни и аминокиселини), амонијак, органски амини и пирофосфати.

Пуфериие одржуваат константна концентрација на водородните јони, а се користат ацетати, оксиацетати, цитрати, соли на млечната киселина и др.

Стабилизаториие се додаваат за да се спречи таложење на металот во вид на прав во почетната фаза на процесот. Тие го забавуваат саморазложувањето на електролитот, а со тоа и таложењето на металот, и овозможуваат добивање квалитетни превлеку. Стабилизатори се јони на тешки метали (Pb^{2+} , Sn^{2+}), органски и неоргански соединенија на S, Se, Te и Tl, органски алифатски и незаситени киселини и други.

Забрзувачиие се додаваат за да се компензира забавачкото дејство на стабилизаторот. Тоа се обично растворливи флуориди, алифатски дикарбоксилни киселини и др.

При таложењето без струја, покрај металот секогаш се издвојува и водород, кој потоа анодно се оксидира. Затоа и електродата треба да има каталитичко дејство врз овие две реакции. Вкупниот механизам на процесот ги содржи реакциите:

анодни реакции:

- 1) дехидрогенизирање: $\text{Red}_{(\text{раствор})} \rightarrow \text{Red}_{\text{адсорбиран}} + \text{H}_{\text{адсорбиран}}$
- 2) оксидирање: $\text{Red}_{\text{адсорбиран}} + \text{OH}^-_{(\text{раствор})} \rightarrow \rightarrow \text{RedOH}_{(\text{раствор})} + e$
- 3) рекомбинирање: $\text{H}_{\text{адсорбиран}} + \text{H}_{\text{адсорбиран}} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$
- 4) оксидирање на водородот
 - во базна средина: $\text{H}_{\text{адсорбиран}} + \text{OH}^-_{(\text{раствор})} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$
 - во кисела средина: $\text{H}_{\text{адсорбиран}} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{раствор})} + e$

катодни реакции:

- 1) редуцирање на металот: $\text{Me}^{n+}_{(\text{раствор})} + ne \rightarrow \text{Me}_{(\text{s})}$
- 2) редуцирање до водород
 - во базна средина: $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{раствор})}$
 - во кисела средина: $2\text{H}^+_{(\text{раствор})} + 2e \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$

18.4. АНОДНО ОКСИДИРАЊЕ

Освен со катодно таложење, превлеки може да се нанесуваат и со анодно оксидирање. Добиените оксидни превлеки имаат изолаторски, декоративни, антикорозивни и други корисни својства. Типичен пример за анодно оксидирање е алуминиумот*. Тој е секогаш превлечен со природен оксиден слој, многу тенок но компактен и слабо порозен, така што успешно ја пасивира површината и ја прави отпорна на корозија. Отпорноста повеќекратно се зголемува ако оксидниот слој се создаде по електрохемиски пат.

Електролитот содржи анјони што го олеснуваат оксидирањето на подлогата. Такви анјони се сулфатните, оксалатните, фосфатните, боратните и др.

За разлика од катодното нанесување на металните превлеки, оксидните превлеки се создаваат врз анодата. Катодата е од нерастворлив метал или од графит и на неа се издвојува водород.

Механизмот на реакцијата на анодно оксидирање е комплексен и недоволно разјаснет. Дел од оксидираниот алуминиум се раствора во електролитот. Во сулфатен електролит, при оптимални услови на електролизата, во оксидот останува најмногу 61% од оксидираниот алуминиум.

Има и случаи кога оксидот не се раствора во електролитот, туку се акумулира врз површината и создава изолаторски слој чија дебелина е пропорционална на применетиот пренапон. Кога овој слој ќе стане толку дебел што веќе не може да се движат јони низ него, практично престанува течењето на струја, а со тоа престанува и создавањето оксид. Ова се применува при производство на алуминиумски фолии за електролитски кондензатори.

Во спротивни случаи, кога при оксидирањето не се создава изолаторски слој, оксидниот слој е порозен и дебел. Ваквиот

* Комерцијалната постапка на овој процес е попозната како **елоксирање**.

порозен слој апсорбира бои и намерно се наноси кога површината на алуминиумот треба да се обои.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [2] S. Đorđević, M. Maksimović, M. Pavlović i K. Popov, *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, 1997.
- [3] *Primena pulsних režima u galvanskoј tehnici*, Urednici M. Pavlović and A. Dekanski, Centar za elektrohемију, Beograd, 1992.
- [4] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohемијско inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [5] C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960.
- [6] J. H. Lindsay and T. J. O'Keefe, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, N° 26, Eds. B. E. Conway et al., Plenum Press, New York, 1984.
- [7] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабышев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский и А. А. Галънбек, *Прикладная электирохемия*, Изд. „Химия“, Ленинградское отделение, 1967.
- [8] *Modern Electroplating*, 3rd Edition, Edited by H. H. Uhlig, The Electrochemical Society Series, John. Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [9] Г. А. Садаков, О. В. Семенчук, Ю. А. Филимонов, *Технология галванопластики*, „Машиностроение“, Москва, 1979.
- [10] *Metal Finishing Guidebook and Directory*, Metals and Plastics Publications, Inc. Hackensack, 1990.

19. ПРИМЕНА НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА ВО МАШИНСВТО

19.1. ЕЛЕКТРОПРОФИЛИРАЊЕ

Електропрофилирањето (англ. *electromachining*) е постапка на планирано анодно растворање на површината на метални предмети, со цел да се добијат профили, длабнатини или дупчиња. Постапката е наменета за изработка на сложени машински делови од специфични материјали во авионската, во ракетната и во други техники. Таа има предности над класичната механичка обработка, како и над другите постапки за профилирање (термичката, хемиската и сл.).

Со електропрофилирањето се изработуваат сложени делови, со висока точност и со добри толеранции, со отстранување многу материјал, и тоа од многу тврди метали и легури. Исто така, поедноставено е вршењето сложени и осетливи операции, без да се создадат гребнатинки, прснатини, остри или рапави рабови. Избегната е и појавата на внатрешни напрегања и дефекти, со што е зголемен работниот век на металниот дел.

На сликата 19-1 се прикажани примери на метални делови изработени со електропрофилирање.

Електропрофилирањето е интердисциплинарно подрачје и неговиот развој досега многу повеќе се базира на практични искуства отколку на научни сознанија.



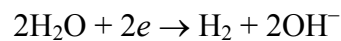
Слика 19-1. Метални делови изработени со електропрофилирање

Анодата добива облик што е копија (во негатив) на профилот на катодата, наречена алатка.

Анодата е металниот дел што се раствора со реакцијата:



На катодата интензивно се издвојува водород, така што прикатодниот слој се збогатува со хидроксилни јони:



Хидроксилните јони со растворениот метал градат талог од хидроксид $Me(OH)_n$.

За да се преслика обликот на катодата, електродите мора скоро да се допираат, а густината на струјата мора да е многу

голема. Електролитот принудно се одведува од тесниот простор меѓу електродите, и тоа со голема брзина.

Брзото одведување на електролитот е неопходно за отстранување на создадениот метален хидроксид и други примеси (јаглерод и неметални вклучоци) што се раствораат од металот. Во спротивно се намалува спроводливоста на електролитот и се влошува распределбата на струјата, па анодата нерамномерно се раствора. Интензивното отстранување на електролитот е неопходно и за одведување на топлината развиена поради големата густина на струјата.

Високите густини на струјата (и до $400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) овозможуваат рамномерно растворање на металот.

Малата раздалеченост меѓу електродите го намалува омскиот пад низ електролитот, а со тоа се постигнува повисока работна густина на струјата. Искуствено, оптимално растојание меѓу електродите е околу $0,1 \div 1,5 \text{ mm}$. За да се одржува константно растојание, катодата (алатката) е подвижна и постојано се поместува кон анодата (металниот предмет).

Спроводливоста на електролитот треба да биде висока, за да може да тече струја со висока јачина. Најчесто се користат раствори на NaClO_3 или NaClO_4 , кои овозможуваат добра контрола на димензиите на добиениот профил, добар изглед на површината и висока брзина на отстранување на растворениот метал. Меѓутоа, лоша страна им е запаливоста и експлозивноста, поради што се преземаат посебни мерки. Електролитот треба да го спречи пасивирањето на анодата, за таа континуирано да се раствора.

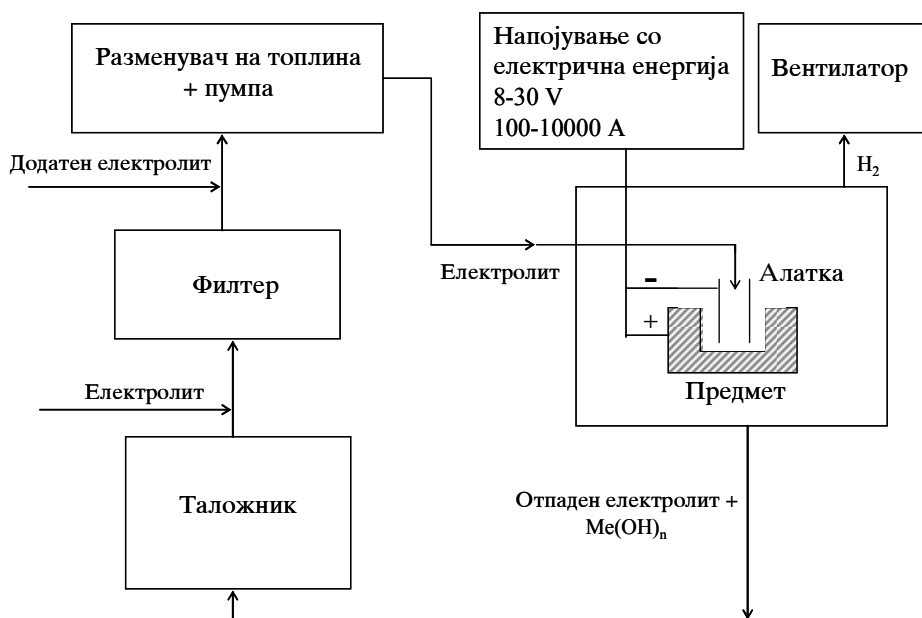
Поради големите брзини на протокот, се создава многу отпаден електролит, агресивен, корозивен, па и експлозивен. Електролитот се регенерира и, пречистен, повторно се враќа во процесот на електролиза.

Алатката (катодата) е важен елемент во ќелијата за електропрофилирање. Од неа зависи обликот и димензиите на

профилот или дупката што треба да се постигне, како и распределбата на струјата низ анодата. Изработката на алатката треба да биде со висока точност на димензиите.

За да се добие саканиот облик, алатката (Cu, Cu-W легури, челик) на некои места се изолира со неспроводливи делови (гума или епоксидна смола). Распределбата на струјата зависи од обликот на челната површина на алатката. Околу алатката се поставува насочувач, кој овозможува рамномерен проток на електролитот по должината на површината на металот.

На сликата 19-2 е прикажана шема на електропрофилирањето.



Слика 19-2. Шематски приказ на постројка за електропрофилирање

Келијата за електролиза е само дел од целата постројка, во која доминираат елементите за снабдување со електрична енергија и за прочистување на отпадниот електролит.

19.2. ЕЛЕКТРОПОЛИРАЊЕ

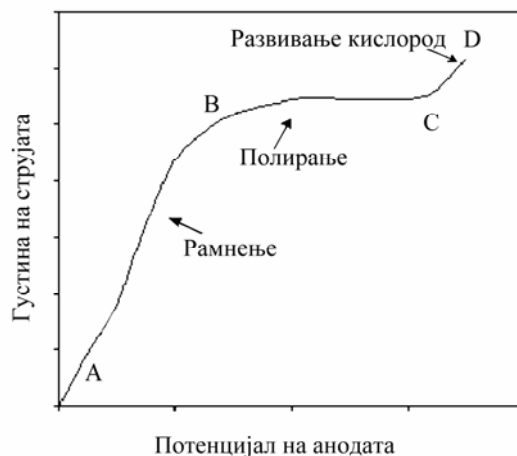
Со помош на електролиза може да се добијат фини и сјајни метални површини.

Електролитското полирање е анодно растворање, при што се одвиваат два последователни процеса: израмнување на нерамнините од површината (макроскопски ефект) и постигање сјајна површина (микроскопски ефект).

Се применува за добивање украсни предмети со висок сјај, за подготовка на електродите за електрохемиски испитувања, за подготовка на примероци за металографски испитувања и за изработка на делови отпорни на корозија.

Со ова полирање се избегнуваат нежелните појави што настануваат при механичкото полирање. (Површинскиот слој на механички полираниот метал има структура различна од внатрешноста, а може да има напрегања и микрогребнатинки, кои се причина за брзо кородирање.)

Параметрите на полирањето (густината на струјата и потенцијалот) се определуваат врз основа на поларизациската крива на анодно растворање на металот (слика 19-3).



Слика 19-3. Зависност на густината на струјата од потенцијалот на анодата при електрополирање

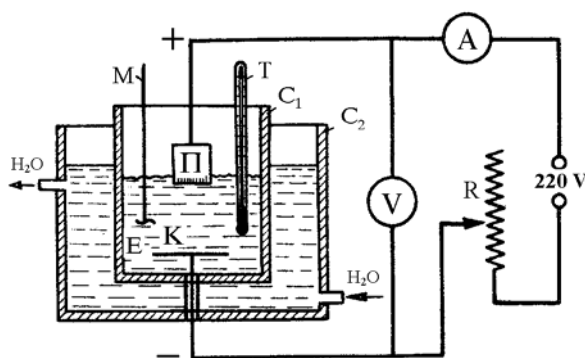
На почетокот на анодното поларизирање, подрачје АВ, се создава нагризена и матна површина. Натаму, во подрачјето ВС, се постигнува гранична струја и нагло зголемување на потенцијалот, се одвива полирање, и се создава фина и сјајна површина. При уште попозитивни потенцијали, над точката С, почнува издвојување кислород што го влошува полирањето.

При **макроскопското рамнење** на површината, испупчените делови поинтензивно се раствораат од вдлабнатите. Имено, растворањето се одвива низ филм од продукти на растворањето, кој налега над површината, така што дебелината над испупчените делови е помала отколку над вдлабнатите. Низ потенките зони над испупчените делови полесно се отстрануваат металните јони настанати со растворањето, така што растворањето е поинтензивно на ваквите места. Со тоа ги снемјува испупчувањата и површината се рамни. Филмот од продукти има смалена електрична спроводливост, па и неговиот отпор полесно се совладува на местата каде што е потенок (а тоа се испупчувањата), и тука се концентрира флуксот на растворање.

Ефектот на **микроскопско создавање сјајна површина** се должи на рамномерното, неселективно растворање по одредени кристални рамнини. Ваквото растворање се должи на постоењето тенок компактен оксиден слој со рамномерно распоредени пори, поради што и растворањето е рамномерно и се добива сјајна површина.

На сликата 19-4 е прикажана шема на ќелија за електролитско полирање.

Ќелијата е сместена во сад за ладење со вода. На дното на ќелијата е сместена катодата, изработена од челик, платина, алуминиум, графит или олово. Над катодата, на горниот дел од ќелијата се нурнува металот за полирање, кој е анода. Најчесто користени електролити се раствори на H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 и други. Се користат и смеси на $HClO_4$ со органски соединенија. Во електролитот може да се користат и органски адитиви, како глицерол, алкохоли, етри итн.



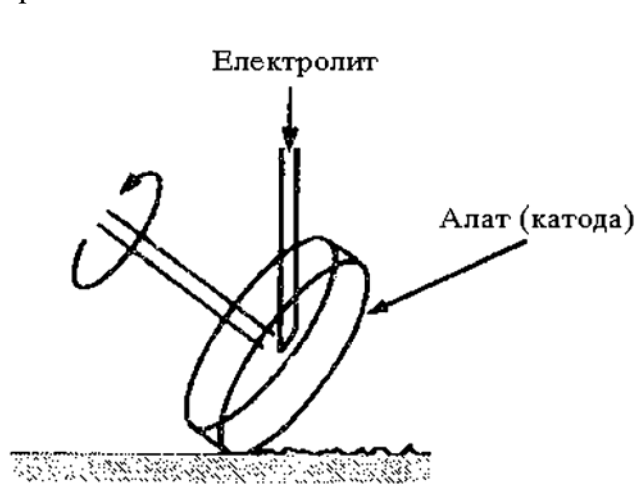
Слика 19-4. Шема на ќелија за електрополирање
П – проба, К – катода, Е – електролит, М – мешалка, Т – термометар, C_1 – стаклен сад, C_2 – надворешен сад за ладење на електролитот, А – амперметар, V – волтметар, R – променлив отпорник

19.3, ЕЛЕКТРОЛИТСКО БРУСЕЊЕ

Механичкото брусеење на тврдите метали и на нивните уште потврди карбиди (како W, Ti, Mo, Co и сл.) е отежнато со ограничениот избор на материјали за брусеење, како и со честото прекинување на брусеењето заради острење на алатката. Слично како и кај полирањето, и при брусеењето се менуваат структурните и механичките карактеристики на површинскиот слој. Решение е најдено во примената на анодно растворање во комбинација со механичко брусеење.

Така, на пример, при електролитското брусеење на легура на Co, TiC и WC, интензивно се раствора кобалтот, а карбидите не се раствораат туку преминуваат во оксидрати. На металната површина остануваат растресени карбидни зрнца и оксиден слој на металите што анодно се раствориле. Тие лесно се отстрануваат по механички пат. Дел од легурата што се отстранува механички е занемарливо мал во однос на електролитски растворениот.

На сликата 19-5 е прикажана шема на уред за електролитско брусеење. Алатка е тркало од бакар, во кое се втиснати дијамантски зрна како абразив. Тркалото за време на брусеењето ротира и е катода, а металот што се брусил е анода. Електролитот излегува од тркалото, оддалечено само 0,025 mm од металната површина.



Слика 19-5. Шематски приказ на уред за електролитско брусеење

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [2] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [3] E. C. Potter, *Electrochemistry, Principles and Applications*, prevod na hrvatski jazyk, Školska Knjiga, Zagreb, 1968.
- [4] E. Rumyantsev and A. Davydov, *Electrochemical Machining of Metals*, MIR Publishers, Moscow, 1989.
- [5] J. P. Hoare and M. A. LaBoda, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Eds. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, Volume 2: *Electrochemical Processing*, Plenum Press, 1981.

20. ПРИМЕНА НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА ВО НЕОРГАНСКАТА ТЕХНОЛОГИЈА

Електролизата се применува во базната неорганска технологија за добивање елементи и соединенија. Таа е технолошки, економски и еколошки најоправдана постапка за производство на водород, хлор, кислород, алкалии и друго. Во табелата 20-1 се наведени некои процеси на електролиза со кои се добиваат неоргански продукти.

Табела 20-1

Неоргански производи што се добиваат со електролиза

Електролиза	Продукти	Реакции	
		Анода	Катода
Вода	H ₂ , O ₂	4OH ⁻ → O ₂ +2H ₂ O+4e	2H ⁺ + 2e → H ₂
Хлор-алкална	Cl ₂ , NaOH, H ₂	2Cl ⁻ → Cl ₂ + 2e	2H ⁺ + 2e → H ₂
Хипохлорити	1 фаза: ClO ⁻	2Cl ⁻ → Cl ₂ + 2e	2H ⁺ + 2e → H ₂
		Хидролиза:	
Хлорати	2 фаза: ClO ₃ ⁻	Cl ₂ + H ₂ O → HClO + HCl	
		Cl ₂ + 2OH ⁻ → ClO ⁻ + Cl ⁻	
		Диспропорционирање:	
		2HClO + ClO ⁻ → ClO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2Cl ⁻	

Електролиза	Продукти	Реакции	
		Анода	Катода
Перхлорати	ClO_4^-	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 4\text{e}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$
Хлороводородна киселина	H_2, Cl_2	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$
Водороден пероксид	1фаза: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}$ $2\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ Хидролиза:	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$
	2фаза: H_2O_2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	
Натриум хидросулфат	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	$2\text{HSO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Калиум перманганат	KMnO_4	$2\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$
Манган диоксид	MnO_2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$
Оловно белило	2PbCO_3	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$
	Pb(OH)_2	$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO} + 2\text{H}^+$	

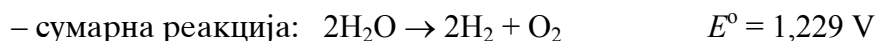
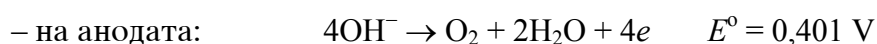
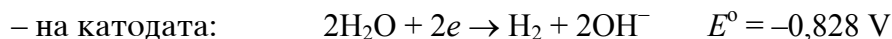
20.1. ЕЛЕКТРОЛИЗА НА ВОДАТА

Примарна цел на електролизата на водата е да се добие водород, додека кислородот што се издвојува на анодата е спореден производ. Водородот во хемиската индустрија се користи при добивањето амонијак, метанол, хидриди и други соединенија, во петрохемиската индустрија за добивање синтетички бензин, во металургијата како редуценс, итн.

Водородот е енергенс со голема содржина на енергија. Поради тоа, од него како алтернативно гориво многу се очекува. Во рамките на т.н. **економија на водородот**, интензивно се проучуваат добивањето, преносот и чувањето, како и повторната конверзија во електрична енергија на водородот.

Електролизата е едноставна постапка за добивање чист водород, со предност во однос на процесите како гасификација на јаглен, термичко разлагање на природен гас или нафта. Сепак, засега електролизата е економски оправдана само кога електричната енергија е евтина, што е случај со земјите со моќни хидроцентрали (на пр. Канада, Норвешка).

При електролиза на водата ($\text{pH} = 4$), се одвиваат реакциите:



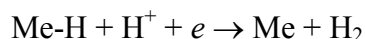
Врз метални катоди водород се издвојува со сложен механизам. Прво се добива атом на водородот кој е адсорбиран врз металната подлога:



а потоа интермедијарот Me-H создава молекул на водородот реагирајќи со друг таков интермедијар:



или со јон на водородот:

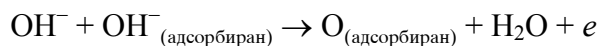
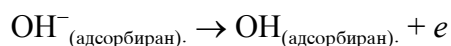


По кој механизам ќе се издвои водородот зависи од условите на електролизата (материјалот на катодата, pH , температурата и слично).

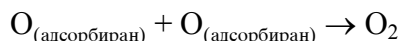
Кислородот исто така се издвојува со сложен механизам. Реакцијата почнува со адсорбирање OH^- – јони врз анодата:



Адсорбираниот хидроксилан јон се разелектризира до адсорбиран атом на кислородот:



а на крај два адсорбирани атома се рекомбинираат во молекул:



Спроводливоста на растворот се постигнува со додавање киселина, база или сол во водата. Поради лошата спроводливост солите ретко се користат. Киселините се најдобри електроспроводници, но се агресивни и ги напаѓаат електродите и садовите за електролиза. Затоа електролизата на водата се врши во алкални раствори. Најчесто се користи раствор на NaOH (20%) или KOH (30%).

Електродите треба да се отпорни на корозија, а водородот и кислородот да се издвојуваат врз нив со мал пренапон, што значи да имаат електрокаталитичка активност.

Традиционално, најпогодни метали за **катода** се никелот и железото, со доволна корозивна отпорност во базна средина и со добра каталитичка активност. Често се користат легури, како на пример: Ni-S, Ni-Al, Ni-Zn и синтеруван никел.

Никелот е погоден материјал и за **аноде**, поради добрата електрокаталитичка активност за издвојување на кислородот. Се користи како синтеруван метал импрегниран со NiOOH, како мешан оксид со кобалт или, пак, како железна легура. Може да се користат и аноде од Pt, Pd, бронзи, DSA и други.

Поради големиот афинитет меѓу водородот и кислородот, при што може да настане експлозија, анодата и катодата се разделуваат со дијафрагма. Во поново време се користат и јоноизменувачки мембрани.

Оптимална температура при која електроспроводливоста е висока, а корозивноста на електродите поднеслива е околу 80°C. На таа температура рамнотежниот потенцијал се намалува од 1,229 V до 1,146 V. Во табелата 20-2 се наведени типич-

ни вредности за сите видови пренапон во ќелија за електролиза на водата.

Табела 20-2

Компоненти на напонот во ќелијата за електролиза на вода на 80°C

Вид потенцијал/пренапон	Ознака	Потенцијал (V)	Удел (%)
Напон на разложување на водата	E_T	1,146	52
Пренапон на издвојување на O ₂	η_O	0,35	16
Пренапон на издвојување на H ₂	$-\eta_H$	0,47	21
Омски пад низ електролитот	IR	0,098	4,4
Омски пад низ дијафрагмата	IR_d	0,017	0,7
Пренапон од меурчињата гас во електролитот	η_m	0,1	4,6
Пад на напонот низ металните спроводници	$IR_{pr.}$	0,03	1,3
Вкупно	$V_{vk.}$	2,21	100

Современиот развој на електролизата на водата се движи во насока на:

- **зголемувањето на температурата** на електролизата за да се намали напонот на разложување на водата, кој е најзастапен во вкупниот напон на ќелијата. Се развиваат материјали отпорни на корозија при повишени температури;
- **зголемувањето на притисокот на електролизата** незначително го зголемува напонот на разложување на водата, но затоа значително го намалува пренапонот што го предизвикуваат меурчињата гас. При висок притисок во ќелијата, гасните продукти се веќе компримирани и не се потребни компресори. Според тоа, сумарниот ефект на примена на повишени притисоци е позитивен;

- **развој на нови електродни материјали** со подобрена каталитичка активност, стабилност и сл. Тоа се интерметални соединенија на каталитички активни метали со други, на пр.: Ti–Ni, Mo–Ni, Ni–Al;
- **развој на нови видови ќелии** за електролиза со примена на јоноизменувачки мембрани, па и ќелии со цврст полимерен електролит. Со јоноизменувачки мембрани напонот на ќелијата е помал, електродните реакции побрзо се одвиваат и се избегнува користењето азбест во дијафрагмите.

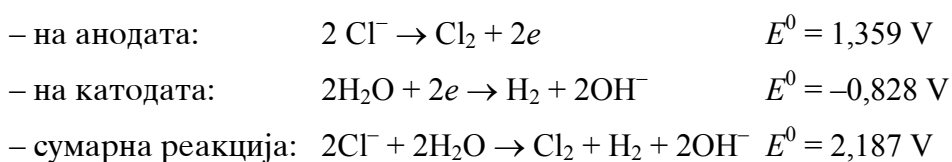
20.2. ХЛОР-АЛКАЛНА ЕЛЕКТРОЛИЗА

При електролизата на воден раствор на NaCl се добиваат хлор и NaOH, како и водород (кој е спореден продукт).

Хлорот се применува при производството на поливинилхлорид, органски растворувачи, пропилен оксид, неоргански хемикалии, за белење на целулозата и хартијата, за пречистување на водата итн.

Натриумхидроксидот се користи при производството на текстил, хартија, глиница, при синтеза на некои органски и неоргански соединенија, при преработка на нафтени деривати, како средство за чистење итн.

При хлор–алкалната електролиза на pH = 14 се одвиваат реакциите:

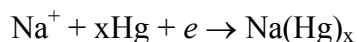


Слично како и при електролизата на водата, и овде се добиваат гасови со меѓусебен афинитет кои реагираат експлозивно. Поради тоа електродите мора да бидат раздвоени.

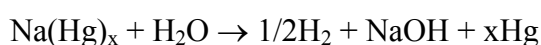
Постојат три вида ќелии за хлор-алкална електролиза, и тоа со:

- живина катода,
- дијафрагма и
- мембрана.

Кај ќелиите со живина катода, на анодата се развива хлор, а на катодата се создава амалгам на натриумот:



Создадениот амалгам се разложува со вода во посебен сад:



Водородот и натриумхидроксидот се прибираат како конечни продукти, а живата се враќа во ќелијата за електролиза.

Традиционално, анодите за издвојување хлор биле графитни. Во поново време тие се заменети со димензионално стабилни аноди, DSA, со низок пренапон на издвојување на хлорот, и со издржливост до 100 °C, при што се намалува напонот на разложување на солта, како и омскиот пад на напонот на електролитот, а хлорните меурчиња лесно се одвојуваат од анодата.

Електролит е 30% раствор на NaCl, односно KCl во случај на производство на KOH. Електролизата се врши на температура од 50 до 90 °C.

Кај другите два типа ќелии електродните реакции се исти, само што просторот помеѓу електродите е раздвоен со азбестна дијафрагма, односно со јоноизменувачка мембрана. Најчесто употребуваните мембрани се изработени од полимерни материјали слични на тефлонот, на пример, флуоројаглероден полимер со вградена сулфонска група, т.н. *нафион*, или карбоксилна група, т.н. *флемион*.

Катодите обично се од нискојаглеродни челици врз кои водородот се издвојува со мал пренапон, а и корозивните и електрокаталитички својства задоволуваат. За подобрување на електрокаталитичките својства, челикот се превлекува со ни-

кел со мала содржина на сулфур или селен, волфрам, молибден, кобалт и сл.

Аноди се DSA, како и во претходниот случај.

Секој вид ќелија има предности и недостатоци.

Така, **ќелиите со живина катода** се доста сложени и потребно е стриктно одржување на режимот на електролизата. Живата е штетна за човековото здравје и за околината. Меѓутоа, со оваа постапка директно се добива квалитетен NaOH, без натамошна доработка. Исто така, густините на струјата се високи, па електролизата се одвива брзо и не се потребни голем број ќелии.

Ќелиите со дијафрагма работат со мали густини на струја, а добиениот натриум хидроксид треба да се доработува. Користењето азбестни дијафрагми веќе не е прифатливо. Меѓутоа, манипулацијата со ќелиите е многу поедноставна отколку со живините.

Ќелиите со мембрана имаат предност над другите, иако густините на струјата им се мали. Се добива квалитетен хидроксид и водењето на процесот е едноставно. Еколошки се најповолни, бидејќи не се користат супстанции како живата и азбестот.

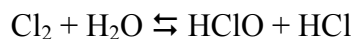
Ќелиите со живини катоде, како и азбестните дијафрагми веќе се напуштени. Перспективата на хлор–алкалната електролиза е во ќелиите со мембрани.

20.3. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ ХЛОРАТИ

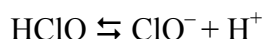
Хлоратите се агенси со оксидирачки својства што масовно се користат во хемиската индустрија. Така, во текстилната и во индустријата за хартија се користат за белење, а во хербицидите и при производството на кибрити и хлоратен експлозив – како оксиданс. Најчесто се користи натриум-хлоратот. Од хлоратите со натамошна електролиза, се добиваат перхлорати.

Постројките за електролиза најчесто се составен дел на фабриките за производство на хартија. Ваквите капацитети се лоцирани на места богати со шуми (суровина за хартија) и со воден потенцијал (заради евтината електрична енергија). Така, водечки производители се скандинавските земји, Канада, САД и Јапонија.

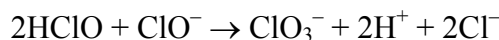
Електролитското добивање на хлоратите може да се одвива на два начина. Првиот е ист со хлор-алкалната електролиза: на анодата се издвојува гасен хлор, а на катодата водород, само што анодниот и катодниот простор не се разделени. При тоа, гасниот хлор се раствора во електролитот (кој сега е поалкален) и се хидролизира:



Хипохлорестата киселина дисоцира до хипохлоритен јон:

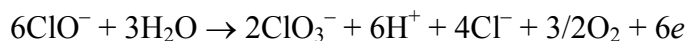


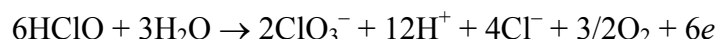
Со натамошно диспропорционирање на хипохлорестата киселина и хипохлоритниот јон, се создава конечниот продукт – хлоратот:



Од 6Cl^- -јона што се оксидирале на анодата до Cl_2 , само еден ќе даде хлоратен јон, а другите пет повторно се редуцираат до Cl^- -јони. Значи, за создавање 1 mol хлорат се троши количество на електрицитет од 6F.

Вториот начин за добивање хлорати е со натамошно анодно оксидирање на хипохлоритот, односно на хипохлорестата киселина:





Потрошувачката на електрична струја при добивањето хлорати со овие реакции е поголема (се трошат 9, а не 6 фаради струја), така што овој начин е понекономичен. Затоа и хипохлоритните јони треба да се отстранат од анодната површина. Електролитот што содржи хипохлоритни јони се носи во делот на ќелијата во кој нема електроди или се префрла во друг сад, каде што се врши реакција на диспропорционирање.

Исто така треба да се спречи и редуцијата на добиениот хипохлорит врз катодата. Имено, при избалансирано редуцирање на H^+ -јони врз катодата и оксидирање на Cl^- -јоните на анодата, рН на електролитот останува непроменет.

Доколку на катодата се одвива и делумно редуцирање на хипохлоритни јони, се нарушува овој баланс и електролитот постепено ќе станува сè покисел. За да се спречи тоа, во електролитот се додаваат бихроматни јони кои врз катодата создаваат порозен филм од хромен оксид. Ваквиот филм го спречува транспортот на хипохлоритните јони до катодата.

Катодите се изработуваат од нискојаглероден челик, а анодите од титан превлечен со оксиди на Ti и Ru, т.н. DSA. Може да се користат и превлекуци од Pt и Ir.

Специфичната потрошувачка на електрична енергија при електродобивањето на хлоратите е околу $4,5 \div 6,5 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, при искористување на струјата од $95 \div 97\%$. Вака големо искористување на струјата се постигнува со оптимизирање на параметрите на електролиза. Така, со намалување на растојанието меѓу електродите се намалува омскиот пад на напонот, но се зголемува оксидирањето на хипохлоритите.

Со интензивирање на протокот на електролитот ефикасно се отстранува хипохлоритот од анодата, но се намалува искористувањето на струјата. Оптимален проток на електролитот е $0,2 \div 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Температурата се одржува на 60 до $80 \text{ }^\circ\text{C}$, а густината на струјата на $300 \div 600 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

20.4. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ ФЛУОР

Покрај хлорот и неговите соединенија, со помош на електролиза може да добијат и другите халогени елементи и соединенија. Основните принципи на овие електролизи се слични со оние на хлор-алкалната, иако секој елемент има свои специфични технолошки карактеристики. Позначајно е електродобивањето на флуор, развиено за потребите на нуклеарната технологија. Имено, тој се користи за добивање UF_6 , кој се употребува при разделувањето на изотопите на уранот ^{235}U и ^{238}U еден од друг.

Како електролит за електродобивање флуор се користи растоп од KF и HF во однос 1:2 мола. Електроодните реакции се слични како кај хлор-алкалната електролиза: на анодата се издвојува флуор, а на катодата водород. Поради вршењето електролиза во растопен електролит, не е едноставно да се избераат електроодни материјали, да се подготви електролитот и да се регулираат анодните ефекти.

Поради големата агресивност на електролитот, мал број материјали може да се користат за електрооди и за кадата за електролиза. Катодите се најчесто од нискојаглероден челик, а анодите од јаглерод – аморфен, порозен и слично.

Електролитот се добива со комбинација на соли, така што се постигнува задоволувачка спроводливост, добро квасење на електроодите, ниска точка на топење и јони што овозможуваат електроодните реакции да бидат едноставни.

Искористувањето на струјата е релативно високо (90 ÷ 95%), но специфичната потрошувачка на енергија е голема ($15 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Температурите се 80 ÷ 100 °C.

Со електролиза се врши флуорирање и на некои јаглеводороди. Добиените соединенија се користат во производството на пластични маси и површински активни материи.

Флуорирањето претставува аноден процес, додека на катодата се издвојува водород. И оваа електролиза се карактери-

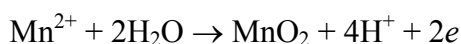
зира со комплексност на технолошките решенија. Како електролит се користат раствори на соодветни органски соединенија во безводен HF. Анодите се изработени од никел, а катодите од нискојаглероден челик.

20.5. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ МАНГАНДИОКСИД

Мангандиоксидот се користи пред сè за производство на примарни, т.н. Лекланшеови батерии, а и како оксиданс во хемиската и во фармацевтската индустрија.

Квалитетот на Лекланшевите батерии зависи од својствата на MnO₂, (големината на кристалните зрна, распоредот на атомите и грешките во кристалната решетка, степенот на хидратација и други). Мангандиоксидот произведен со електролиза има оптимални својства. Затоа и масовно се произведува, иако е четири пати поскап од природниот минерал пиролузит.

При електродобивањето анодно се оксидира манганова сол, на пример, MnSO₄:



Анодната реакција е доста комплексна и ја следат дополнителни реакции, како хидролиза и диспропорционирање на адсорбираните манганови специи. На катодата се издвојува водород.

Киселината што се синтетизира при електролизата се користи за растворање на MnCO₃ или MnO до растворлив MnSO₄.

Електролитот е закиселен раствор на MnSO₄. Анодите се од графит, оловен диоксид или титан, а катодите од стандардни материјали за издвојување водород.

Во класичните ќелии MnO₂ се таложи врз анодите и поремено се лупи. Во современите ќелии се добива колоиден талог од MnO₂, кој континуирано се отстранува со пумпи или со соодветно движење на електролитот.

Искористувањето на струјата е 75 до 95%, зависно од зачестеноста на непожелните реакции, како на пример, издвојување O_2 , создавање Mn^{3+} и сл. Температурата при електролизата е $80 \div 100^\circ C$.

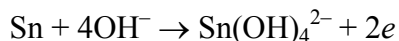
20.6. ЕЛЕКТРОДОБИВАЊЕ МЕТАЛНИ СОЛИ

Електролизата дава можност и за добивање соли на металот чии јони се раствораат од анодата, а не се таложат врз катодата. Ова се постигнува, на пример, со разделување на анодниот од катодниот простор во ќелијата за електролиза. Тогаш металните јони се акумулираат во анодниот простор, а низ сепараторот минуваат некои други јони (на пример H^+ јони од анолитот во католитот или анјони од католитот во анолитот) и тоа во стехиометриски изедначено количество. На ваков начин јоните на металот што се раствора од анодата може да се внесат во чист раствор што содржи јони потребни за добивање на соодветната сол.

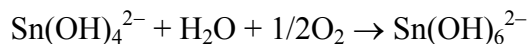
Со испарување на растворувачот (или на друг начин), од анолитот се добива сол на металот-анода, и тоа со чистота што не се постигнува со други хемиски или термички методи. Чистотата на солта ја определува чистотата на металот-анода и на употребениот електролит. Електролитот најчесто е киселина, така што водородните јони минуваат низ сепаратор од катјонска мембрана и на катодата се ослободува водород гас.

Карактеристичен пример е добивањето $AgNO_3$, каде што во електролит – азотна киселина се раствора анода од сребро.

Пример за електродобивање на комплексна сол е калиум станатот. Во раствор на КОН анодно се раствора калајот, при што се одвива реакцијата:



Со натамошно пропуштање воздух низ анолитот, станиот $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ се оксидира до станат $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$:



кој потоа се извлекува од анолитот како сол $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. Hine, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Press, 1985.
- [2] N. Ibl and H. Vogt, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Eds. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, Volume 2: *Electrochemical Processing*, Plenum Press, 1981.
- [3] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [4] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [5] C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960.
- [6] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабышев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский и А. А. Галънбек, *Прикладная электрохимия*, Изд. „Химия“, Ленинградское отделение, 1967.
- [7] S. Hadži Jordanov, P. Paunović, O. Popovski, A. Dimitrov and D. Slavkov, Electrocatalysis in the last 30 years – from precious metals to cheaper but sophisticated complex systems, *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **23**, p-p. 101–112 (2004).
- [8] M. M. Jakšić, Advances in electrocatalysis for hydrogen evolution in the light of the Brewer–Engel valence–bond theory, *Int. J. Hydr. Energy*, **12**, p-p. 727–752 (1987).
- [9] B. Sørensen, *Renewable Energy*, Elsevier science Ltd., 2004.

III ДЕЛ

ЕЛЕКТРОЛИЗА – ДРУГИ ПРИМЕНИ

FIFTY YEARS OF *Aluminum*



HE PUT A "PRECIOUS METAL" IN KITCHENS

Charles Martin Hall, whose discovery of the electrolytic process for producing aluminum made the metal available for commercial use. In 1888, four years after his death.



The Strange Story OF THE Magic Metal



By
Edwin Teale

JUST half a century ago, the commonest metal in the earth's crust was as rare as silver. Prof. Frank F. Jewett, of Oberlin College, Oberlin, Ohio, was pointing out this curious paradox in his chemistry class in the spring of 1883.

"If any of you can extract aluminum in commercial quantities," he concluded with a smile, "you are sure of a fortune."

A slender student in one of the front rows nudged his neighbor. "I'm going after that metal!" he whispered.

That was the beginning of one of the most dramatic achievements in chemical research. The student was Charles Martin Hall. Hardly three years later, in a woodshed workshop, using makeshift apparatus and homemade batteries, he achieved the goal which the greatest scientists in the world had failed to attain.

On February 23, 1888, Hall applied to Jewett's laboratory with a few small buttons of silvery metal in his hand. It was the first aluminum produced by the method which now turns out the world's supply of more than 375,000,000 pounds a year.

These buttons are still in existence. No one has the world of aluminum metal, but few of the millions who take this metal for granted know its amazing history. Few realize that less than a century ago, platinum and aluminum jewelry sold for exactly the same price; that, at the Paris Exposition of 1875, a lump of aluminum occupied a place of honor next to the crown jewels; that in 1884, when the 100-ounce aluminum cap was cast for the Washington Monument, it was exhibited in the window of a Fifth Avenue jeweler, in New York City.

A side post for use in railroad rolling stock construction being erected at a mill. The silvery metal is used in high-speed trains.

FEBRUARY, 1938

Напис по повод 50-годишнината од производството на алуминиум според постапката на Herault и Nail (на фотографијата лево)

21. ОРГАНСКА ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

Со помош на електролизата може да се синтетизираат органски соединенија, без да се употребат посебни реагенси за редуција или за оксидација. Едноставно, само со менување на (пре)напонот и густината на струјата се постигнуваат услови за редуција или оксидација и саканиот продукт се добива со соодветна брзина. При користење соодветни метални електроди (со развиена површина), можно е и нивно каталитичко дејство.

Во 1849 година Колбе прв успеал да синтетизира органско соединение со електролиза. **Колбеовата реакција** е оксидација на сол на органска киселина (чиј анјон е, општо, RCOO^-), при што се добива јаглеводород:



До наредната синтеза се чекало цел век.

Дури во 1952 година било извршено оксидирање со електролиза на фураните. Со тоа започнала да се развива современата **органска електрохемија**. Причина за вака бавниот развој е што органските соединенија се малку растворливи во водни раствори. Исто така не е едноставно да се конструира ќелија за електролиза од која лесно ќе се извлекуваат продуктите.

Развојот на електрохемијата во **неводни електролити**, т.е. примената на **органски електролити** натаму го забрзала напредокот на органската електрохемија. Освен тоа, бил развиен

и метод за електролиза на нерастворливи органски соединенија кои се суспендираат или се емулгираат во водата со интензивно мешање во присуство на површински активни материи.

Денес, со помош на електролиза се добиваат голем број органски соединенија.

Во табелата 21-1 се наведени некои органски продукти кои комерцијално се добиваат по пат на електролиза.

Табела 21-1

Реакции и производи на некои органски електролизи

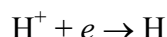
Реактант	Продукт
Акрилонитрил	Адипонитрил
Гликоза	Сорбитол
Малеинска киселина	Сукцинска киселина
Нитробензен	Анилин сулфат
Нафталин	Нафтохинон
Оксална киселина	Глиоксална киселина
Хексафлуоропропен	Хексафлуоропропен оксид
Диметил сулфид	Диметил сулфоксид
Етил/Грињар	Тетраетил олово

21.1. ПРОЦЕСИ НА РЕДУКЦИЈА

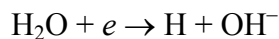
При редукцијата на органски соединенија, врз катодата настанува адиција на водородот во двојните или во тројните врски, или пак супституција на електронегативните функционални групи на органските соединенија со водород.

Процесот може да се подели на две етапи.

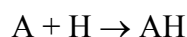
1. Во првата етапа на катодата, со редукција, се создава водород:



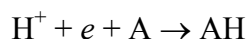
или



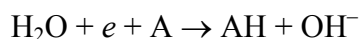
2. Во втората етапа органското соединение А реагира со добиениот атом на водородот и чисто хемиски се редуцира:



Вкупниот процес е:



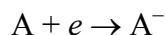
или



Ако пренапонот за издвојување водород врз катодата е голем, бавен степен на вкупниот процес е првата етапа на реакцијата, така што брзината не зависи од концентрацијата на органското соединение во растворот. Доколку, пак, водородот се издвојува со мал пренапон, бавен степен е втората етапа и брзината зависи од концентрацијата на органското соединение. За полесно одвивање на реакцијата меѓу органското соединение и водородот се користат катализатори. Тоа се јони на металите што постојат во повеќе валентни состојби, како, на пр. јони на титанот, ванадиумот, хромот и други. Така, Ti^{4+} -јонот се редуцира до Ti^{3+} , кој лесно го редуцира органското соединение, а при тоа самиот повторно се оксидира до Ti^{4+} .

При синтеза на органски соединенија кои се редуцираат на потенцијали попозитивни од оној на водородот, на катодата ќе се редуцира органското соединение до анјон A^- , кој натаму реагира со водородниот јон H^+ и дава конечен продукт АН. И оваа реакција се одвива во две етапи:

1) редуција на органското соединение на катодата:



2) реакција меѓу добиениот анјон и водородниот јон:



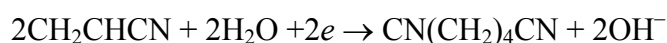
При директно редуцирање на соединението врз катодата, брзината на реакцијата е определена со неговата адсорпција

врз металот – катода. Затоа е важна природата на катодата. Најповолни се металите со рамнотежен потенцијал близок до оној на реагирање на органското соединение.

На сл. 21-1 е прикажан напонскиот ред на металите кои се користат како катоди. Означено е и подрачјето на потенцијали за редуција на органското соединение. Во овој случај најповолни би биле катоди од Pb или Cd.

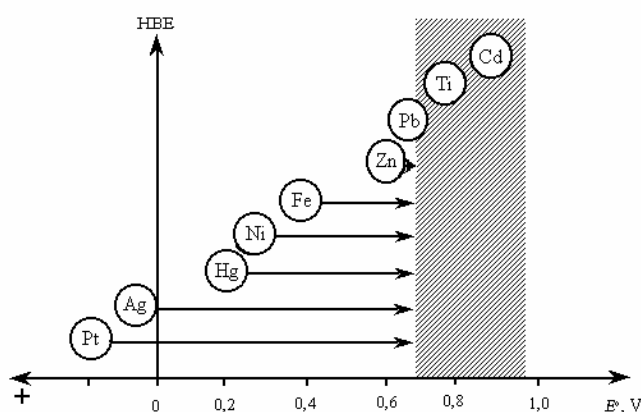
При комерцијалното производство на **адипонитрил** (интермедијар при добивањето **најлон 66**) се одвиваат следниве електродни реакции:

– на катодата се редуцира акрилонитрилот:



– на анодата се издвојува кислород.

Во современата Монсанто-постапка, електролит е емулзија на акрилонитрил во 15% воден раствор на кисел натриум-фосфат со 0,4% етил-бутил-амониум. Електроди се биполарни прачки од нискојаглероден челик. За подобрување на корозивната отпорност, челикот се превлекува со кадмиум. Напонот во современите ќелии е 3,85 V, што е само 30% од оној во поранешните постапки.



Слика 21-1. Напонски ред на металите – катоди за редуција на органски соединенија

21.2. ПРОЦЕСИ НА ОКСИДАЦИЈА

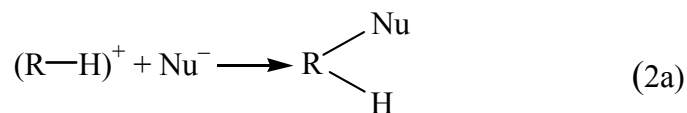
Долго време не било познато кои процеси се одвиваат при анодното оксидирање на органски соединенија. Причина за тоа е што, истовремено со оксидирањето на органското соединение, и анодата се раствора или се оксидира по површината. Со тоа површината на анодата сосема се менува, а и се создаваат нови специи, па се отежнува изучувањето на анодниот процес. Меѓутоа, ова не било пречка успешно да се синтетизираат соединенија. Механизмот на оксидирањето на голем број соединенија бил разјаснет многу време по практичната изведба на нивната синтеза.

Органските соединенија може **директно и индиректно** да се оксидираат по пат на електролиза.

Прв чекор при **директната оксидација** е одземање електрон и создавање органски катјон–радикал:



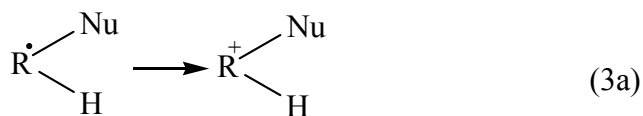
Ваквиот радикал натаму реагира со соединение со поголем афинитет кон водородот, на пример со нуклеофилни специи (Nu^-), според реакцијата:



или пак со оддавање протон од катјонскиот радикал на некоја база (B), при што се создава неутрален радикал:

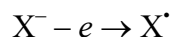


И во двата случаја, ако добиениот продукт има потенцијал понегативен од појдовното соединение, настанува натамошно оддавање електрони на анодата:

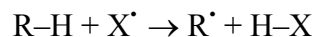


по што добиените катјони повторно реагираат со нуклеофилните, односно со базните специ и формираат конечни продукти.

При **индиректното оксидирање**, најнапред се оксидираат ањоните присутни во електролитот, при што се создава неоргански радикал:

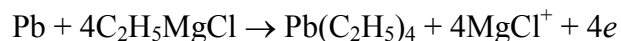


кој понатаму се соединува со водородот од органското соединение:

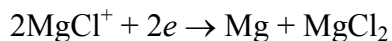


Оксидација на органско соединение е добивањето **тетраетил олово**, кое комерцијално се произведува по пат на електролиза. Електролитот е етерски раствор на Грињаровиот реагенс кој се оксидира врз оловна анода. Катода е внатрешниот дел од челичната цевка која истовремено е и плашт на ќелијата. Во текот на електролизата се одвиваат реакциите:

– на анодата се оксидира Грињаровиот реагенс:



– на катодата со редукција се создава магнезиум:



ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. П. Федотев, А. Ф. Алабышев, А. П. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский и А. А. Галѓнбек, *Прикладная электрохимия*, Изд. „Химия“, Ленинградское отделение, 1967.
- [2] *Organic Electrochemistry, An introduction and Guide*, Eds. M. M. Baizer and H. Lund, Marcel Dekker Inc., 1983.
- [3] S. Zečević, S. Gojković i B. Nikolić, *Elektrohemijsko inženjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [4] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [5] C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960.
- [6] J. O'M. Bockris and S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993).
- [7] K. Kōstner and H. Wendt, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Eds. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, Volume 2: *Electrochemical Processing*, Plenum Press, 1981.
- [8] D. B. Hibbert, *Introduction to Electrochemistry*, MacMillan Press Ltd., 1993.

22. ПРИМЕНА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈАТА ВО ЗАШТИТАТА НА ЖИВОТНАТА СРЕДИНА

Во поново време се појави и забрзано се развива нова дисциплина – инженерство за заштита на животната средина (англ. *Environmental Engineering*). Таа се занимава со сите аспекти на заштита и унапредување на животната средина и со одржливо користење на залихите материјали и енергија на Земјата [1–3].

Подрачјето е интердисциплинарно, така што и електрохемијата има место во заштитата на животната средина.

Делот од електрохемијата што се занимава со оваа проблематика е наречен еколошка електрохемија (англ. *Environmental Electrochemistry*).

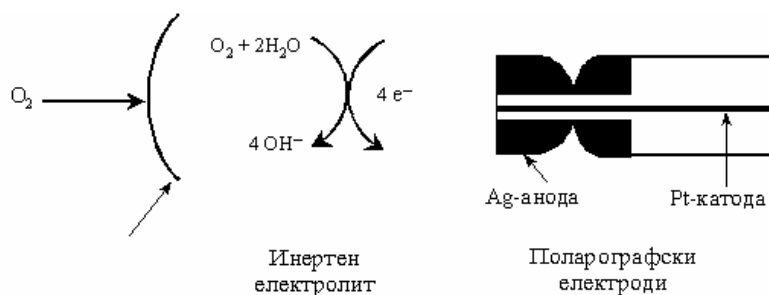
Основни подрачја на интерес на еколошката електрохемија се:

- **еколошка дијагностика**, која ја изучува примената на електрохемиските методи за определување на видот и концентрацијата на загадувачите, органски и неоргански [4, 5],
- **електроремедијација**, која ја изучува примената на електрохемиските постапки за разградување на загадувачите во сите средини (атмосфера, води и почва) [5],
- рециклирање на металите [5, 6],
- алтернативни извори на енергија [6–8], и др.

22.1. ЕКОЛОШКА ДИЈАГНОСТИКА

За детектирање на загадувачите се применуваат електрохемиски методи за анализа – како лабораториски така и теренски. Се користат, на пример, електрохемиски сензори со мембрана, кои претставуваат минијатурни ќелии за електролиза со цврст или со течен електролит. Според електрохемискиот метод, сензорите може да бидат **потенциометриски, амперметриски, волтаметриски, кондуктометриски** и сл. Според средината, може да бидат наменети за **цврсти, течни, гасни средини, биосензори** и слично.

На сликата 22-1 е прикажана шема на Кларков амперметриски гасен сензор за детекција на кислородот.



Слика 22-1. Мембрански сензор за детекција на кислород базиран на Кларкова електрода

Сензорот се применува за детекција на кислород во различни средини (атмосфера, индустриски флуиди, крв итн.). Се состои од платинска катода и сребрена анода нурнати во електролит, најчесто раствор на KCl и соодветен пуфер. Тие се одвоени од испитуваниот раствор со гас-пропустлива мембрана од тефлон, силиконска гума или полиетилен. Кислородот дифундира низ мембраната и се редуцира на површината на сензорската електрода. Детектираната струја е пропорционална на брзината на дифузијата на кислородот, а со тоа и со неговиот парцијален притисок во испитуваниот примерок. Потенцијалот

на катодата зависи од природата на електродните материјали и на користениот електролит.

Електрохемиските техники за детекција се застапени и во комбинирани аналитички техники, на пример за електрохемиска детекција во јонската хроматографија, или пак во капиларната електрофореза.

Електрохемиската детекција има доста предности над другите [2]. Така, со помош на електрохемиски сензори во HPLC (течна хроматографија под висока прецизност) се определуваат траги на фенилуреа (хербицид) во загадена вода, и тоа со **селективност** поголема отколку при детекцијата со ултравиолетова светлина (UV). Електрохемискиот сензор е десетина пати **поосетлив** од UV и од флуоросцентните методи. Поради едноставната **преносливост**, овие сензори се погодни за теренски испитувања. Една од најважните предности им е **економичноста**.

22.2. ЕЛЕКТРОРЕМЕДИЈАЦИЈА

Со поимот **електроремедијација** се означува пречистувањето отпадни води, гасови и почва со примена на електрохемиски процеси, како на пример **электролиза, електроосмоза, електрофореза и миграција на јоните**.

Електроремедијацијата има повеќе предности во однос на класичните постапки за ремедијација (физички, хемиски, физичко-хемиски, биолошки, високотемпературна инсинерација, пиролиза итн.).

- **Электролизата е чиста технологија**

Единствени реагенси се електроните, т.е. истонасочна струја. Нема потреба за додавање други хемикалии, па нема ни остатоци.

- **Универзална приспособливост**

Со електролиза може да се третираат голем број органички, неорганички или биохемиски загадувачи во цврста, гасна или во течна состојба, без оглед дали се позитивно или негативно наелектризирани. Продуктите на електролизата обично наоѓаат примена. Постои голем вариетет на електрохемиски ќелии, како и на електродите вградени во нив. Тоа се однесува и на обликот, димензиите и капацитетот на ќелиите. Така, капацитетот може да варира од микролитри до милиони литри.

- **Рационалност**

Електрохемиските процеси се одвиваат на многу пониски температури и притисоци отколку соодветните класични постапки (високотемпературна инсинерација, суперкритична оксидација итн.). Ќелиите за електролиза по својата природа се такви што загубите на енергија поради падот на напонот и распределбата на струјата се минимални.

- **Селективност**

Електролизата се врши на строго определени потенцијали, при што се редуцираат, односно се оксидираат токму оние специјии за кои е таа наменета.

- **Погодност за автоматизација**

Дизајнот на ќелиите и природата на параметрите на електролизата се погодни за автоматска регулација и контрола.

- **Економичност**

Едноставната опрема и раководење со процесот, како и рационалното трошење енергија, ја прават оваа технологија поекономична од класичните.

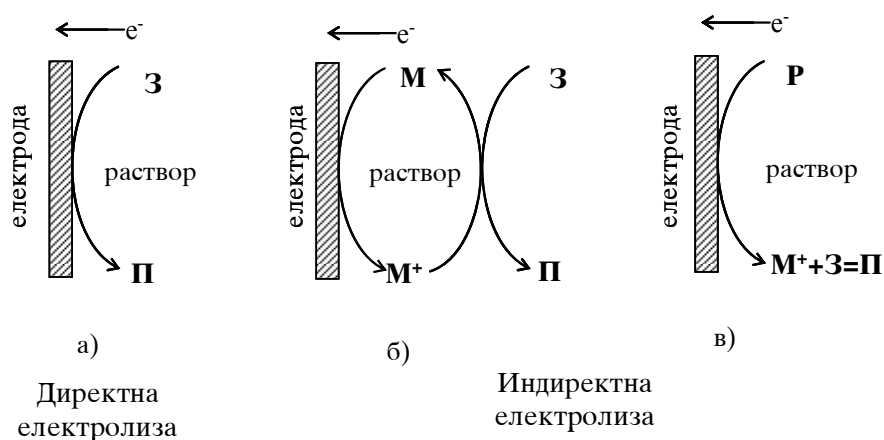
Основните карактеристики на електроремедијацијата во различни средини, како и видовите загадувачи што може да се отстранат, накратко се опишани во текстот што следи.

22.2.1. ОТПАДНИ ВОДИ

Прочистувањето отпадни води со електрохемиски методи најчесто се врши кога тие содржат тешки метали (од погоните за електродобивање или електрорафинирање на металите, од галванизација, од фотолаборатории итн.). Меѓутоа со електроремедијацијата може да се отстранат и/или да се неутрализираат и голем број органски загадувачи од погоните на органската хемиска индустрија. Исто така, електрохемиски може да се третираат и природните води што се наоѓаат во близина на минерални (рудни) наслаги.

Електролизата на отпадните води може да биде директна или индиректна (сл. 22-2).

При **директната електролиза** загадувачите разменуваат полнежи со самата електродна површина, додека при **индиректната електролиза** размената на полнежи се врши преку посредник (медијатор) кој разменува полнежи на електродата, а добиениот продукт реагира со загадувачот.



Слика 22-2. Електролиза на отпадните води;
 а) директна, б) индиректна реверзибилна и в) индиректна иреверзибилна
 Z = загадувач; M = медијатор; P = продукт

Медијаторот може да биде додаден однадвор, да потекнува од електролитот или од електродата. Ако тој останува во електролитот и по отстранувањето на загадувачите, станува збор за **реверзибилна** индиректна електролиза (сл. 22-2б), а ако гради соединение со загадувачот и го напушта системот, електролизата е **преверзибилна** (сл. 22-2в).

При директната електролиза загадувачите се неутрализираат со оксидирање или со редуцирање. Со **анодно оксидирање** претежно се отстрануваат органските загадувачи, како феноли, циклични (ароматични) амини, халогени- и нитродеривати, биомаса, анјони на карбоксилни киселини, формалдехид, алкохоли, циклохексан, трибутилфосфат итн. Од неорганските загадувачи со директна електролиза се отстрануваат цијанидите и тиоцијанатите. Со **катодна редукција** може да се третираат хлорирани органски соединенија, полихлорирани бифенили, хлорфеноли, хлорбензенова киселина, како и неоргански соединенија: NO_x^- -јони, оксихлоридни јони и јони на тешките метали.

Најчесто користени реагенси за индиректна електролиза се редокс-системите $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Со помош на среброто може да се отстранат: етиленгликол, изопропанол, ацетон, карбоксилни киселини, бензен и трибутилфосфат.

Железото се користи за отстранување на целулоза, масти, уреа, етиленгликол, шествалентен хром, отпадни милови од индустријата итн.

Келиите за електролиза се разликуваат според видот на електродите, разделниот слој помеѓу електродите, видот на електролитот итн. Зависно од видот на третираните загадувачи, се користат ротирачки цилиндрични електроди, статички тридимензионални електроди, мрежести, порозни, метални сита или решетки и други електроди. Тие се изработуваат од платина, титан, јаглеродни или нејаглеродни челици, никел, легури, јаглеродно стакло, графит итн. Анодниот и катодниот простор се разделуваат со мембрани – биполарни, јоно- или протоноизменувачки, како и со цврсти полимерни електролити итн.

22.2.2. ГАСОВИ

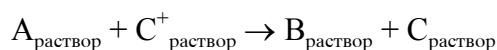
Со помош на процесот на електролиза може да се третираат излезни гасови со висока концентрација на CO_2 , H_2S , SO_2 , NO_x , Cl_2 итн.

За да може гасовите да се третираат со електролиза, најнапред треба да се растворот во вода, и тоа со помош на:

- **директна апсорпција**, која се одвива во ќелијата за електролиза,
- **индиректна апсорпција**, која се врши во посебни резервоари, по што растворот се пренесува во ќелијата за електролиза.

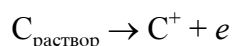
Растворените загадувачи може да се отстранат со:

1) размена на полнежи со каталитички реагенс C^+ , присутен во растворот:

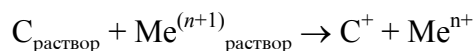


каде што $\text{A}_{\text{раствор}}$ е растворениот загадувач, $\text{V}_{\text{раствор}}$ е неутрализираниот загадувач што веќе може да се отстрани, да се искористи, или пак да се однесе на натамошно третирање, ако е потребно.

Каталитичкиот реагенс се враќа во првобитната состојба со директна размена на електрони на анодата:



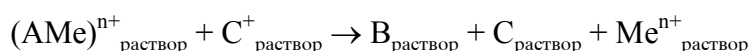
или пак со размена на електрони со соодветни метални јони во растворот:



2) комплексирање на растворениот ефлуент со метални јони:



Натаму, комплексот се оксидира со каталитичкиот реагенс при што загадувачот минува во инертна или барем во помалку штетна состојба



Регенерација на каталитичкиот реагенс се врши на анодата. Како каталитички реагенс C^+/C , освен веќе наброените метални редокс-системи, се користат и: Br_2/Br^- , $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, VO_2^+/VO^{2+} , MnO_4^-/MnO_2 итн. Како комплексирачки метални јони се користат Cu^{2+} , Pd^{2+} и сл.

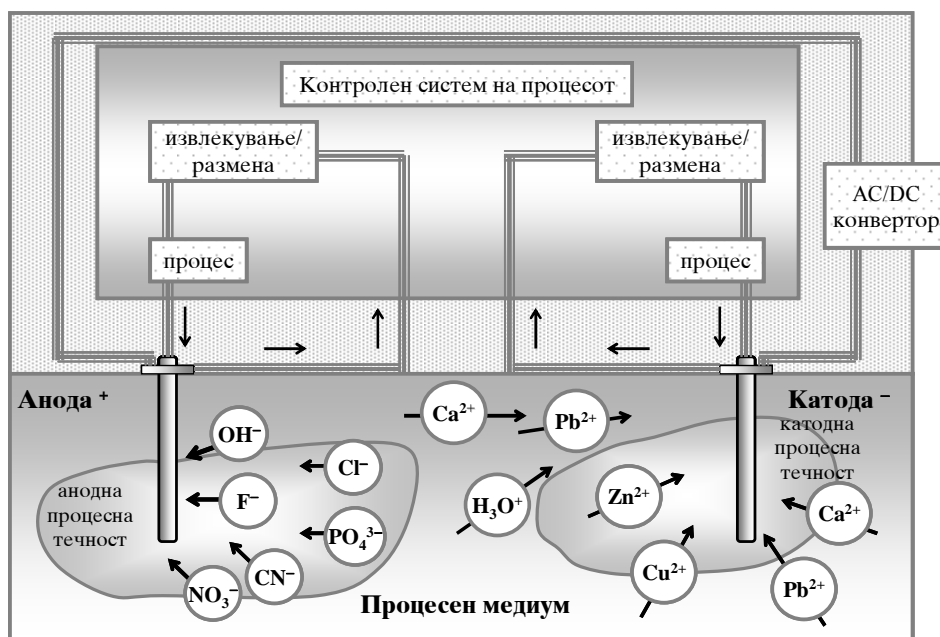
Слично како и кај отпадните води, ќелиите за електролиза може да бидат различни, зависно од видот на електродите и мембраните.

22.2.3. ПОЧВИ

Електрохемиската ремедијација на загадени почви е особено погодна за почви со мала пропустливост, како што се глината, каолинот и сл. Најчесто се третираат земјишта во и околу индустриски постројки.

Со помош на оваа постапка може да се отстранат метални јони (Cd, Cr, Pb, Hg, As, Ni, Zn итн.), анијони (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CN^-), биохемиски агенси, честици од јаглен и катран, органски киселини, феноли, бензен, толуен, трихлоретилен, m-ксилен итн. Ефикасноста на отстранувањето е $90 \div 99\%$.

На сликата 22-3 е прикажана шема на процесот на електроремедијација на почва.



Слика 22-3. Шематски приказ на процесот на електроремедијација на почвите

Електродите се набиваат на краевите на загаденото подрачје, и врз нив се одвива електролиза на водата. На анодата се издвојува кислород и околната почва се закиселува, а на катодата се издвојува водород и околината се алкализира. Ако почвата е сува, во приелектродниот простор се инјектира вода. Водата служи како електролит и, покрај улогата на создавање кисел односно базен фронт, ги раствора загадувачите од порите на почвата и овозможува тие да пристигнат до електродите и таму да се неутрализираат. Транспортот на јоните на загадувачите се врши по пат на дифузија, електроосмоза, електрофореза и јонска миграција. Застапеноста на секој вид транспорт во вкупниот пренос зависи од својствата на почвата: минералоскиот состав, електрохемиските својства и порозноста.

По реагирањето на електродата, загадувачите се извлекуваат и, ако е потребно, понатаму се третираат со соодветни физичко-механички постапки.

За разлика од класичните постапки на ремедијација, кај кои е отежнат транспортот, особено во почви со ниска пропустливост, со електроремедијацијата може да се отстранат загадувачите без канализирање или разбивање на почвата. Исто така, оваа постапка е погодна за комбинирање со класичните постапки, на пример со биоремедијацијата, при што се олеснува транспортот на бионутриентите.

Дел од исталожените загадувачи, посебно металите, се извлекуваат во употреблива форма, така што електроремедијацијата овозможува и рециклирање на металите.

22.3. РЕЦИКЛИРАЊЕ НА МЕТАЛИТЕ

Од почетокот на индустриската ера наваму металите се помасовно се произведуваат. Нормално, со тоа се исцрпуваат залихите на нивните руди. Во табелата 22-1 се наведени податоци за периодот на исцрпување на залихите на рудите доколку не се примени рециклирање [1]. Најмали се залихите на руди на калајот, оловото и цинкот, додека магнезиумот го има за долг временски период на интензивна експлоатација.

Металите мора да се рециклираат како заради зачувување на минералните ресурси, така и за задоволување на потребите со метали во иднина. Истовремено, со рециклирањето на металите се постигнуваат и економски и еколошки ефекти. Така, на пример, заштедата на енергија при производството на алуминиум од секундарна суровина е до 95%, кај бакарот е 85%, кај челикот – 74%, кај оловото – 65% итн. Исто така се намалува загадувањето на атмосферата и на отпадните води. Со користењето секундарни метални суровини се намалува количеството на цврст отпад што се фрла на депонии.

Табела 22-1

Процена на исцрпувањето на залихите на рудите на некои метали доколку не се примени рециклирање [1]

Метал	Времетраење на залихите (години)	Метал	Времетраење на залихите (години)
Калај	14	Никел	105
Олово	29	Кобалт	130
Цинк	38	Железо	190
Волфрам	55	Хром	370
Бакар	56	Алуминиум	375
Манган	90	Ванадиум	570
Молибден	95	Магнезиум	4500

При рециклирање на металите во нив се акумулираат некои непожелни примеси. Отстранувањето на примесите со селективна дестилација е скапо поради високите температури на нивното вриење. Меѓутоа, со електролиза, со селективно растворање на анодата и селективно таложеење врз катодата, може ефикасно и економично да се отстранат примеси (види таб. 2-2, погл. 2.3).

При рециклирањето на стари автомобилски каросерии најнапред се согорува бојата. Потоа металот се сече на ситни парчиња и на крај доаѓа електрохемискиот третман – селективно растворање и таложеење на металите. Во табелата 22-2 се наведени податоци за застапеноста и цената на металите содржани во автомобилите [6].

Табела 22-2

Просечна засџаџеносџ на метали во авџомобилиџе и нивнаџа вредносџ [6]

Метал	Количество (kg)	Цена (МКД / kg ⁻¹)	Вредност (МКД)
Железо	1350	4	5400
Бакар	14,4	44	640
Цинк	24	12	290
Олово	9	12	110
Никел	2,3	100	230
Хром	2,3	240	550

22.4. АЛТЕРНАТИВНИ ИЗВОРИ НА ЕНЕРГИЈА

Снабдувањето со енергија на Земјата во иднина е неизвесно поради исцрпувањето на фосилните горива кои се доминантен енергенс. Сегашната структура на изворите на енергија е прикажана во табелата 22-3.

Табела 22-3

Засџаџеносџ на извориџе на енерџија на Земјаџа

Вид енергија	Застапеност (%)
Фосилни горива	90
Нуклеарна енергија	4
Хидроенергија	6

Како што се гледа, најзастапен извор на енергија се фосилните горива, додека уделот на нуклеарната и на хидроенергијата во глобални рамки е незначителен. Негативните аспекти на интензивното користење фосилни горива се наведени подолу.

- **Исцрпување на залихите на фосилните горива**

Според некои анализи [1], во однос на педесеттите години на 20 век, во седумдесеттите се потрошило 3 пати повеќе енергија, а во деведесеттите 4 пати. Или, во последните милион години човештвото потрошило енергија еквивалентна на 40 милијарди тони јаглен, кој во средината на 21 век, според сегашниот пораст, ќе се троши за само три години. Се стравува дека токму во тој период и ќе се исцрпат сите количества фосилни горива на Земјата.

- **Загадување на околината**

При согорувањето на јаглеродот од јагленот (цврсти горива) или од јаглеводородите (течни и гасни горива), се создаваат CO_2 и други гасови (CO , SO_2 , NO_x итн.) кои долгорочно ја загадуваат атмосферата. Истовремено се создаваат и цврсти несогорливи остатоци (пепел или троска) кои, исто така, содржат штетни материи (тешки метали и сл.).

- **Мало искористување на енергијата**

При производство на енергија од фосилните горива се врши повеќестепена конверзија. Најнапред хемиската енергија се претвора во топлинска, потоа топлинската во механичка и, на крај, механичката во електрична. Поради тоа и сумарното искористување на енергијата изнесува само $10 \div 20\%$. Ако кон тоа се додадат и загубите при преносот на електричната енергија од централите до конечните потрошувачи, искористувањето е уште помало. Разликата до 100% се троши на загревање на околината!

Нуклеарните центри се скапи за изградба и за одржување, но произведуваат многу енергија. Сепак, тие се ризични, пред сè поради затајување на човечкиот фактор. Последиците

од нуклеарната катастрофа во Чернобил во 1986 година и денес се чувствуваат на подрачјето на цела Европа. Освен тоа, и во услови на идеална работа, се создава големо количество нуклеарен отпад за кој сè уште не е најдено соодветно решение.

Хидроенергетските ресурси се еколошки најповолни и во глобални рамки не се доволно искористени. Затоа и многу се очекува од помасовното користење на хидроенергијата, како и на обновливите извори на енергија.

Електрохемијата придонесува во снабдувањето со енергија преку користење на т.н. **хемиски извори на струја**. Тоа се традиционалните **батерии, акумулатори, како и горивните ќелии** – врвниот научен и технички дострел на електрохемијата. Можноста за продукција и пренос на енергија на големи оддалечености во подолг временски период, високото искористување на енергијата, еколошки чистата технологија, едноставниот принцип на работа и сл., ги промовира горивните ќелии во енергетски извори на утрешнината [7, 8].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. Janke, L. Savov, *Circulation of Materials, Erstes Freiburger Europa Seminar: Resources for Tomorrow – Materials Recycling*, TU Bergakademie, December, 1997, p. 1–12.
- [2] S. Manahan, *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994.
- [3] П. Пауновиќ и С. Хаџи Јорданов, Минимизирање и рециклирање на цврстите отпадоци – примарни елементи во системот за управување со цврстите отпадоци, *Екол. заштит. животн. сред.*, Том 7, 1–2, стр. 85–92 (2000/1).
- [4] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [5] K. Rajeshwar and J. Ibanez, *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, San Diego, 1997.

- [6] J. O'M. Bockris, N. Bonciocat and F. Gutmann, *An Introduction to Electrochemistry Science*, Wykeham Publications (London) Ltd., 1974.
- [7] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
- [8] G. N. Martelli, *Fundamentals and Engineering Aspects of Advanced Low Temperature PEM Fuel Cells*, 3rd European Summer School on Electrochemical Engineering, Patras, 2003.
- [9] Y. B. Acar, A. N. Alshawebkeh, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, No 13, 2640 (1993),
- [10] Electrochemical Decontamination of Soil and Water, Ed. Y. B. Acar, *J. Hazardous Materials*, Special Issue, **Vol. 55**, 1997.

23. БИОЕЛЕКТРОХЕМИЈА

Биоелектрохемијата е дел од електрохемијата во кој се проучуваат електрохемиските процеси во живите организми.

Органите на живите организми се изградени од клетки обвиткани со **мембрани**. Мембраните се порозни, но големината на порите е таква што низ нив минуваат само мали јони. На пример, Na^+ -јоните, со радиус од $0,98 \text{ \AA}$, минуваат низ порите, а K^+ -јоните, со радиус од $1,33 \text{ \AA}$ – не минуваат. Ваквата селективна пропустливост (полупропустливост) на мембраните овозможува во клетката да се одржува концентрација на јони различна од онаа надвор од клетката. Со тоа се создаваат услови за воспоставување електричен двоен слој сличен на оној во неживите системи.

Постоењето разлика на потенцијалите кај биомембраните овозможува одвивање на електрохемиски процеси кои, заедно со хемиските и биохемиските, се заслужни за функционирањето на живите организми.

Биоелектрохемијата е подрачје на кое почнала да се открива електрохемијата. Експериментот на Л. Галвани (1786 година) со стимулирање нерв во нога на жаба се смета за прачеток на електрохемијата. Во 1890 година В. Освалд утврдил дека кај полупропустливите мембрани постои разлика на потенцијалите. Во 1902 година Бернштајн ги изучувал концентрациите на K^+ и Na^+ -јоните кај биомембраните.

Натаму, биоелектрохемијата се ориентирала кон изучување на електрохемиски појави во тесни подрачја на биологијата и на медицината. Во човековиот организам тоа се, на при-

мер, функционирањето на нервниот систем, растот на коските, тромбозата, срцевите заболувања и слично.

Подрачја на примена на биоелектрохемијата во медицината и нивните предмети на изучување се:

Елекџрофизиологијата:

- пад на потенцијалот низ мембраната,
- потенцијали што побудуваат акција,
- транспорт на јони и молекули низ биомембраните,
- липидни мембрани,
- иницирање и пропагирање на нервните импулси,
- невромускуларни функции,
- невроскелетни појави.

Енергетиката на метаболизмот:

- размена на електрони и претворбата на енергија,
- фази, мембрани и размена на електрони,
- оксидирачка фосфорилација.

Хемијата на клетките:

- потекло на површинската наелектризираност,
- реакции антиген–антитело.

Клиничката медицина, хирургијата и стоматолозијата:

- интерваскуларна тромбоза,
- раст на коските и нивно лекување,
- акупунктура,
- јонофореза,
- рак.

Биомедицинското инженерство:

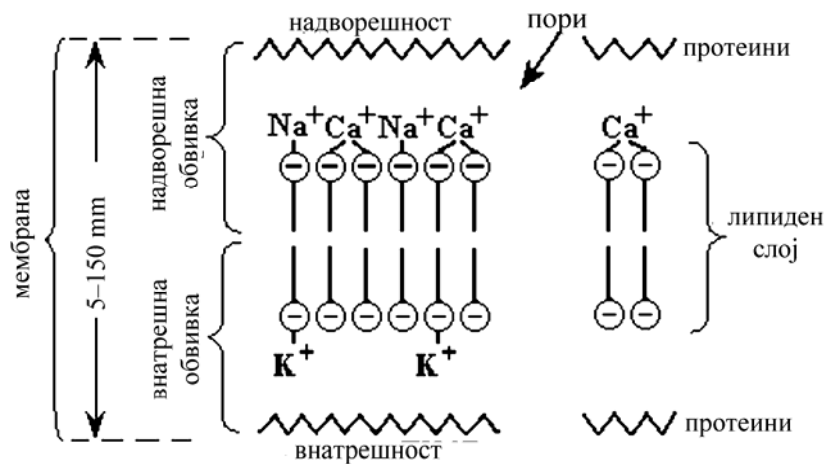
- неутрализирање на патогените,
- детекција на микроби,
- определување гасови растворени во крвта,

- специфични јонски електроди,
- ензимски електроди,
- биохемиски горивни ќелии,
- извори на енергија за напојување на „пејс-мејкери“ и вештачки срца.

23.1. БИОМЕМБРАНИ

Мембраните во живите организми, биомембраните, во својата градба имаат двоен слој од липиди. Едниот крај на липидите е хидрофилен, а другиот – хидрофобниот ја одбива водата, но ги привлекува молекулите на мастите/маслата.

Хидрофилните „глави“ на липидите во внатрешноста на мембраните привлекуваат молекули на вода во ориентирани слоеви. Заедно со водата, навлегуваат и наелектризирани јони и тоа K^+ -јоните во внатрешниот дел на мембраната, додека Na^+ и Ca^{2+} -јоните остануваат во надворешниот дел (сл. 23-1).

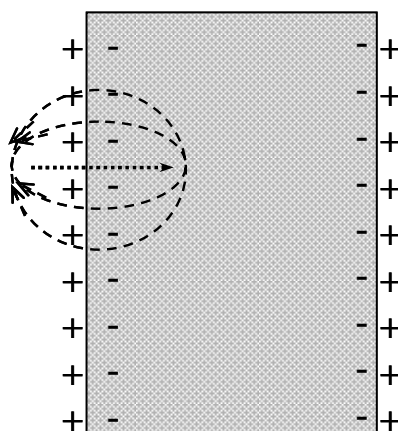


Слика 23-1. Шематски приказ на типична биомембрана

Липидниот слој е пречка што го оневозможува транспортот на јоните и изедначувањето на нивните концентрации. Молекулите на протеините однадвор ја зацврстуваат целата структура.

Ваквата разлика во концентрациите предизвикува дифузија на K^+ -јоните кон надворешниот дел. Со тоа надворешниот дел на мембраната станува позитивно наелектризиран поради вишокот K^+ -јони, а внатрешниот – негативно наелектризиран (сл. 23-2).

Меѓу двете страни на мембраната се постигнува разлика на потенцијали од 50 до 100 mV. Оваа вредност е доволна да го спречи натамошното навлегување на катјоните. Ориентацијата и јачината на електричното поле зависат од видот на јоните за кои мембраната е селективно пропустлива. Иако разликата на потенцијалот е само 0,1 V, поради екстремно малата дебелина на мембраните (типично 10 nm, односно 10^{-8} m), мембранскиот потенцијал предизвикува екстремно јако електрично поле, од дури десет милиони волти на метар (10^7 V/m).

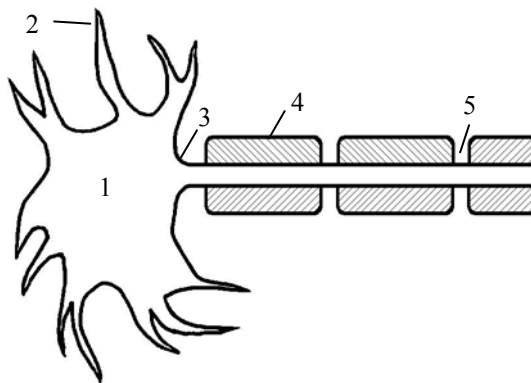


Слика 23-2. Создавање дифузијски потенцијал кај клеточна мембрана поради дифузија на калиумовите јони

23.2. ЕЛЕКТРОХЕМИСКА ПРИРОДА НА НЕРВНИОТ СИСТЕМ

Најкарактеристичен пример за воспоставување мембрански потенцијали, а истовремено и најиспитувано подрачје на биоелектрохемијата, е нервниот систем.

Структурата на една нервна клетка е прикажана на сликата 23-3. Создавањето мембрански потенцијал, и со тоа возбудавање на нервот, настанува во издолжениот дел на нервната клетка, наречен **аксон**. Аксонот содржи гел-аксоплазма, во која има K^+ , Na^+ и Cl^- јони. Калиумовите јони се концентрираат во внатрешниот дел на аксонската мембрана, а натриумовите во надворешниот.



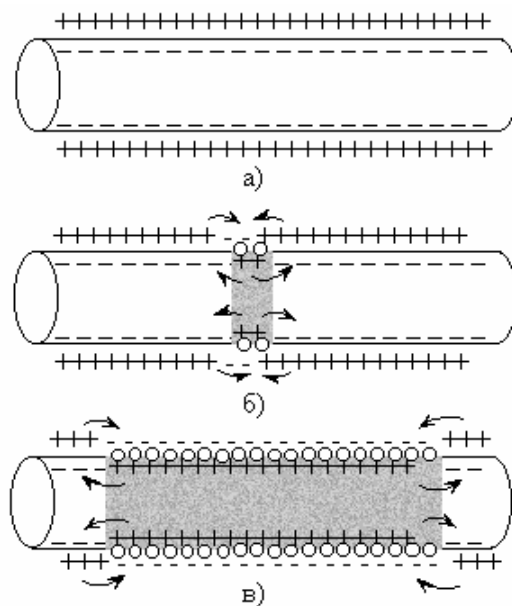
Слика 23-3. Структура на нервна клетка
1) нервно тело, 2) дендрити, 3) аксон, 4) миелинска обвивка
и 5) Ранвиеров јазол

Нервниот сигнал се создава и се пренесува со помош на **потенцијал што побудува акција**. Тоа е брза промена на мембранскиот потенцијал. Создавањето на овој потенцијал и неговото пренесување низ аксонот (сл. 23-4), се одвива во следниве фази:

1) фаза на **мирување**: во оваа фаза мембраната (аксонот) е поларизирана. Воспоставен е мембрански потенцијал од -90 mV (сл. 23-4 а);

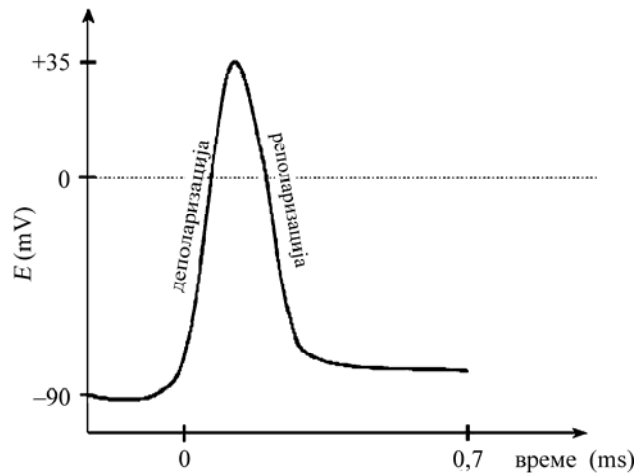
2) **деполаризирање**: во оваа фаза мембраната наеднаш станува пропустлива за натриумовите јони. Тие навлегуваат во внатрешноста на аксонот и веднаш го неутрализираат потенцијалот. Со тоа се создава потенцијал што побудува акција (сл. 23-4 б). Натриумовите канали натаму се шират во обете насоки, па и потенцијалот за акција во бранови се пробива низ аксонот (сл. 23-4 в). Поништувањето на мембранскиот потенцијал претставува пропагирање на потенцијалот за акција. Ова е познато како **нервен импулс**;

3) **реполаризирање**: фазата 2 трае само десетина милисекунди, по што каналите на аксонот престануваат да бидат пропустливи за натриумовите јони. Се отвораат каналите за калиумот, а со тоа се повторува процесот на создавање мембрански потенцијал во мирување.



Слика 23-4. Ширење на потенцијалот што побудува акција во двете насоки на спроводливо влакно

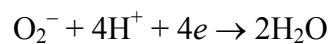
На сликата 23-5 е прикажана промената на потенцијалот во наброените фази.



Слика 23-5. Типични потенцијали што побудуваат акција

23.3. ЕЛЕКТРОХЕМИСКА ПРИРОДА НА НЕКОИ ЗАБОЛУВАЊА

Во метаболизмот на човекот се одвива и електрохеми-ската реакција:



Ако супероксидниот јон O_2^- се акумулира во клетките, можно е заболување [1]. Механизмот и бавниот степен на редукција на O_2 до H_2O со размена на 4 електрони во клетките и нејзиното натамошно влијание врз реакциите на површината на клетките, не се доволно изучени. Се претпоставува дека при

нормално функционирање на здрав организам, не се создава O_2^- -јонот. Меѓутоа, тој може да се појави како интермедијар во редукцијата на O_2 , кога е ослабено електрокаталитичкото дејство на ензимите на површината на клетките.

Покрај O_2^- , може да се појават интермедијари како HO_2 или HO_2^- . Овие специи се врзуваат со калциумовите јони присутни во некои клетки и создаваат калциум–пероксид или супероксид. Со ова се нарушува функцијата на клетките, па дури и се модифицира ДНК, што е причина за **заболување од рак**.

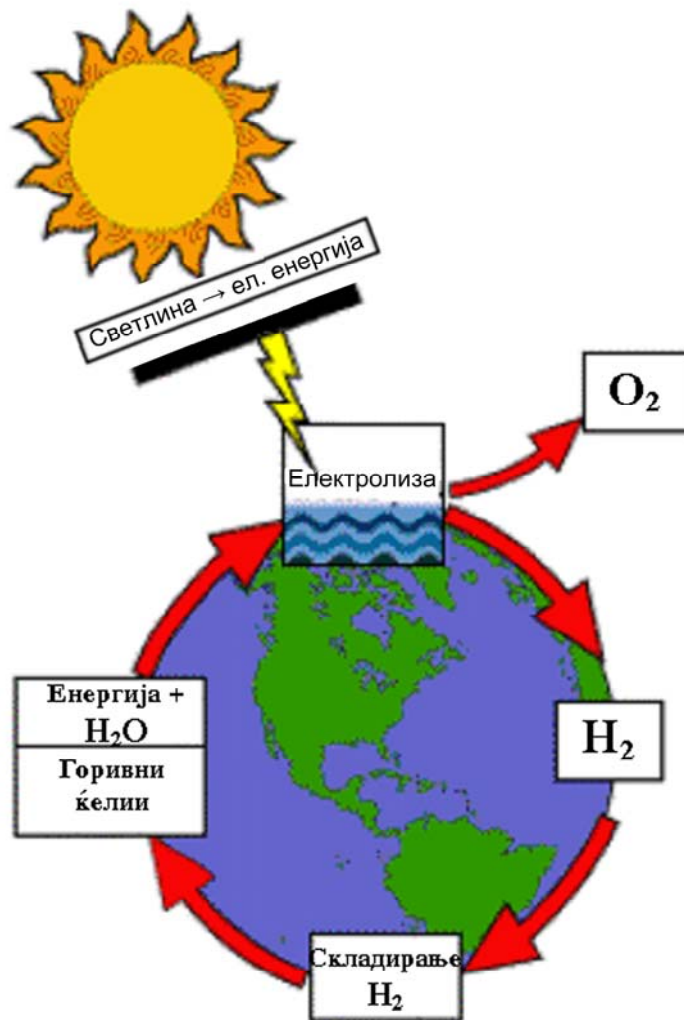
Во седумдесеттите години на XX век била докажана електрохемиската природа на згрутчувањето на крвта, **тромбозата**. Имено, сидовите на крвните садови по својата природа претставуваат биомембрани, чија внатрешност при нормално функционирање на здрав организам е негативно наелектризирана. Крвта е комплексен колоиден електролит со наелектризираните честици. Крвните садови претставуваат електрохемиска ќелија, чија внатрешност се однесува како електрода.

Ако во крвта се присутни позитивно наелектризираните честици (метални или други јони), тие ја позитивираат внатрешноста на крвните садови и предизвикуваат згрутчување на крвта. Таквите честици се наречени **прокоагуланти**. Масата на згрутчениот продукт е пропорционална на протечената струја низ системот. Ако, пак, наелектризираните честици во крвта го негативираат потенцијалот на сидовите на крвните садови, не доаѓа до згрутчување на крвта и тие се **антикоагуланти**.

При испитувањето на влијанието на некои лекови било утврдено дека аспирирот ја зголемува електрофоретската подвижност на црвените крвни зрнца, што значи дека е јак антикоагулант. Сличен е и ефектот на хепаринот. Спротивни ефекти покажуваат контрацептивните таблети, поради што женската популација во фертилниот период е поподложна на заболување од тромбоза.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Greschmann, D. Gilbert, S. Nye, P. Dwyer and W. Fenn, *Science*, **119**, 623 (1984).
- [2] A. C. Guyton, *Textbook of Medical Physiology*, W. B. Saunders Company (1996).
- [3] J. O'M. Bockris, N. Bonciocat and F. Gutmann, *An Introduction to Electrochemistry Science*, Wykeham Publications (London) Ltd., 1974.
- [4] J. O'M. Bockris and S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993).



Шема на користење сончева енергија за добивање водород и добивање електрична енергија од водородот

IV ДЕЛ
ПРИЛОЗИ



Погон за електрорафинирање на бакар

Табела 1

Вредности на њоважније константи во SI системој

Константа	Симбол	Вредност по SI
Моларна гасна константа	R	$8,31433 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Болцманова константа	k	$1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Авогадров број	N_A	$6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Планкова константа	h	$6,62565 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Фарадеева константа	$F = N_A \cdot e$	$9,64870 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Маса на водороден атом	m_H	$1,67343 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Маса на протон	m_p	$1,67252 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Маса на неутрон	m_n	$1,67482 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Маса на електрон	m_e m_p / m_e	$9,10910 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ $1,83610 \cdot 10^3$
Набој на позитрон	e	$1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Електрон волт	1 eV	$1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Однос наелектризираност / маса	e / m	$1,75879 \cdot 10^{11} \text{ C kg}^{-1}$
Моларен волумен на идеален гас при STP (101 325 Nm ⁻² и 273,15 K)	V_m	$2,24136 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Брзина на светлината	c	$2,99793 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Прва радијациона константа	$c_1 = 2\pi^5 h c^2 / 15$	$3,74150 \cdot 10^{-16} \text{ W m}^2$
Втора радијациона константа	$c_2 = hc / k$	$1,43879 \cdot 10^{-2} \text{ m K}$
Штефан-Болцманова константа	σ	$5,66970 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Стандардно гравитационо забрзување	g	$9,80665 \text{ m s}^{-1}$
Апсолутна температура на точка на мрзнење	(0 °C)	273,16 K
$RT_{298,16} \ln x$		$5709,4 \log x \text{ J mol}^{-1}$
$(RT_{298,16} / F) \ln x$		$0,059173 \log x \text{ V}$

Табела 2

Вредности на $(RT/F) \log x$ при некои температури

$$\frac{R \cdot T}{F} \ln x = \frac{8,314T \cdot 2,3026}{96487} \log x$$

$T, ^\circ\text{C}$	$(RT/F) \log x, \text{V}$
0	0,054199
10	0,056183
20	0,058167
25	0,059159
30	0,060151
40	0,062135
50	0,064120
60	0,066104
70	0,068088
80	0,070072
90	0,072056
100	0,074040

Табела 3

Стандардни електродни потенцијали на 298 K

Електродна реакција	E°, V	Електродна реакција	E°, V
$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	+0,80	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}$	-0,04
$\text{Ag}^{2+} + e \rightarrow \text{Ag}^+$	+1,98	$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,0713	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22	$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0,45	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{AgF} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	+0,78	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,60
$\text{AgJ} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{J}^-$	-0,15	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$	+1,69	$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3,0
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}$	+1,40	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightarrow 2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ba}$	-2,91	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,27
$\text{Be}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Be}$	-1,85	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow 2\text{Hg}$	+0,86
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Bi}$	+0,20	$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,09	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,62
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76	$\text{J}_2 + 2e \rightarrow 2\text{J}^-$	+0,54

Табела 3 (продолжение)

Електродна реакција	E° , V	Електродна реакција	E° , V
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{J}_3^{-} + 2e \rightarrow 3\text{J}^{-}$	+0,53
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^{-}$	-0,81	$\text{In}^{+} + e \rightarrow \text{In}$	-0,14
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	-0,40	$\text{In}^{2+} + e \rightarrow \text{In}^{+}$	-0,40
$\text{Ce}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Ce}$	-2,48	$\text{In}^{3+} + 2e \rightarrow \text{In}^{+}$	-0,44
$\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61	$\text{In}^{3+} + 3e \rightarrow \text{In}$	-0,34
$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^{-}$	+1,36	$\text{In}^{3+} + e \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0,49
$\text{ClO}^{-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^{-} + 2\text{OH}^{-}$	+0,89	$\text{K}^{+} + e \rightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{ClO}_4^{-} + 2\text{H}^{+} + 2e \rightarrow \text{ClO}_3^{-} + 2\text{OH}^{-}$	+1,23	$\text{La}^{3+} + 3e \rightarrow \text{La}$	-2,52
$\text{ClO}_4^{-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{ClO}_3^{-} + 2\text{OH}^{-}$	+0,36	$\text{Li}^{+} + e \rightarrow \text{Li}$	-3,05
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	-0,28	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	-2,36
$\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,81	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}$	-0,91	$\text{Mn}^{3+} + e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^{+} + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$	-0,74	$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{MnO}_4^{-} + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{Cs}^{+} + e \rightarrow \text{Cs}$	-2,92	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^{-}$	+0,60
$\text{Cu}^{+} + e \rightarrow \text{Cu}$	+0,52	$\text{Na}^{+} + e \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0,34	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightarrow \text{Cu}^{+}$	+0,16	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{-}$	+0,49
$\text{F}_2 + 2e \rightarrow 2\text{F}^{-}$	+2,87	$\text{NO}_3^{-} + 2\text{H}^{+} + e \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{NO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} + 3e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_3^{-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{NO}_2^{-} + 2\text{OH}^{-}$	+0,10	$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^{-}$	+0,40	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,05
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^{-}$	-0,56	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{HO}_2^{-} + \text{OH}^{-}$	-0,08	$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sr}$	-2,89
$\text{O}_3 + 2\text{H}^{+} + 2e \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07	$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ti}$	-1,63
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^{-}$	+1,24	$\text{Ti}^{3+} + e \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0,37
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	-0,13	$\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0,00
$\text{Pb}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1,67	$\text{Tl}^{+} + e \rightarrow \text{Tl}$	-0,34
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36	$\text{U}^{3+} + 3e \rightarrow \text{U}$	-1,79
$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}$	+1,20	$\text{U}^{4+} + e \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0,61
$\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	+0,97	$\text{V}^{2+} + 2e \rightarrow \text{V}$	-1,19
$\text{Ra}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ra}$	-2,92	$\text{V}^{3+} + e \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,26
$\text{Rb}^{+} + e \rightarrow \text{Rb}$	-2,93	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,76

Табела 4

Референцни електроди и нивније појенцијали

Електрода	Електродна рамнотежа	Потенција при 25 °C, (SVE*, V)		
Каломелова (Hg / Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻)	Hg ₂ Cl ₂ + 2e = 2Hg + 2 Cl ⁻	$E = 0,2677 - 0,059 \log a_{Cl^-}$		
		Раствор	$E_{\text{каломел}}$	Температурен коефициент
		0,1 mol·dm ⁻³ KCl	0,3337	-0,06 mV·°C ⁻¹
		1,0 mol·dm ⁻³ KCl	0,280	-0,24 mV·°C ⁻¹
		Zasiten KCl	0,241	-0,65 mV·°C ⁻¹
Сребро / сребро хлорид (Ag / AgCl, Cl ⁻)	AgCl + e = Ag + Cl ⁻	$E = 0,2224 - 0,0591 \log a_{Cl^-}$		
		Просечен температурен коефициент		- 0,6 mV / °C
		0,1 mol·dm ⁻³ KCl	E = 0,2881 V	
		1,0 mol·dm ⁻³ KCl	E = 0,224 V	
		Морска вода	E = 0,250 V	

* SVE – стандардна водородна електрода

Табела 4 (продолжение)

Електрода	Електродна рамнотежа	Потенција при 25 °C, (SVE†, V)
Жива / жива сулфат (Hg / HgSO ₄ , SO ₄ ²⁻)	HgSO ₄ + 2e = Hg + SO ₄ ²⁻	$E = 0,6151 - 0,0295 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$
Бакар / бакар сулфат (Cu / CuSO ₄ , Cu ²⁺)	Cu ²⁺ + 2e = Cu	$E = 0,340 + 0,0295 \log a_{\text{Cu}^{2+}}$ (за заситен CuSO ₄)
		$E = 0,318 \text{ V}$; (за практично користени електроди $E \sim 0,30 \text{ V}$)
Хинхидрон	Хинон + X ₂ = хидрохинон	$E = E_x^\circ - 0,059 \text{ pH}$ и $E_x^\circ = 0,6990$ при 25°C
Антимон / антимон оксид (Sb / Sb ₂ O ₃ , H ⁺)	Sb ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e = 2Sb + 3H ₂ O	$E = 0,1445 - 0,0591 \text{ pH}$
Жива / жива оксид (Hg / HgO, OH ⁻)	HgO + 2H ⁺ + 2e = Hg + H ₂ O	$E = 0,926 - 0,0591 \text{ pH}$ (за одредување на pH во алкални раствори)

† SVE – стандардна водородна електрода

Табела 5

*Густина на струја на размена i_0 при 25 °C
за некои електродни реакции*

Метал	Систем	Раствор	$-\log i_0, \text{A cm}^{-2}$
Жива	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	KCl	6,0
Платина	$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	H_2SO_4	4,4
Платина	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	2,6
Родиум	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	2,76
Иридиум	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	2,8
Паладиум	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	2,2
Злато	H^+ / H_2	H_2SO_4	3,6
Платина	H^+ / H_2	H_2SO_4	3,1
Жива	H^+ / H_2	H_2SO_4	12,1
Никел	H^+ / H_2	H_2SO_4	5,2
Волфрам	H^+ / H_2	H_2SO_4	5,9
Олово	H^+ / H_2	H_2SO_4	11,3

Табела 6

Тафелови константи за реакцију на раздвајање водород од водних раствора

*Тафелова равенка за катодна реакција е: $\eta_c = a - b \log_{10} i = b \log_{10} (i_0 / i)$,
 где: η_c – пренапон (mV); i – густина на катодна струја ($A\ cm^{-2}$);
 i_0 – струја на размену ($A\ cm^{-2}$)*

Метал	Електролит		Температура (°C)	Интервал на $-\log_{10} i$	$-a$ (mV)	b (mV)	$-\log_{10} i_0$ i_0 ($A\ cm^{-2}$)
Ag	0,001 N	HCl	20	6,0 – 2,0	810	125	6,5
	0,01 N	HCl	20	6,0 – 2,0	820	130	6,3
	0,1 N	HCl	20	6,0 – 3,3	570	90	6,3
				3,3 – 1,0	670	120	5,6
	1 N	HCl	20	6,0 – 2,3	320	60	5,4
				2,3 – 1,0	480	130	3,7
				6,0 – 2,8	470	70	6,7
5 N	HCl	20	2,8 – -2	630	120	5,3	
			6,0 – 3,4	640	90	7,1	
7 N	HCl	20	3,4 – 1,0	740	110	6,7	
Al	2 N	H ₂ SO ₄	25	3,0 – 0,7	1000	100	10,0
Au	0,001 N	HCl	20	7,0 – 2,0	524	72	7,32
	0,01 N	HCl	20	6,0 – 2,0	558	84	6,63
	0,1 N	HCl	20	6,6 – 3,0	468	71	6,59
				3,0 – 2,0	548	97	5,64
	0,001 N	NaOH	20	6,0 – 4,5	832	118	7,05
	0,01 N	NaOH	20	6,5 – 3,7	836	119	7,04
	0,1 N	NaOH	20	4,8 – 3,0	856	123	6,95
Be	1 N	HCl	20	3,0 – 1,3	1080	120	9,0
Bi	1 N	HCl	20	3,0 – 1,0	840	120	7,0
Cd	1,7 N	H ₂ SO ₄	20	4,0 – 3,0	1450	120	12,1
	10 N	H ₂ SO ₄	20	4,0 – 2,0	1400	120	11,7

Табела 6 (продолжение)

Метал	Електролит		Температура (°C)	Интервал на $-\log_{10} i$	$-a$ (mV)	b (mV)	$-\log_{10} i_0$ i_0 (A cm ⁻²)
Cu	0,001 N	HCl	20	5,0 – 3,3	802	122	6,61
	0,01 N	HCl	20	4,5 – 2,3	786	118	6,71
	0,1 N	HCl	20	5,0 – 2,5	790	117	6,76
	0,005 N	NaOH	16		890	139	6,40
	0,02 N	NaOH	16	6,0 – 3,7	710	114	6,29
	0,15 N	NaOH	16		690	117	5,99
Fe	0,001 N	HCl	20	4,0 – 3,8	787	127	6,19
	0,01 N	HCl	20	4,1 – 3,2	741	118	6,29
	1 N	HCl	16	3,0 – 0,0	770	130	5,9
	0,01 N	NaOH	20	4,5 – 3,8	776	117	6,62
	0,1 N	NaOH	20	4,1 – 3,2	726	120	6,06
	4,8 N	KOH	20	4,0 – 3,0	350	70	5,0
	10,5 N	KOH	20	4,0 – 3,0	340	70	4,9
Ga	0,2 N	H ₂ SO ₄	87		800	120	6,7
Hg	0,001 – 0,1 N	HCl	20	7,0 – 1,0	1410	116	12,2
	1 N	HCl	20	6,0 – 2,5	1390	119	11,7
	3 N	HCl	20	6,0 – 2,5	1420	141	10,1
	5 N	HCl	20	6,0 – 2,5	1320	127	10,4
	7 N	HCl	20	6,0 – 2,5	1130	108	10,5
	10 N	HCl	20	6,0 – 2,5	1020	95	10,7
	0,1 N	H ₂ SO ₄	20	6,0 – 2,5	1440	114	12,7
	0,25 N	H ₂ SO ₄	20	6,5 – 3,0	1403	116	12,1
	5 N	H ₂ SO ₄	20	6,5 – 3,0	1400	116	12,05
	0,1 N	LiOH	20	6,0 – 4,0	1598	102	15,7
	0,2 N	LiOH	20	6,0 – 4,0	1545	100	15,5
	0,1 N	NaOH	20	6,0 – 4,0	1457	100	14,6
	0,2 N	NaOH	20	6,0 – 4,0	1405	97	14,5
	0,002 N	KOH	20	6,0 – 4,0	1682	98	17,1

Табела 6 (продолжение)

Метал	Електролит		Температура (°C)	Интервал на $-\log_{10} i$	$-a$ (mV)	b (mV)	$-\log_{10} i_0$ i_0 (A cm ⁻²)
Hg	0,02 N	KOH	20	6,0 – 4,0	1545	90	17,3
	0,1 N	KOH	20	6,0 – 4,0	1430	93	15,4
	0,01 N	Ba(OH) ₂	20	6,0 – 4,0	1170	45	26,0
	0,02 N	Ba(OH) ₂	20	6,0 – 4,0	1220	65	18,8
	0,1 NDCl во D ₂ O		20	5,0 – 2,4	1485	119	12,19
Mo	0,01 N	HCl	20	5,6 – 4,2	557	81	7,12
	0,01 N	HCl	20	5,2 – 3,7	543	76	7,19
	0,01 N	HCl	20	6,0 – 3,5	586	80	7,30
				3,5 – 2,0	671	104	6,45
	0,001 N	NaOH	20	5,9 – 4,4	667	92	7,27
	0,01 N	NaOH	20	4,9 – 3,6	664	103	6,42
	0,1 N	NaOH	20	4,7 – 3,7	641	87	7,35
3,6 – 2,1				739	116	6,37	
Nb	1 N	HCl	20	3,0 – 1,0	900	80	11,0
Ni	0,00004 N	HCl	20	6,0 – 5,0	650	100	6,5
	0,001 N	HCl	20	5,8 – 3,3	617	93	6,6
	0,01 N	HCl	20	5,5 – 3,3	611	91	6,7
	0,1 N	HCl	20	5,0 – 2,0	626	104	6,0
	1 N	HCl	20	4,3 – 2,0	594	109	5,4
	0,001 N	NaOH	20	6,8 – 4,8	720	103	7,0
	0,006 N	NaOH	20	6,3 – 3,8	660	101	6,6
	0,1 N	NaOH	20	6,0 – 3,0	650	101	6,4
Pb	0,1 N	HCl	20	5,8 – 2,5	1524	116	13,2
	1 N	HCl	20	5,8 – 2,5	1531	119	12,9
	3 N	HCl	20	5,1 – 2,5	1573	142	11,1
	5 N	HCl	20	4,9 – 2,5	1495	140	10,7
	7 N	HCl	20	4,7 – 2,5	1417	138	9,76
	10 N	HCl	20	4,6 – 2,0	1195	135	8,84

Табела 6 (продолжение)

Метал	Електролит		Температура (°C)	Интервал на $-\log_{10} i$	$-a$ (mV)	b (mV)	$-\log_{10} i_0$ i_0 (A cm ⁻²)
Pb	0,1 N	H ₂ SO ₄	20	7,0 – 2,5	1533	118	13,0
	1 N	H ₂ SO ₄	20	6,5 – 2,0	1536	119	12,9
	8 N	H ₂ SO ₄	20	5,9 – 2,0	1530	120	12,8
	15 N	H ₂ SO ₄	20	5,3 – 2,0	1469	121	12,1
	20 N	H ₂ SO ₄	20	5,0 – 2,0	1411	119	11,9
	1 N	HBr	20	5,3 – 2,3	1484	116	12,7
	3 N	HBr	20	5,1 – 2,3	1467	123	11,9
	6 N	HBr	20	4,7 – 2,3	1377	130	10,6
	8,5 N	HBr	20	4,3 – 2,3	1285	140	9,17
	1 N	HClO ₄	20	4,8 – 1,6	1537	118	13,0
	3 N	HClO ₄	20	4,8 – 1,6	1517	118	12,8
	7 N	HClO ₄	20	4,8 – 1,6	1504	121	12,4
	9 N	HClO ₄	20	4,8 – 1,6	1453	122	11,9
	11,6 N	HClO ₄	20	4,8 – 1,6	1446	132	11,0
	Pd	1 N	H ₂ SO ₄	20	3,0 – 2,0	240	80
0,01 N		HCl	20	3,9 – 3,1	447	107	4,18
0,1 N		HCl	20	2,9 – 1,4	321	99	3,25
0,001 N		NaOH	20	5,0 – 3,9	589	100	5,88
0,01 N		NaOH	20	5,4 – 4,0	610	110	5,56
0,1 N		NaOH	20	4,1 – 3,1	637	125	5,01
Pt	0,5 N	HCl	25	2,0 – 0,7	73	28	2,6
Rh	0,01 N	HCl	20	3,4 – 3,1	209	55	3,80
	0,01 N	NaOH	20	4,2 – 3,5	551	119	4,64
Sb	2 N	H ₂ SO ₄	20	3,0 – 0	900	100	9,0
Sn	1 N	HCl	20	3,0 – 0	1100	140	8,0
Ta	1 N	HCl	20	3,0 – 1,0	550	120	4,6
W	5 N	HCl	20	2,0 – -2,0	550	110	5,0

Извор: Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths, London (1959)