

Dušan Stanojević<sup>1\*</sup>, Mirjana Antonijević-Nikolić<sup>2</sup>,  
Miroslav Jokić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Istočnom Srajevu Tehnološki fakultet, Zvornik,  
Republika Srpska, BiH, <sup>2</sup>Visoka medicinska i poslovno-tehnološka  
škola strukovnih studija, Šabac, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:669.537.4

doi:10.5937/ZasMat1701065S



Zastita Materijala 58 (1)  
65 - 79 (2017)

## Polarizaciono ponašanje anode od olova sa 0,8% srebra u sintetskom rastvoru za elektrolitičko taloženje cinka u prisustvu depolarizujućih supstanci

### IZVOD

Pri gustini struje od  $400\text{A/m}^2$ , prosečan napon elektrolitičke ćelije u industrijskoj proizvodnji cinka iznosi oko  $3,7\text{V}$ , pri čemu je potencijal anode oko  $2,0\text{V}$ . U procesu elektrolize troši se gotovo 80% električne energije, pa postoji snažan ekonomski interes da se smanji specifični utrošak električne energije po jedinici mase cinka. Rešenje ovog problema traži se u smanjivanju potencijala (depolarizaciji) anode dodavanjem u elektrolit supstanci koje se oksidišu na potencijalima nižim od potencijala oksidacije vode. U radu je ispitivano ponašanje anodnog potencijala pri dodatku 1, 3, 5 i 8% (vol) metanola, odnosno, 1, 3 i 5% (vol) mravlje kiseline u sintetski industrijski elektrolit sa  $150\text{g/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kao i uticaj prisustva hlorida u elektrolitu na efekte polarizacije anode. Korišćena je anoda od olova legirana sa 0,8% srebra, tipična za industrijski proces proizvodnje cinka. Ispitivano je koroziono ponašanje ovakve anode u prisustvu metanola u sintetskom industrijskom elektrolitu sa  $150\text{g/dm}^3$  sumporne kiseline. Rezultati pokazuju da u oblasti industrijski relevantnih gustina struje depolarizacioni efekat pri dodavanju metanola postoji, da prisustvo metanola ne utiče negativno na korozionu stabilnost anode, ali da procesno prihvatljiv sadržaj hlorida u elektrolitu anulira efekte depolarizacije u prisustvu metanola. Prisustvo mravlje kiseline u sintetskom elektrolitu nije pokazalo jasne i jednoznačne depolarizacione efekte.

**Ključne reči:** elektroliza cinka, anodna reakcija, metanol, mravlja kiselina, hloridi.

### 1. UVOD

Cink spada u teške obojene metale koji imaju veoma široku primenu. Prema ukupnoj proizvodnji u svetu cink je treći obojeni metal, posle aluminijuma i bakra. Svetska proizvodnja cinka u 2015. god. je bila 13,8 miliona tona [1]. Najveće količine cinka troše se za zaštitu od korozije (galvanizacija i protektorska zaštita) - oko 47%, za proizvodnju legura mesinga (Cu+Zn) i bronzne (Cu+Sn+Zn) - oko 19%, za ostale legure, među kojim važno mesto zauzimaju legure za livenje pod pritiskom, troši oko 14% cinka, dok poznati beli cinkovi pigmeti, različite soli cinka i drugo, apsorbuju oko 20% svetske proizvodnje cinka [2].

Cink se industrijski proizvodi pirometalurškim postrupkom preko dve stotine godina, s tim što je proces u toku dvadesetog veka značajno usavršen, ali zbog složene problematike vezane za zaštitu životne sredine, i delom, energetiku procesa, piro

metalurgija cinka u svetskoj proizvodnji cinka danas participira sa oko 12 do 15%. Savremeniji, hidrometalurški (elektrolitički) postupak, koji je nastao početkom dvadesetog veka, danas je dominantan (pokriva do 88% svetske produkcije) jer nudi ekološki efikasnija tehnološka rešenja i veću mogućnost automatizacije procesa [3].

U savremenim procesima elektrolitičke proizvodnje cinka, u odnosu na ukupno utrošenu energiju po jedinici mase proizvedenog cinka, u procesu elektrolize troši se oko 80%. U apsolutnom iznosu, ovaj energetski udeo se kod različitih proizvođača u svetu najčešće kreće od 3.050 do 3.300 kWh/t cinka [1,3]. Višedecenijska nastojanja proizvođača elektrolitnog cinka da smanje značajnu specifičnu potrošnju energije u hidrometalurškom procesu, pri današnjoj koncepciji procesa, dostigla su granicu. Novija istraživanja, međutim, ukazuju da bi se izmenom anodne elektrohemijske reakcije u elektrolitičkom procesu mogle ostvariti nove, značajne uštede električne energije, uz podrazumevajući uslov da takva izmena ne dovede do sniženja kvaliteta proizvedenog cinka, ili nekih novih složenih tehnoloških problema u procesu. Istraživanja u ovoj oblasti su od velikog teorijskog i praktičnog značaja [4,5,6,7].

\*Autor za korespondenciju: Dušan Stanojević

E-mail: dusanstanojevic342@gmail.com

Rad primljen: 15. 07. 2016

Rad prihvacen: 25. 08. 2016.

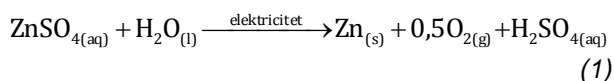
Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Hidrometalurški postupak proizvodnje cinka složen je proces sastavljen od više faza. Veoma pojednostavljeno prikazujući hidrometalurški proces proizvodnje, cink se iz koncentrata u kojim je u obliku sulfidnih jedinjenja prevodi u okside, a zatim rastvara u sumpornokiselom rastvoru. Posle udaljšavanja nepoželjnih nečistoća, rastvor koji se u osnovi sastoji od cink sulfata i sumporne kiseline, podvrgava se elektrolizi u cilju taloženja katodnog cinka. Pretapanjem katodnog cinka, dobija se konačni proizvod – topljeni cink komercijalne čistoće [3,8].

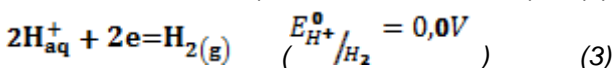
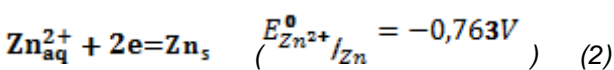
Uz izvesne tehnološke varijacije, kod najvećeg broja fabrika cinka u svetu sastav elektrolita je sledeći: cink-sulfat (računato na  $Zn^{2+}$  -jon) – oko  $60 \text{ g/dm}^3$ , i sumporna kiselina oko  $140\text{-}150 \text{ g/dm}^3$ . Ove koncentracije su proizvod složenih analiza i optimizacija, pošto je potrebno usaglasiti više međusobno suprotstavljenih tehničkih i ekonomskih parametara. Pripremljeni rastvor za elektrolizu sa  $60 \text{ g/dm}^3$  cinka se naziva napojni elektrolit, a pošto prođe kroz elektrolitičke ćelije, sadrži oko  $50 \text{ g/dm}^3$  cinka, i oko  $155\text{-}165 \text{ g/dm}^3$  sumporne kiseline, a naziva se otpadni ili vrući elektrolit. Napojni elektrolit sadrži i jone kadmijuma, bakra, kobalta, nikla, arsena, antimona, itd., ali pojedinačni sadrži ovi katjona veoma su niski i kreću se od  $0,1$  do  $2\text{-}3 \text{ mg/dm}^3$ , osim gvožđa koga može biti do  $20\text{-}30 \text{ mg/dm}^3$  [3,8].

### 1.1. Elektrodne reakcije u procesu

Proces elektrolize se izvodi u elektrolitičkim ćelijama koje su zbog korozione agresivnosti rastvora iznutra obložene nekim od zaštitnih materijala (poletilen; PVC, olovni lim i td.). U elektrolitičkim ćelijama u koje se kontinualno uvodi napojni elektrolit, prema posebnom rasporedu smeštene su pozitivne i negativne elektrode koje su povezane u strujno kolo [9]. Zbog prirode elektrodnih reakcija, sama elektroliza predstavlja jednu od enegetski najzahtevnijih operacija u procesu proizvodnje elektrolitnog cinka. Zbirna elektrohemijska reakcija osnovnog procesa pri elektrolitičkom taloženju cinka (jedn.1) [8,10].



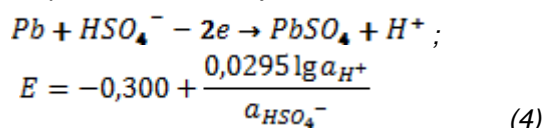
Katodni proces pri elektrolizi odvija se na aluminijumskim katodama a predstavlja redukciju cinkovih jona i taloženje cinka na katodama, i u manjoj meri, redukciju vodonik-jona uz izdvajanje vodonika:



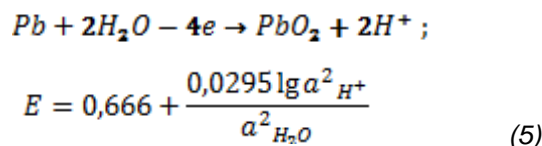
Standardni elektrodni potencijali cinka i vodonika pokazuju da bi se vodonik, kao elektro-pozitivniji, trebalo da se izdvaja pre cinka, međutim, pri primenjenoj industrijskoj gustni struje (od  $400$  do  $500 \text{ A/m}^2$ ), a zbog velike prenapetosti izdvajanja vodonika na cinku, potencijal redukcije vodonik-jona postaje negativniji od potencijala redukcije cink-jona. Iz tih razloga, redukcija jona cinka je dominantna katodna reakcija, pa se iskorišćenje struje po cinku u industrijskim elektrolizama cinka kreće od  $92$  do  $95\%$ .

U svojstvu anodnog materijala u hidrometalurgiji cinka koristi se legura olova sa  $0,5$  do  $1\%$  srebra. Prisustvo srebra u materijalu anode smanjuje rastvaranje (koroziju) olova i time anodama produžava radni vek, a istovremeno štiti katodni cink od prljanja olovom [8,11,12].

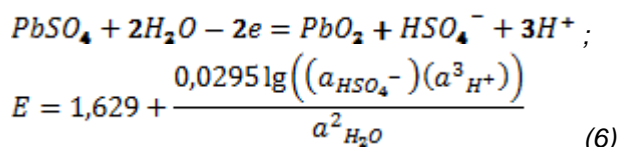
Pri anodnoj polarizaciji olova u rastvoru sumporne kiseline odvija se niz reakcija od kojih se neke konsektivne, a neke teku istovremeno [8,12,13]. Od momenta početka polarizacije anode odvija se proces obrazovanja sulfata olova:



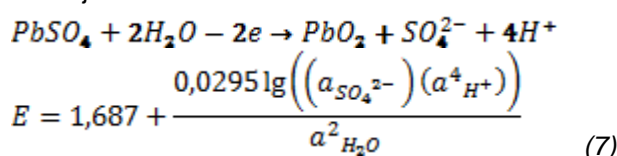
Olovo-sulfat je teško rastvarljiv u vodi, a još je manje rastvoran u sumporno-kiselom rastvoru, pa uz površinu anode brzo dolazi do stvaranja zasićenog rastvora  $PbSO_4$ , zbog čega na površini anode dolazi do kristalizacije olovo-sulfata. Iz tih razloga pri primenjenoj struji, anodni potencijal raste (postaje pozitivniji) zbog čega u porama opne olovo-sulfata, dolazi do oksidacije olova i nastajanja olovo-dioksida:



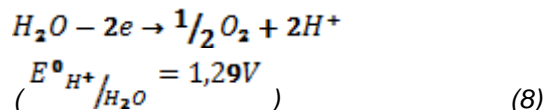
Olovo-dioksid zatvara pore u opni olovo-sulfata, a kako olovo-dioksid pokazuje elektronsku provodnost, pri daljem porastu anodnog potencijala počinje oksidacija olova u olovo-sulfatu:



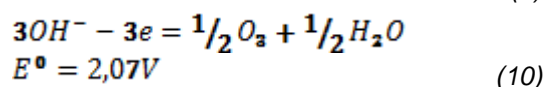
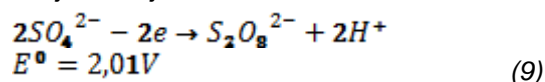
Pri daljem porastu potencijala anode, nastajanje olovo dioksida teče i po sledećoj reakciji:



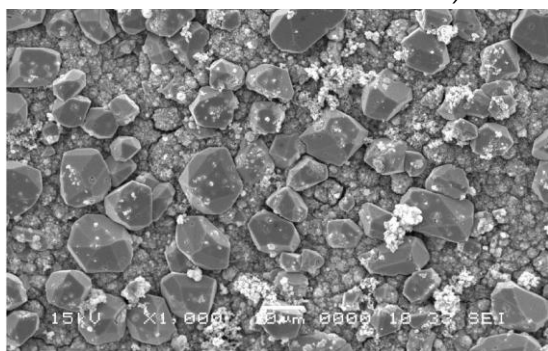
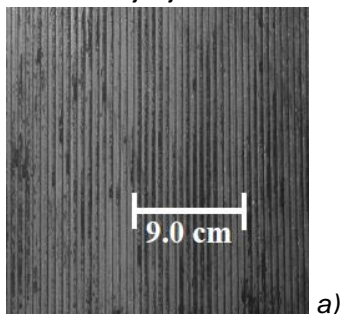
Kada je površina anode prekrivena opnom olovo-dioksida, anodni potencijal raste do vrednosti kad počinje oksidacija vode koja se na ovakvoj površini anode odvija uz visoku prenapetost (potencijal oksidacije vode u ovim uslovima je značajno viši od 1,29V)



Na anodi su moguće i neke druge oksidacione reakcije, ali se one odvijaju sa veoma niskim iskorišćenjem struje.



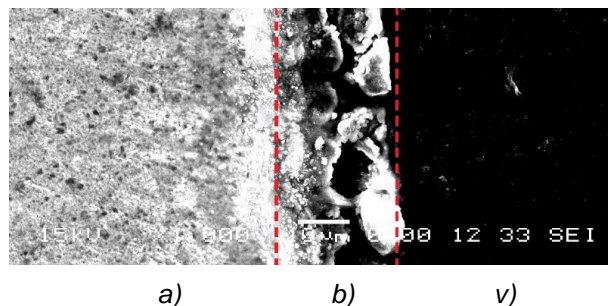
U opisanim anodnom procesima, pri gustini struje od 500 A/m<sup>2</sup>, što je u domenu često primenjenih industrijskih gustina struje u procesu, od propuštene količine elektriciteta, na formiranje PbO<sub>2</sub> troši se 0,67%, na oksidaciju olova do PbSO<sub>4</sub> – 0,04%, na obrazovanje persumporne kiseline – 0,06%, na nastajanje ozona – 0,04%, i na oksidaciju vode i izdvajanje kiseonika – 99,23% [8].



Slika 1. Detalj površine anode od legure olova sa 0,5% srebra [14]: a) Izgled površine nove anode (pre korišćenja); b) Izgled površine anode posle formiranja oksidnog sloja snimljen SEM mikroskopom pri uvećanju od 1000 puta

Figure 1. Part of anode surface made of lead alloy with 0,5% silver [14]: a) New anode surface (before using); b) Anode surface after forming oxidic layer recorded by SEM microscope at 1000 times magnification

Na slici 1. prikazan je izgled površine nove anode, i anode pošto se na površini formira oksidni zaštitni sloj, a na slici 2., poprečni presek površine anode na kojoj se vidi izgled i struktura oksidnog sloja na površini



Slika 2. Izgled poprečnog preseka anode [14]: a) homogena struktura u dubini anode; b) oksidni sloj na površini; v) elektrolit (snimljeno SEM mikroskopom uz uvećanje od 1000 puta)

Figure 2. Anode cross-section [14]: a) Homogeneous structure in anode depth; b) oxidic layer at the surface; v) electrolyte (recorded by SEM microscope at 1000 times magnification)

Olovo-dioksid gradi dve modifikacije:  $\alpha$ -koja ima ortorombičnu, i  $\beta$ - koja kristališe po tetragonalnoj strukturi. Kristali  $\alpha$ -modifikacija formiraju kompaktniju opnu, pa anode prekrivene ovom formom olovo-dioksida manje podležu koroziji. Srebro u materijalu anode pomaže formiranju  $\alpha$ -modifikacije, pa katodni cink dobijen pri elektrolizi uz korišćenje ovakvih anoda sadrži manje olova (čistiji je). Na površini anode nastaju obe forme olovo-dioksida čiji odnos zavisi od uslova polarizacije anode u procesu elektrolize [8,15].

Prisustvo različitih jona u industrijskom elektrolitu specifično utiče na procese na anodi, što se posebno odnosi na fluorid, hlorid i mangan(II)-jon, koji se zbog tipičnog sastava sirovina i prirode hidrometalurškog procesa ne mogu izbeći u industrijskom elektrolitu [12].

Zbog veoma pozitivnog oksidacionog potencijala, fluoridni joni se ne mogu oksidisati na anodi u

procesu elektrolizi cinka ( $E^0_{F_2/F^-} = +2,87V$ ), ali ovi joni mogu uticati na hemijsku stabilnost anoda. Pri koncentracijama od 50 do 100mg/dm<sup>3</sup> fluorini joni ne deluju značajnije na koroziju (rastvaranje) anoda u procesu, čak pospešuju formiranje kompaktne oksidne opne na površini anoda. Međutim, pri višim koncentracijama fluoridi izazivaju intenzivnu koroziju anoda, a dodatno, otežavaju odvajanje deponovanog cinka od površine katoda [7,12,13].

Značajnije prisustvo hloridnih jona u elektrolitu utiče na intenziviranje korozije anoda u procesu elektrolize, što se objašnjava nastajanjem na

površini elektrode rastvorljivijeg olovo(II)-hlorida u odnosu na manje rastvorljiv olovo-sulfat [8].

Joni mangana pri koncentracijama do 3 g/dm<sup>3</sup> povoljno deluju na smanjenje rastvaranja anoda u procesu i sniženje sadržaja olova u katodnom cinku. Pri višim sadržajima mangana u elektrolitu ne zapaža se dalje smanjenje korozije anoda, ali se intenziviraju problemi sa talogom mangandioksida koji u procesu nastaje na anodama oksidacijom Mn<sup>2+</sup>-jona. Ovaj sloj pokazuje slabu adheziju za površinu i lako se odvaja od elektrode stvarajući mulj u elektrolitičkim ćelijama. Viši sadržaji jona mangana u elektrolitu (iznad 3g/dm<sup>3</sup>) imaju i pozitivne efekte: potpuno se eliminiše mogućnost oksidacije hlorldnih jona na anodi i oslobađanje gasovitog hlora. Na anodi se u tim uslovima stimulirana reakcija oksidacije Mn<sup>2+</sup>-jona, umesto konkurentne reakcije oksidacije hlorldjona jer površinu anoda u značajnoj meri prekriva talog MnO<sub>2</sub> na kojem je prenapetost izdvajanja hlora značajna [8].

Uprkos zaštitnom delovanju oksidnog sloja koji se formira na industrijskom anodama, anode u dužem vremenskom periodu postepeno podležu korozionim oštećenjima, pa se zato moraju povremeno zamenjivati novim [8,11-13].

### 1.2. Napon na industrijskoj ćeliji i energetika elektrolitičkog procesa taloženje cinka

Napon na elektrolitičkoj ćeliji za taloženje cinka može se prikazati sledećim izrazom [8,13].

$$U = E_a + \eta_a - (E_k + \eta_k) + \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S} \cdot I + \sum (\sigma \cdot D) \quad (11)$$

gde je:

$U$  – napon na ćeliji (V)

$E_a$  i  $E_k$  - vrednosti ravnotežnih potencijala anode i katode (V)

$\eta_a$  i  $\eta_k$  - vrednosti anodne i katodne polarizacije (V)

$\frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S} \cdot I$  – pad napona u elektrolitu (V)

$\kappa$  – specifična provodnost elektrolita ( $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )

$l$  – rastojanje elektroda (m)

$S$  – površina elektrode (m<sup>2</sup>)

$I$  – radna struja elektrolize (A)

$\sum (\sigma \cdot D)$

– zbir padova napona u strujnim šinama, kontaktima elektroda sa strujnim šinama, i u samim elektrodama u elektrolitičkoj ćeliji (V)

$E_a + \eta_a$  – radni potencijal anode (V)

$E_k + \eta_k$  – radni potencijal katode (V)

Radni potencijali anode ( $E_a + \eta_a$ ) i katode ( $E_k + \eta_k$ ) zavisi su od primenjene gustine struje pri elektrolitičkom taloženju cinka, što se vidi iz primera prikazanog u tabeli 1.

Tabela 1. Zavisnost radnih potencijala elektroda od primenjene gustine struje elektrolize [7]

Table 1. Working potential electrode dependence on the applied current electrolysis density [7]

$j(\text{A/m}^2)$	$E_a + \eta_a$ (V)	$E_k + \eta_k$ (V)	$E_a + \eta_a - (E_k + \eta_k)$ (V)
100	2,054	-0,85	2,904
200	2,060	-0,86	2,920
400	2,076	-0,87	2,946
500	2,080	-0,875	2,955
600	2,044	-0,88	2,964
700	2,013	-0,885	2,972
1000	2,090	-0,89	2,980

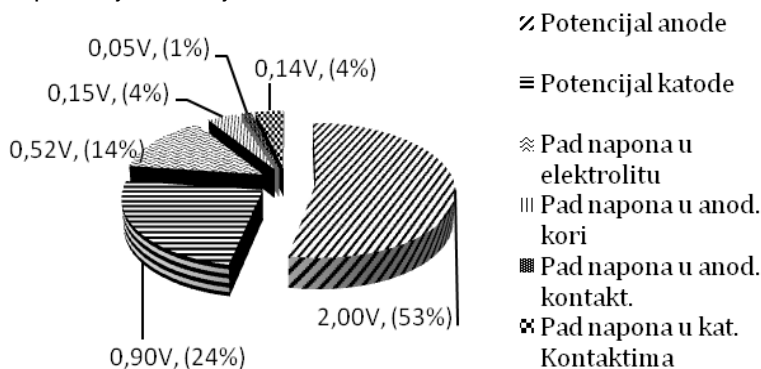
Razmatrajući podatke iz table 1. i poredeći ih sa statističkim pokazateljima svih padova napona pri elektrolizi (u elektrolitu, elektrodama,...), može se zapaziti da oko 75% napona na ćeliji predstavlja razliku radnih potencijala elektroda, a preostalih 25%, zbir svih drugih padova napona. Pri ovome, veoma je značajno da pri gustinama struje od 400 do 500A/m<sup>2</sup>, što su najčešće gustine struje u industrijskim elektrolizama cinka, radni potencijal anode participira sa oko 50% u radnom naponu ćelije. Na primeru strukture napona na elektrolitičkoj ćeliji jedne evropske elektrolize cinka prikazanom na slici 3. ovo se lako uočava.

U prikazanom primeru na slici 3, elektroliza radi sa gustinom struje od 400A/m<sup>2</sup>, napon na elektrolitičkoj ćeliji iznosi 3,76V. Zapaža se da u strukturi napona na ćeliji, potencijal anode (2,0 V) predstavlja 53%, dok potencijal katode (0,9 V) participira sa 24% u naponu na ćeliji.

Izraz (11) kojim je definisan napon na elektrolitičkoj ćeliji ukazuje na nekoliko elemenata koji suštinski utiču na vrednost ovog napona. Pre svega, to su veličine potencijala elektroda, primenjena radna struja i električna provodnost elektrolita. Uz minimalnu aproksimaciju može se konstatovati sledeće: Vrednosti potencijala elektroda određene su prirodom elektrohemijskih reakcija koje se na njima odvijaju. Tako, taloženje cinka na katodi nužno zahteva vrednost ravnotežnog potencijala cinkove elektrode (-0,763V) dodatno uvećanu za veličinu polarizacije elektrode koja se mora uložiti da bi se proces na elektrodi odvijao prihvatljivom brzinom. Iz table 1 vidimo da je vrednost ove vrste polarizacija nešto veća od -0,1 V. U pogledu anodne reakcije (oksidacija vode i izdvajanje kiseonika), polarizacija elektrode je osetno

veća jer je standardni potencijal izdvajanja kiseonka (1,23V) značajno prevaziđen, pošto je radni potencijal anode oko 2V. Radna struja elektrolize određena je gustom katodne struje koja je u elektrolizi cinka optimizovana i kod većine savremenih postrojenja kreće se od 400 do 500 A/m<sup>2</sup>. Iz tog razloga konkretna primenjena struja zavisi od

dimenzija i broja katoda u elektrolitičkoj ćeliji, tj. veličine postrojenja (kapaciteta). Istovremeno, primenjena struja direktno utiče na veličine polarizacija elektroda i padove napona u elektrolitu, elektrodama, kontaktima, šinama i na svim drugim mestima u električnom kolu elektrolize [13].



Slika 3 - Struktura napona na industrijskoj elektrolitičkoj ćeliji [7]

Figure 3. Voltage structure on industrial electrolytic cell [7]

Padovi napona u elektrolitu, elektrodama i kontaktima su međusobno po veličini veoma različiti, pri čemu je među njima najveći pad napona je u elektrolitu. Na prikazanom primeru (slika 3.) uočava se da je pad napona u elektrolitu 0,52V, odnosno, 14% od ukupnog napona na elektrolitičkoj ćeliji. Imajući u vidu poreklo ovog pada napona koje je uočljivo iz izraza (11), jasno je da na njega ključno deluju specifična provodnost elektrolita ( $\kappa$ ,  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) i sama geometrija elektrolitičke ćelije (površina i međusobna udaljenost susjednih elektroda). Vrednost specifične provodljivosti elektrolita određena je sastavom elektrolita, tj. prisustvom, pre svega, sumporne kiseline (vodonik-jona) u elektrolitu, a zatim, cink-sulfata zbog manje provodljivih, jona cinka. Kako su i ovi parametri na industrijskim postrojenjima optimizovani i kreću se u granicama od 150 do 160 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 50 do 60 g/dm<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup>-jona, veličina specifične provodljivosti elektrolita je uglavnom fiksirana i nepromenljiva. Geometrija ćelija takođe je plod višedecenijskog proizvodnog iskustva i optimizacija, pa je rastojanje susjednih elektroda u ćeliji uglavnom oko 3cm (manje rastojanje značajno povećava rizik od kratkih spojeva, a sa većim, nepotrebno se povećava pad napona u elektrolitu). Veličina elektroda u savremenim elektrolizama, zbog mehanizovanog (mašinskog) skidanja depozita cinka, i stoga potrebe za relativno većom i mehanički čvrstom katodom, najčešće je normirana na 2x1m.

Padovi napona na koje se realno može delovati su oni koji nastaju u naslagama mangan-dioksida na anodama i na kontaktima elektroda i strujnih šina. Ranije je bilo govora da je sadržaj mangana u elektrolitu iznad 3g/dm<sup>3</sup> nepoželjan (stvara se veća

količina naslaga na anodama), pa se na ovaj pad napona deluje kontrolom sastava elektrolita i redovnim čišćenjem anoda. U normalnim okolnostima pad napona u anodnoj kori se kreće oko 0,15V, odnosno 4% napona na ćeliji. Padovi napona u strujnim šinama ne mogu biti značajni jer su strujne šine od masivnih bakarnih provodnika, ali električni kontakt strujnih šina sa elektrodama je zasnovan na gravitacionom oslanjanju elektroda na šine. Pošto elektrode „leže“ na strujnim šinama, dovoljno je da se površine kontakata elektroda i šina se održavaju čistim, pa da ovaj pad napona (inače relativno mali: oko 0,19V, tj. 5% napona na ćeliji) i ostane u prihvatljivom okviru [9,13].

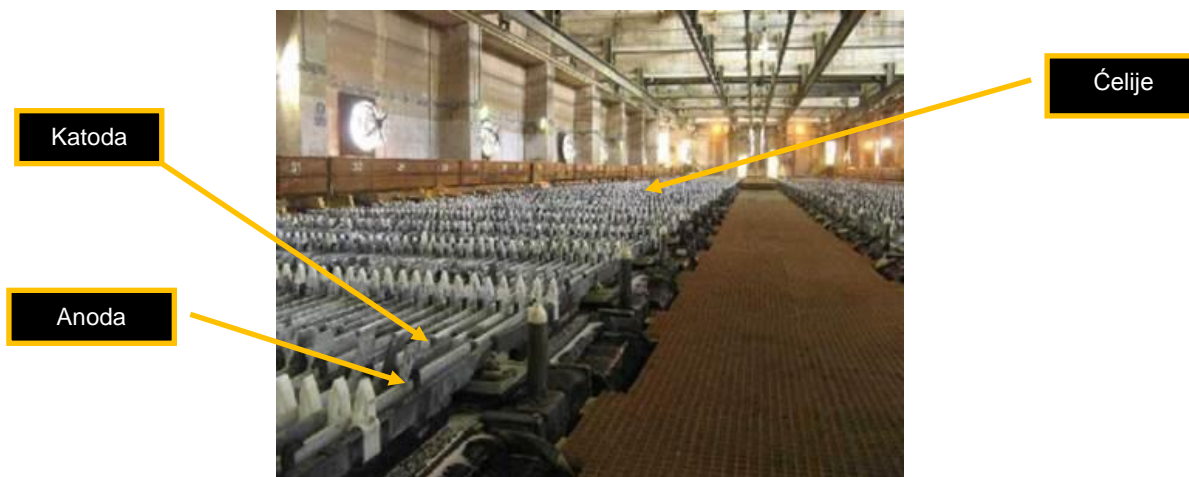
Na slici 4. prikazana je hala sa elektrolitičkim ćelijama jednog industrijskog postrojenja za proizvodnju cinka.

Specifični utrošak električne energije u industrijskom elektrolitičkom procesu taloženja cinka izražava se u kWh po toni katodnog cinka, a može se predstaviti sledećim izrazom [8,13].

$$W_{sp} = \frac{U}{\eta_{el} \cdot \eta_i} = \frac{E_a + \eta_a - (E_k + \eta_k) + \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S} \cdot I + \sum(r \cdot I)}{\eta_{el} \cdot \eta_i} \quad (12)$$

U izrazu (12),  $\eta_{el}$  predstavlja elektrohemijski ekvivalent (kg/Ah, u industriji, t/Ah), dok  $\eta_i$  predstavlja iskorišćenje struje.

Brojilac u izrazu (12) odgovara radnom naponu elektrolitičke ćelije, čije je poreklo i značaj ranije objašnjen, elektrohemijski ekvivalent je konstanta, dok je iskorišćenje struje po cinku parametar od velike važnosti na koga je moguće ograničeno uticati ispravnim vođenjem tehnološkog procesa, pri čemu se iskorišćenje struje od 95% u elektrolitičkom procesu taloženja cinka, ocenjuje kao gornji limit uspešnosti [17].



Slika 4. Hala sa elektrolitičkim ćelijama za taloženje cinka [16]  
Figure 4. Hall with electrolytic cells for zinc precipitation [16]

Imajući u vidu značajan udeo potrošnje električne energije u elektrolitičkom procesu, u odnosu na ukupnu potrošnju električne energije u proizvodnji cinka, postoji snažan interes proizvođača da se napon na ćeliji redukuje što je više moguće, čime bi se smanjio utrošak električne energije po jedinici mase proizvoda. Zbog relativno najvećeg udela razlike radnih potencijala anode i katode u naponu na elektrolitičkoj ćeliji za proizvodnju cinka, najefektniji način za smanjenje napona elektrolitičke ćelije je depolarizacija reakcija na elektrodama.

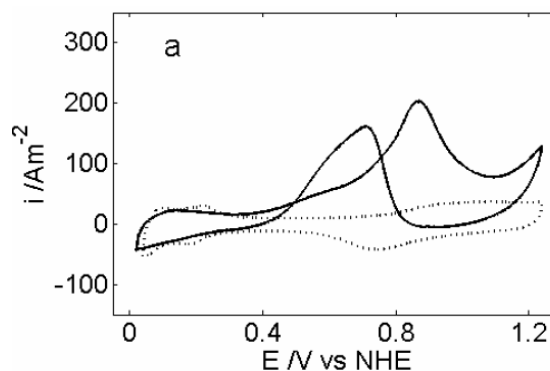
Zbog prirode poželjne katodne reakcije (redukcija cinkovih jona), nema načina da se u sadašnjim industrijskim elektrolitima za proizvodnju cinka, preko potencijala katode bitnije utiče na napon na elektrolitičkoj ćeliji [3,11]. Ukoliko bi se, međutim, bilo kojim postupkom koji ne ometa osnovni elektrolitički proces, radni potencijal anode mogao umanjiti, time bi se direktno smanjio i specifični utrošak električne energije po jedinici mase proizvoda sa svim pratećim povoljnostima ekonomske prirode (cena proizvoda, konkurentnost i dr.). Ispitivanje uticaja različitih supstanci prisutnih u radnom elektrolitu dovelo je do saznanja da pojedine od njih menjaju prirodu anodne reakcije smanjujući potencijal anode, a među njima su, pre svega, metanol i mravlja kiselina [4-6,14].

Jedan broj autora rešenje problema visoke polarizacije anode u elektrolitičkom taloženju cinka tražio je u izmeni prirode anodnog materijala, ali i izmeni anodne reakcije uvođenjem posebnih supstanci u elektrolit [4,19]. Kao izmenjen anodni materijal, testiran je titan sa prevlakom oksida rutenijuma ( $\text{RuO}_2$ ). Prevlaka oksida plemenitih metala na titanu potrebna je da bi se površina titana zaštitila od anodne oksidacije zbog koje titan postepeno postaje električno neprovođan, a istovremeno iskoristile dobre mehaničke, hemijske i električne osobine titana [7]. Prevlaka rutenijum dioksida taložena je procesom termalne

dekompozicije rastvora  $\text{RuCl}_3$ . Anodno ponašanje titanske elektrode prevučene rutenijum-dioksidom ispitivano je u rastvoru sumporne kiseline koncentracije  $1\text{mol/dm}^3$  u prisustvu 1, 3 i 5% (vol.) metanola, i u istom rastvoru, u odsustvu metanola pri temperaturi od  $30\pm 1^\circ\text{C}$ . Dobijeni rezultati pokazuju da se u prisustvu 5% metanola, radni potencijal anode relativno najviše depolarizuje a da dalje povećavanje sadržaja metanola ne utiče bitno na potencijal anode [18].

Drugi autori, u potenciodinamičkom ispitivanju anodne reakcije u prisustvu metanola primenili su rotacionu disk-elektrodu (RDE) od platine prevučene rutenijumom, odnosno, titana prevučene platinom i rutenijumom u elektrolitu koji je sadržavao  $1\text{mol/dm}^3$  metanola u sintetskom elektrolitu sa  $160\text{g/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$  [5].

Na slici 5. prikazan je izgled dijagrama ciklične voltametrije na platinisanom titanu, u prisustvu i odsustvu metanola, pri brzini kretanja potencijala od  $100\text{mV/s}$ .



Slika 5. Ciklični voltamogram platinisanog titana u sintetskom elektrolitu (isprekidana linija- bez metanola; puna linija - sa  $1\text{mol/dm}^3$  metanola) [5]  
Figure 5. Cyclic voltammogram of platinated titan in synthetic electrolyte (dotted line – without methanol; solid line – with  $1\text{mol/dm}^3$  methanol) [5]

Oblik dijagrama ciklične polarizacije prikazanog na slici 5. pokazuje da u prisustvu metanola u elektrolitu (puna linija) ne dolazi do oksidacije vode, već se na relativno niskim potencijalima (bliskim nultom potencijalu prema normalnoj vodonikovoj elektrodi) oksidiše metanol, što potvrđuje se na ovakav način može smanjiti napon na ćeliji.

I jedan i drugi primer, međutim, odnose se na anodne materijale koji se, zbog određenih tehnoloških specifičnosti hidrometalurgije cinka, ne mogu koristiti kao anode u elektrolizi [18, 19]. Rezultati, međutim, ukazuju na mogućnost da u određenim okolnostima (elektrode, elektroliti, gustine struja, temperature), oksidacija metanola kao anodna reakcija, može biti zamena za reakciju oksidacije vode uz izdvajanje kiseonika.

Kao depolarizator anodne reakcije (oksidacija vode) ispitivana je i mravlja kiselina, ali nema dovoljno podataka da bi se mogli izvesti jednoznačni zaključci o efektima prisustva mravlje kiseline u elektrolitu na efekte depolarizacije [4, 20].

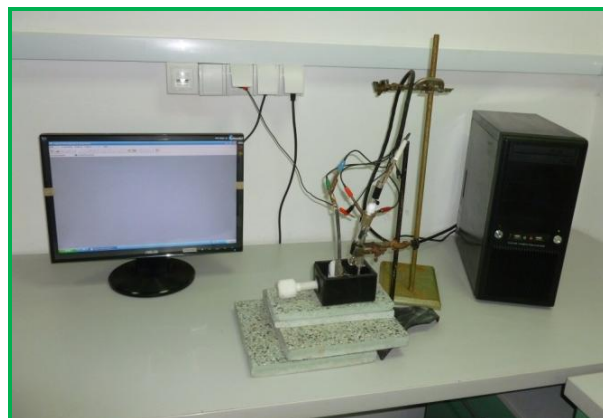
Rezultati istraživanja novih elektrodnih materijala poslednjih godina, međutim, najavljuju sasvim nove nanokompozitne elektrodne materijale na bazi ugljenika. Ove elektrode odlikuje deponovani sloj sintetičkog dijamanta dopovanog borom na jeftinom supstratu. Dijamantske elektrode pokazuju visoku električnu provodnost i gotovo idealnu hemijsku postojanost čak i u veoma agresivnim sredinama. Mada su još u razvoju, već sada je jasno da će primena ovakvih elektroda doneti korenitu tehnološku promenu u mnogim elektrolitičkim procesima među kojim je potencijalno i elektroliza cinka [21].

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

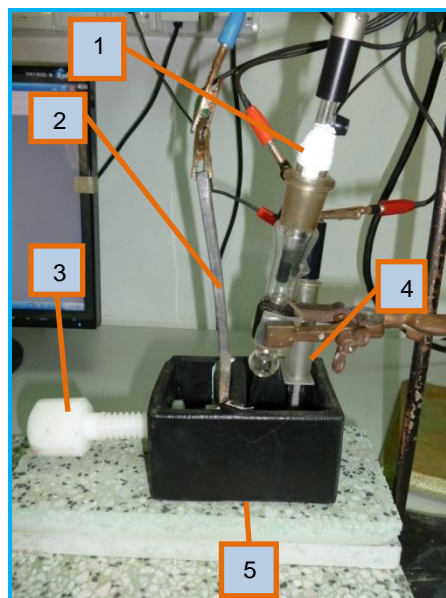
### 2.1. Elektrolitička ćelija i elektrode

Za ispitivanje polarizacionih osobina anode u prisustvu metanola, odnosno, mravlje kiseline pri različitim radnim uslovima korišćena je troelektrodna ćelija izrađena od polipropilena oblika kvadra, bez poklopca. Ćelija je podeljena vertikalnom pregradom sa kružnim otvorom na sredini opremljenim gumenim prstenom koji ima ulogu zaptivača. Pregrada deli ćeliju na radni deo zapremine oko 400 mililitara i nešto manji servisni deo u kojem se fiksira radna elektroda. Kada se na otvor masivnim zavrtnjem od polipropilena pričvrsti (pritisne) radna elektroda, tada je radna elektroda površinom koja se nalazi na pomenutom otvoru u kontaktu sa elektrolitom koji se nalazi u drugom delu ćelije. Aktivna površina radne elektrode koja se formira na ovaj način ima površinu  $1,0\text{cm}^2$ . U delu ćelije gde se nalazi elektrolit, smešta se pomoćna elektroda (platinska pločica površine oko  $2\text{cm}^2$ ) i uvodi kapilara po Luginu čiji se vrh pozicionira na udaljenosti od oko 2mm od površine radne elek-

rode. Prošireni deo staklene cevi koja se završava Luginiovom kapilaram, pre početka eksperimenta napuni se radnim elektrolitom, i u njega smešta referentna (kalomelova) elektroda. Posle punjenja ćelije elektrolitom i povezivanja elektroda sa potencijostatom pristupa se izvođenju eksperimenata. Za elektrohemijska merenja korišćen je potencijostat proizvođača Gamry Instruments sa setom elektrohemijskih softvera kojim se zadaju željeni parametri eksperimenata. Na slikama 6. i 7. Prikazan je izgled kompletne aparature i opremljene elektrolitičke ćelije.

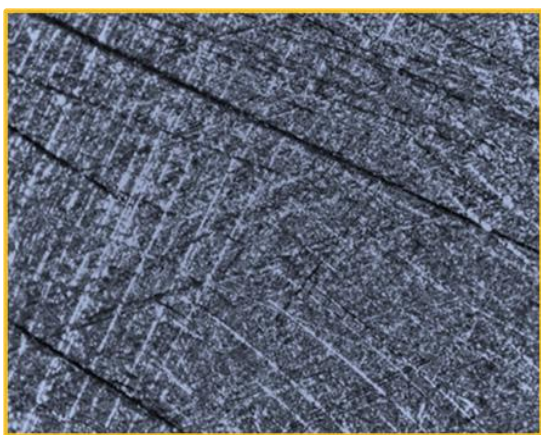


Slika 6. Izgled aparature za voltametrijska merenja  
Figure 6. Apparatus for voltammetric measurements

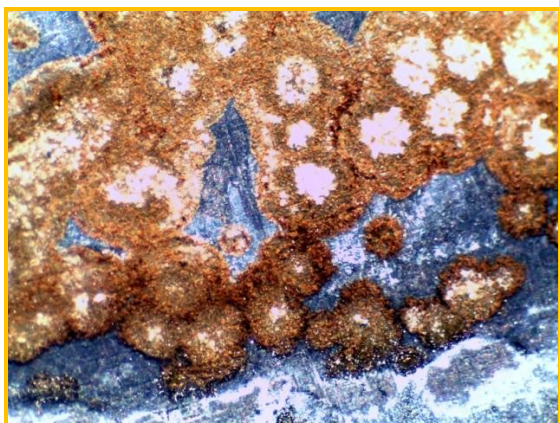


Slika 7. Izgled opremljene troelektrodne ćelije:  
1 - Referentna elektroda sa Luginovom kapilaram;  
2 - Radna elektroda; 3 - Zavrtnaj od polipropilena;  
4 - Pomoćna elektroda; 5 - Elektrolitička ćelija  
Figure 7. Equipped three-electrode cells:  
1 - Reference electrode with Luggin capillary;  
2 - Working electrode; 3 - Polypropylene screw;  
4 - Counter electrode; 5 - Electrolytic cell

Radna elektroda (anoda) napravljena je isecanjem od industrijske anode u elektrolizi cinka debljine 4mm od legure olova sa 0,8% srebra. Pre svakog eksperimenta radna elektroda je pripremljena pažljivim šmirglanjem vodenom šmirglom označene finoće 600, a zatim je odmašćena pranjem u alkoholu i isprana destilisanom vodom. Na slikama 8 i 9. Prikazani su detalji pripremljene površine radne elektrode pre, i posle izvedenog ekspeimenta anodne polarizacije. Površina elektrode posle izvedenog eksperimenta anodne polarizacije posmatarana je pod mikroskopom. Za posmatranje i snimanje površina radne elektrode korišćen je optički mikroskop sa pratećim sofverom Leica EZA HD nemačke proizvodnje, sa mogućnošću uvećanja od 5 do 35 puta.



Slika 8. Izgled radne elektrode (anode) pripremljene za eksperiment (uvećano 35 puta)  
Figure 8. Working electrode (anode) prepared for the experiment (magnified 35 times)



Slika 9. Izgled površine anode posle eksperimenta (uvećano 35 puta)

Figure 9. Anode surface after the experiment (magnified 35 times)

## 2.2. Elektroliti

Za pripremu rastvora sa kojim su izvođeni eksperimenti, korišćene su pro analysi hemikalije

„Carlo Erba“. Za potrebe eksperimenata polarizacije, pripremljen je osnovni rastvor sa  $150\text{g/dm}^3$  sumporne kiseline koji je naknadno dodavan metanol u količini od 1%, 3%, 5% i 8% (zapreminskih) procenata. U seriji eksperimenata sa dodatkom mravlje kiseline, korišćenjem osnovnog rastvora pripremljeni su rastvori sa 1%, 3% i 5% (zapreminskih) mravlje kiseline i takođe, rastvor sa  $150\text{g/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$  i  $60\text{g/dm}^3 \text{Zn}^{2+}$ . Kontrolni elektrolit sa  $150\text{g/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$  i  $60\text{g/dm}^3 \text{Zn}^{2+}$  korišćen je pošto ovakve koncentracije osnovnih komponenata odgovaraju sadržajima u originalnom industrijskom elektrolitu u elektrolitičkoj proizvodnji cinka.

## 2.3. Eksperimenti u Hulovoj ćeliji

U eksperimentima ispitivanja uticaja prisustva metanola u radnom elektrolitu na strukturu katodnog depozita cinka korišćena je Hulova ćelija standardnih dimenzija [22]. U eksperimentima je korišćena anoda izrađena od pločice elektrolitnog cinka, i katoda od aluminijuma (isečena od industrijske katode kakva se koristi u elektrolizi cinka). Na slici 10. prikazana je aparatura korišćena u eksperimentima sa Hulovom ćelijom.



Slika 10. Izgled aparature za ispitivanje strukture cinkovog depozita u Hulovoj ćeliji: 1 - Hulova ćelija; 2 - Katoda; 3 - Anoda; 4 - Ispravljač; 5- Amperemtar; 6 – Otpornik

Figure 10. Apparatus for examining zinc deposit structure in Hull cell: 1 - Hull cell, 2 – Cathode, 3 – Anode, 4 – DC Power supply, 5 – Amperemeter, 6 - Resistor

## 2.4. Snimanje Tafelovih pravih elektrode od olova sa 0,8% srebra

U industrijskoj praksi hidrometalurgije cinka, uobičajeno je da anode u periodima zastoja ili kvara na postrojenju za elektrolizu, stoje u radnom elektrolitu. Pošto je materijal anoda u takvim uslovima u stanju pasivnosti, čak ni dugotrajni zastoji ne ugrožavaju anode u pogledu korozionog propadanja.

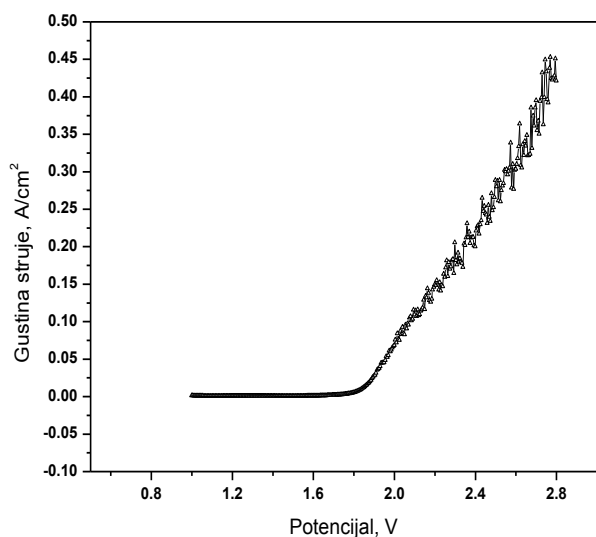


Da bi se sagledalo da li se menja koroziono ponašanje radne elektrode, tj anode od olova sa 0,8% srebra u prisustvu metanola, eksperimentalno su određene brzine korozije radne elektrode preko Tafelovih pravih u osnovnom elektrolitu koristeći ranije opisanu troelektrodnu ćeliju. Snimanja su izvedena ta temperaturi od 35 °C, koja je karakteristična za elektrolitički proces u industriji. Izračunate su srednje brzine korozije anodnog materijala u osnovnom elektrolitu u prisustvu i odsustvu metanola. Tafelove prave su snimane uz pomoć odgovarajućeg programskog paketa potencioštata koji je primenjen i za izračunavanje korozione struje i brzine korozije.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. Preliminarni eksperimenti anodne polarizacije

U preliminarnim eksperimentima anodne polarizacije izvedenim na sobnoj temperaturi u kojem je korišćen rastvor sa 150g/dm<sup>3</sup> sumporne kiseline, na osnovu oblika polarizacionih krivih, određena je oblast polarizacije u kojoj su izvođeni kasniji eksperimenti. Na slici 11. prikazan je karakterističan izgled dijagrama polarizacije radne elektrode od olova sa 0,8% Ag dobijenog u jednom od preliminarnih eksperimenata.



Slika 11. Izgled tipičnog dijagrama polarizacije radne elektrode u rastvoru sa 150g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u preliminarnoj seriji eksperimenata

Figure 11. Typical diagram of working electrode polarization in the solution with 150g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in preliminary series of experiments

Na bazi izgleda dijagrama anodne polarizacije radne elektrode oblast potencijala definisana je od +1,2 do +2,8V. Izabrana oblast se proteže od potencijala pre početka oksidacije vode (izdvajanja kiseonika), i oblasti oksidacije vode (izdvajanja

kiseonika) uključujući potencijal koji odgovara veoma često primenjenoj radnoj gustini struje industrijskog procesa (0,04A/cm<sup>2</sup>, tj. 400A/m<sup>2</sup>). Na ovaj način određena je oblast polarizacije u kojoj je ispitivan uticaj aditiva na izgled polarizacione krive (anodni proces) u oblasti za industriju značajnih gustina struje, ali je uključena i oblast znatno većih gustina struje zbog toga što manji broj elektroliza cinka u svetu radi sa nekoliko puta većim gustinama struje od 400A/m<sup>2</sup>.

Izbor brzine polarizacije (brzine skeniranja potencijala) izveden je na bazi literaturnih izvora koji sugerišu brzinu od 1mV/s [5,19].

#### 3.2. Anodna polarizacija radne elektrode na sobnoj temperaturi u osnovnom elektrolitu (sumporna kiselina, 150g/dm<sup>3</sup>), i u istom elektrolitu pri sadržaju Zn<sup>2+</sup>-jona od 60g/dm<sup>3</sup>

Imajući u vidu da je tehnički jednostavnije snimati krive anodne polarizacije u rastvoru koji ne sadrži cinkove jone jer se izbegava taloženje cinka na pomoćnoj elektrodi, izvedena serija eksperimenata anodne polarizacije bez, i u prisustvu cinkovih jona u koncentraciji karakterističnoj za industrijski elektrolit da bi se utvrdila eventualna razlika u oblicima polarizacionih krivih. Rezultati ovakva dva tipična eksperimenata prikazani su na zajedničkom dijagramu na slici 12.

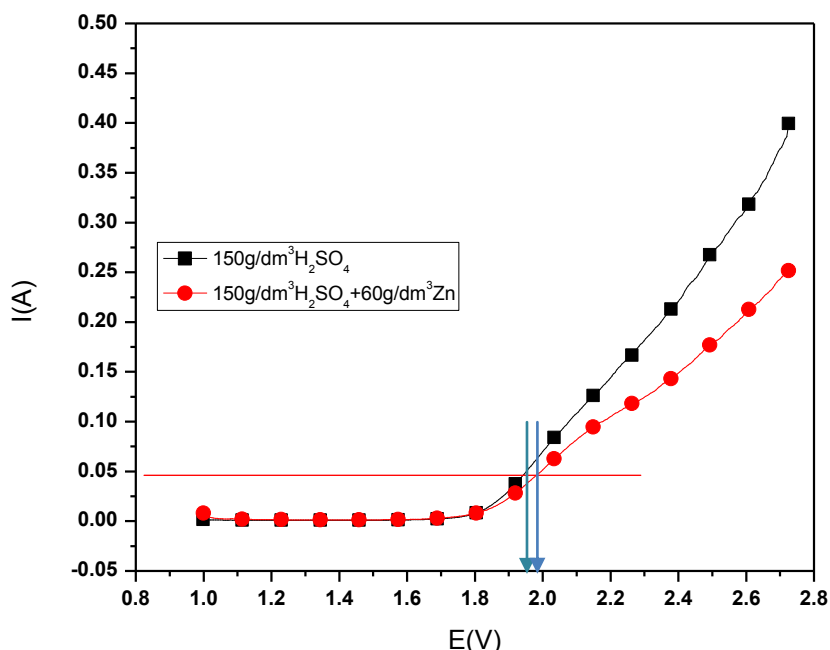
Iz dijagrama na slici 12. zapaža se da prisustvo cinkovih jona u radnom elektrolitu izaziva veoma malu dodatnu polarizaciju anode koja se pri karakterističnoj gustini struje od 0,04A/cm<sup>2</sup> procenjuje na oko 0,02V. Iz ovih razloga, dalji eksperimenti polarizacije anode su izvođeni u rastvoru koji nije sadržavao cinkove jone.

#### 3.3. Anodna polarizacija radne elektrode na sobnoj temperaturi u osnovnom elektrolitu (sumporna kiselina, 150g/dm<sup>3</sup>) pri različitim sadržajima metanola

Prema utvrđenoj proceduri snimljena je serija dijagrama anodne polarizacije radne elektrode od olova sa 0,8% srebra, na sobnoj temperaturi, u sledećim rastvorima:

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup>
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup> sa 1% (vol.) CH<sub>3</sub>OH
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup> sa 3% (vol.) CH<sub>3</sub>OH
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup> sa 5% (vol.) CH<sub>3</sub>OH
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup> sa 8% (vol.) CH<sub>3</sub>OH

Primenjena je brzina skeniranja potencijala od 1mV/cm. Radi lakšeg poređenja sve polarizacione krive predstavljene su na jedinstvenom dijagramu prikazanom na slici 13.

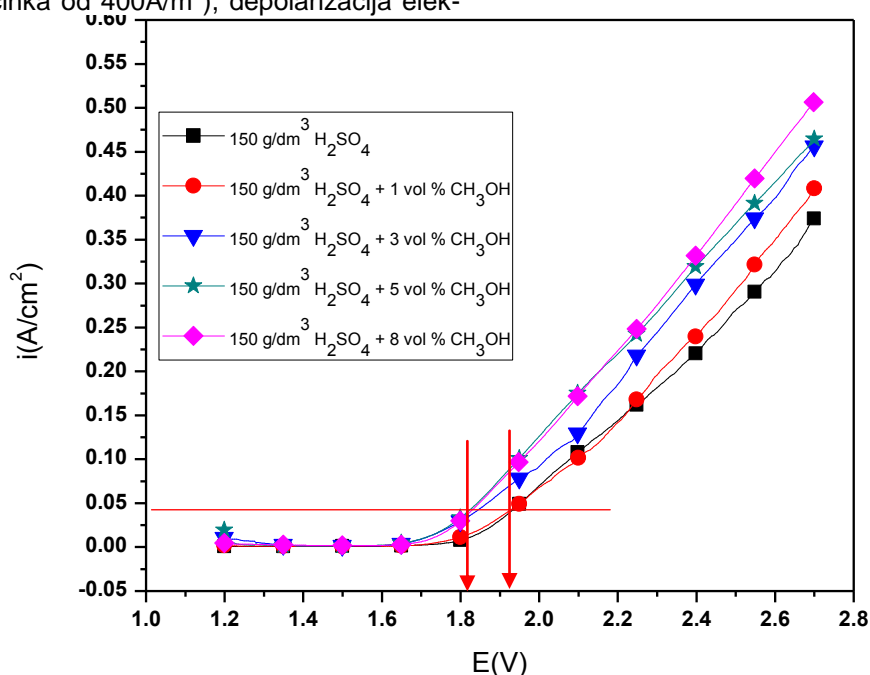


Slika 12. Dijagrami anodne polarizacije radne elektrode u rastvoru sa 150g/dm<sup>3</sup> sumporne kiseline u odsustvu i prisustvu jona cinka

Figure 12. Diagrams of working electrode anode polarization in the solution with 150g/dm<sup>3</sup> sulphuric acid in the absence and presence of zinc ions

Analizom dijagrama na slici 13. zapaža se da u odnosu na rastvor sumporne kiseline bez prisustva metanola, dodatak metanola izaziva depolarizaciju koja se uvećava sa porastom sadržaja metanola. Pri sadržaju od 8% metanola, pri gustini struje od 0,04A/cm<sup>2</sup> (obeležena je horizontalnom linijom, a odgovara industrijskoj gustini struje elektrolize u proizvodnji cinka od 400A/m<sup>2</sup>), depolarizacija elek-

trode u odnosu na elektrolit bez dodatka metanola je najveća, i po proceni iznosi oko 0,11V (1,93-1,82 = 0,11). Uticaj koncentracije metanola u elektrolitu na efekat depolarizacije je očigledan, ali može se zaključiti i da pri relevantnoj gustini struje gotovo ne postoji razlika između efekata metanola pri sadržaju od 5 i 8%.



Slika 13. Dijagrami anodne polarizacije radne electrode u rastvorima sa različitim sadržajima metanola

Figure 13. Diagrams of working electrode anode polarization in the solutions with different methanol contents

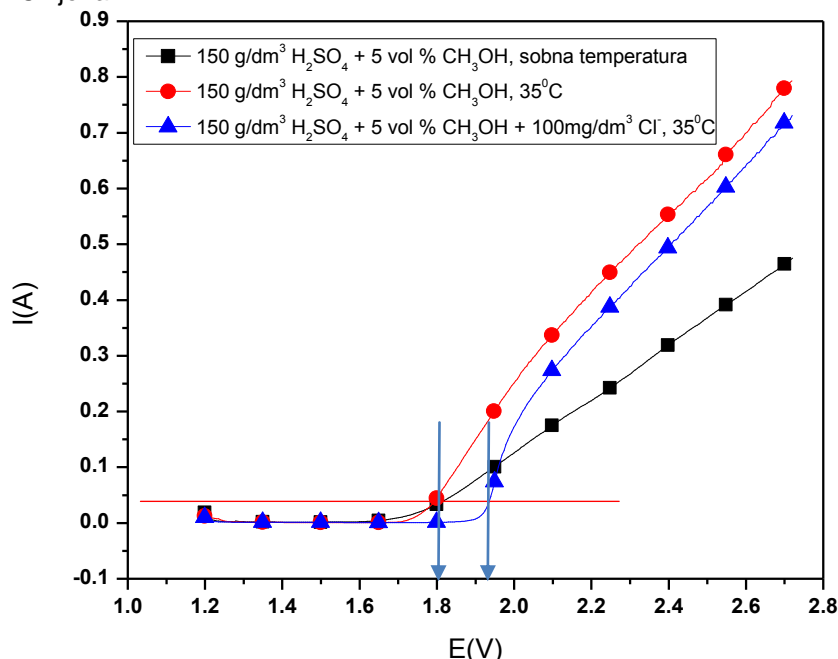
### 3.4 Anodna polarizacija radne elektrode u prisustvu 5% (vol) metanola na temperaturi od 35°C, i u prisustvu 100mg/dm<sup>3</sup> hlorid-jona

Ova serija eksperimenata izvedena je da se proveri uticaj temperature na efekat depolarizacije radne elektrode u prisustvu metanola, i takođe, da se proveri uticaj prisustva hlorid-jona u elektrolitu na veličinu depolarizacije anode. Primenjen je sadržaj metanola od 5% (vol.).

Anodna polarizaciona kriva snimljena je na temperaturi od 35°C, u prisustvu 100mg/dm<sup>3</sup> hlorida. Ova temperatura i sadržaj hlorida izabrani su jer su karakteristični za industrijski proces koji se odvija na 35 do 37°C, dok sadržaj hlorida od 100mg/dm<sup>3</sup> predstavlja tehnološki maksimalno prihvatljiv sadržaj hlorida u industrijskom elektrolitu. Primenjena je brzina skeniranja potencijala od 5mV/s.

U eksperimentima su korišćeni sledeći elektroliti:

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup>
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup> sa 5% (vol.) CH<sub>3</sub>OH
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup> sa 5% (vol.) CH<sub>3</sub>OH + 100mg/dm<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup>-jona



Slika 14. Dijagrami anodne polarizacije radne elektrode u rastvoru sumporne kiseline sa 5% metanola i 100mg/dm<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup>-jona na temperaturi od 35°C pri brzini skeniranja potencijala od 5mV/s

Figure 14. Diagrams of working electrode anode polarization in the solution of sulphuric acid with 5% methanol and 100mg/dm<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup> ions at 35°C and potential scanning rate of 5mV/s

### 3.5. Anodna polarizacija radne elektrode pri različitim sadržajima mravlje kiseline

Eksperimentalno je proveren u literaturi pominjan efekat depolarizacije anode u prisustvu mravlje kiseline [5]. Prema utvrđenoj proceduri koja je primenjena kod ispitivanja efekta metanola, snimljena je serija dijagrama anodne polarizacije

Polarizacione krive dobijene u eksperimentima, radi preglednosti, prikazane su na jedinstvenom dijagramu na slici 14.

Analiziranjem dijagrama na slici 14. zapaža se da na temperaturi od 35°C, pri relevantnoj gustini struje od 0,04A/cm<sup>2</sup> nema bitne razlike u efektima depolarizacije anodne reakcije u odnosu na istu reakciju na sobnoj temperaturi pri sadržaju metanola u elektrolitu od 5% (vol.). Efekti depolarizacije anodne reakcije u odnosu na isti elektrolit u odsustvu metanola su zapaženi, i napred su diskutovani.

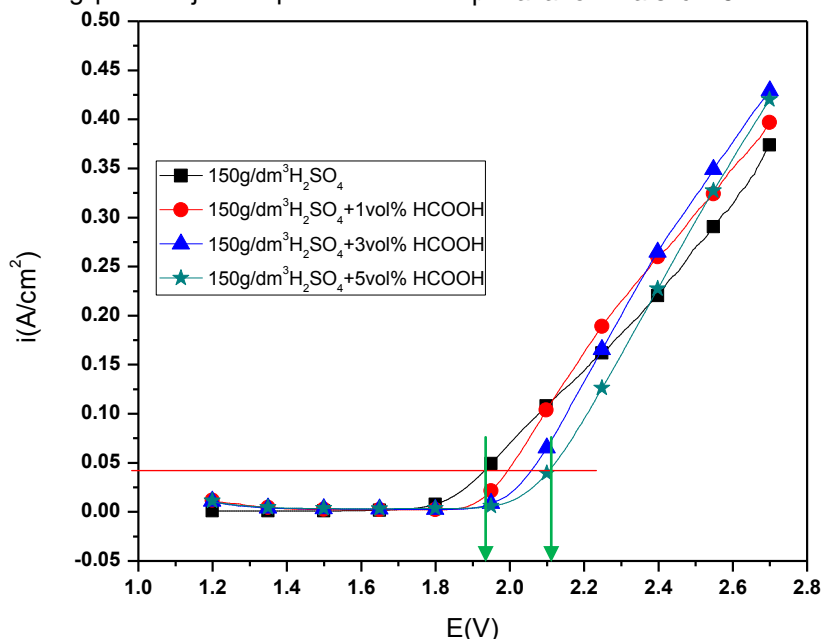
Dodatak hlorida u osnovni elektrolit koji sadrži 5% metanola, međutim, izaziva značajnu polarizaciju anode koja na temperaturi od 35°C iznosi oko 0,13V i potpuno anulira depolarizacioni efekat metanola. Ova pojava je u skladu sa podacima navedenim u literaturi [5], i očitno može predstavljati krupan problem u koncipiranju procesa depolarizacije anode u industriji jer poništava pozitivne efekte prisustva metanola. Prisustvo hlorida u industrijskom elektrolitu zbog sastava sirovina, praktično se teško može izbeći.

radne elektrode od olova sa 0,8% srebra, na sobnoj temperaturi, u sledećim rastvorima:

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup>
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup> sa 1% (vol.) HCOOH
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup> sa 3% (vol.) HCOOH
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 150g/dm<sup>3</sup> sa 5% (vol.) HCOOH

Primenjena je brzina skeniranja potencijala od 1mV/cm. Radi lakšeg poređenja sve polarizacione

krive predstavljene su na jedinstvenom dijagramu prikazanom na slici 15.



Slika 15. Dijagrami anodne polarizacije radne elektrode u rastvorima sa različitim sadržajima mravlje kiseline  
Figure 15. Diagrams of working electrode anode polarization in the solutions with different formic acid contents

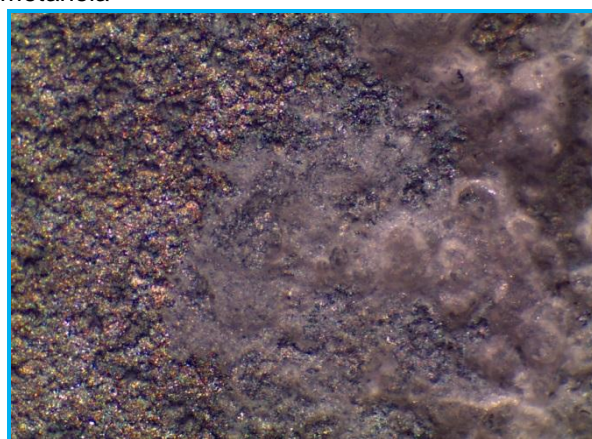
Razmatranjem dijagrama na slici 15 i poređenjem dijagramom na slici 13 (efekti depolarizacije anode u prisustvu metanola), zapaža se da efekti depolarizacije u prisustvu mravlje kiseline pri istim koncentracijama kao i metanola (1, 3 i 5 %) u širokoj oblasti primenjenih gustina struje nisu jednoznačni i jasno definisani. Pri industrijski relevantnoj gustini struje od  $0,04\text{A}/\text{cm}^2$ , prema slici 15, prisustvo mravlje kiseline u svim primenjenim koncentracijama u elektrolitu dovodi do dodatne polarizacije elektrode. Iz ovih razloga, eksperimenti sa mravljom kiselinom nisu nastavljani.

### 3.6. Ispitivanje efekata prisustva metanola u radnom elektrolitu na strukturu deponovanog katodnog cinka

Pošto je struktura katodnog depozita od izuzetnog značaja za proces elektrolitičkog taloženja cinka u industriji, izvedena je serija eksperimenata taloženja cinka u Hulovoj ćeliji, da se utvrdi da li pri odgovarajućoj gustini struje taloženja koja odgovara procesu u industriji, postoje razlike u strukturi deponovanog cinka. Kao elektrolit korišćen je rastvor  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sa  $150\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $60\text{g}/\text{dm}^3$   $\text{Zn}^{2+}$ -jona (kao cink-sulfat) i 5 % (vol.)  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Kontrolni elektrolit imao je isti sastav, ali bez dodatka metanola. U oba elektrolita je dodavano po  $7\text{mg}/\text{dm}^3$  želatina (kao što se dodaje i u industrijski elektrolit, radi postizanja povoljne strukture depozita). Eksperimenti su izvođeni na temperaturi od  $35^\circ\text{C}$ .

U prethodnim probnim eksperimentima sa Hulovom ćelijom, i prema literaturnim podacima, izabrana je radna jačina radne struje od 3A uz trajanje eksperimenta od 20 minuta [22]. Pre svakog eks-

perimenta aluminijumska katoda je odmašćivana deterdžentom i ispirana destilisanom vodom, a posle eksperimenta ispirana destilisanom vodom, zatim etanolom, i sušena toplim vazduhom. Na osnovu odgovarajućih dijagrama odnosa gustine struje i položaja na katodi Hulove ćelije [22,29], na katodama su pronađene oblasti na kojim je gustina struje bila oko  $0,04\text{A}/\text{cm}^2$ , i ove oblasti su vizuelno poređene na katodama na kojim je cink taložen u odsustvu i prisustvu metanola. Nije zapažena bitna razlika u strukturi katodnog depozita cinka taloženog u Hulovoj ćeliji u prisustvu, i odsustvu metanola



Slika 16. Struktura katodnog depozita dobijenog u Hulovoj ćeliji taloženjem iz rastvora sa  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 150\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $60\text{g}/\text{dm}^3$   $\text{Zn}^{2+}$ -jona i  $7\text{mg}/\text{dm}^3$  želatina  
Figure 16. The structure of cathode deposit obtained in Hull cell by precipitation from the solution with  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 150\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $60\text{g}/\text{dm}^3$   $\text{Zn}^{2+}$ -ions and  $7\text{mg}/\text{dm}^3$  gelatine



Slika 17. Struktura katodnog depozita dobijenog u Hulovoj ćeliji taloženjem iz rastvora sa:  $H_2SO_4$   $150g/dm^3$ ,  $60g/dm^3$   $Zn^{2+}$ -jona,  $7mg/dm^3$  želatina i 5 % (vol.)  $CH_3OH$

Figure 17. The structure of cathode deposit obtained in Hull cell by precipitation from the solution with:  $H_2SO_4$   $150g/dm^3$ ,  $60g/dm^3$   $Zn^{2+}$  - ions,  $7mg/dm^3$  gelatine and 5% (vol.)  $CH_3O$

Na slikama 16. i 17. prikazana je struktura katodnog depozita dobijenog bez prisustva i u prisustvu metanola u elektrolitu pri gustinama struje od  $0,04A/cm^2$ . Fotografije su načinjene optičkim mikroskopom pri uvećanju od 32 puta.

Struktura katodnog taloga cinka dobijenog u eksperimentima u Hulovoj ćeliji prikazanog na slikama 16. i 17. veoma je slične granulacije i izgleda, stim što je u prisustvu metanola depozit nešto finijeg kristalnog zrna. To znači da prisustvo metanola u radnom elektrolitu bitno ne menja strukturu i osobine katodnog taloga cinka, tj. ne ometa normalno odvijanje elektrokristalizacije u procesu katodnog taloženja cinka. Ovaj zaključak je veoma značajan za industrijski proces zbog veoma važnog uslova, da se katodni depozit lako odvađa od površine elektrode.

### 3.7. Određivanje brzine korozije radne elektrode (anode od olova sa 0,8% srebra) u elektrolitu sa $150g/dm^3$ $H_2SO_4$ u odsustvu i prisustvu metanola

Da bi se odredila brzina korozije anode u prisustvu i odsustvu metanola u rastvoru sa  $150g/dm^3$  sumporne kiseline, uz korišćenje potencioštata i odgovarajućeg programskog paketa, snimljene su Tafelove prave i izračunata brzina korozije u oba slučaja, što je prikazano na slikama 18 i 19.

Na bazi rezultata fitovanja snimljenih Tafelovih pravih prikazanih na slici 18 izračunata brzina korozije olovne anode sa 0,8% srebra iznosi  $0,39mm/god$ :

#### Tafel fit-1

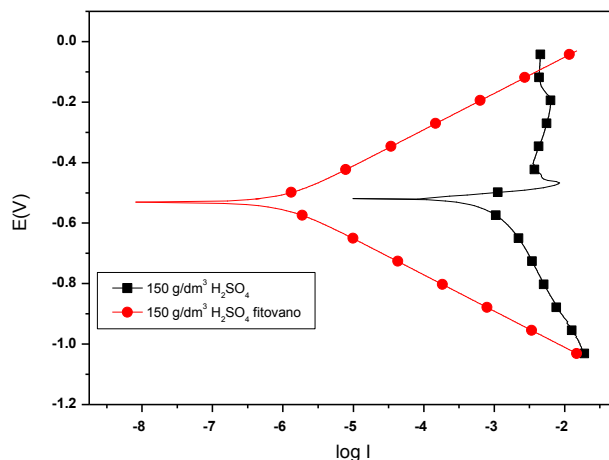
Beta A 120 mV/decade

Beta C 120 mV/decade

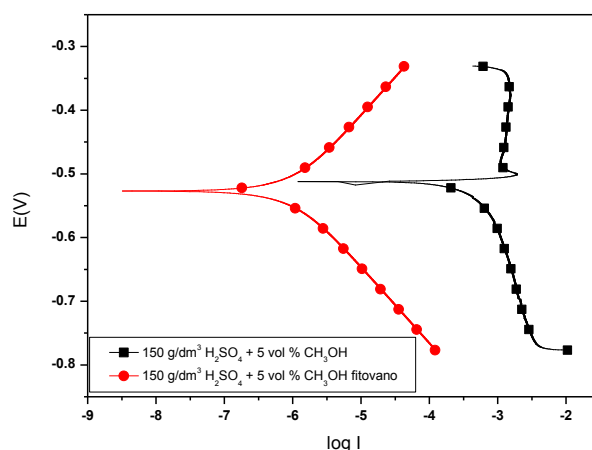
$I_{corr}$  1.000  $\mu A$

$E_{corr}$  -531.0 mV

Corrosion Rate 0,39mm/god



Slika 18. Izgled realnih i fitovanih Tafelovih pravih za elektrodu od olova sa 0,8% srebra u rastvoru pri sadržaju sumporne kiseline od  $150g/dm^3$   
Figure 18. Real and fitted Tafel curves for lead electrode with 0,8% silver in the solution with  $150g/dm^3$  sulphuric acid



Slika 19. Izgled realnih i fitovanih Tafelovih pravih za elektrodu od olova sa 0,8% srebra u rastvoru pri sadržaju sumporne kiseline od  $150g/dm^3$  u prisustvu 5% (vol.) metanola  
Figure 19. Real and fitted Tafel curves for lead electrode with 0,8% silver in the solution with  $150g/dm^3$  sulphuric acid in the presence of 5% (vol.) methanol

Na bazi rezultata fitovanja snimljenih Tafelovih pravih prikazanih na slici 19., izračunata brzina korozije olovne anode sa 0,8% srebra iznosi  $0,39mm/god$ :

#### Tafel fit-2

Beta A 120 mV/decade

Beta C 120 mV/decade

$I_{corr}$  1.000  $\mu A$

$E_{corr}$  -527.0 mV

*Corrosion Rate 0,39mm/god*

Vrednosti struje korozije i brzine korozije testiranog elektrodnog materijala u primenjenom elektrolitu pokazuju da u pogledu ovih parametara nema razlike u prisustvu i odsustvu metanola, jer su i struje korozije, i brzine korozije identične ( $i_{\text{corr}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ , Corrosion Rate = 0,39mm/god), što govori da se materijal elektrode u uslovima eksperimenta nalazi u stanju pasivnosti. Prisustvo metanola u elektrolitu ne utiče na koroziono ponašanje materijala elektrode. Iz ovih rezultata sledi da prisustvo metanola u radnom elektrolitu ne menja koroziono ponašanje anode od olova sa 0,8% srebra.

## 4. ZAKLJUČAK

U radu je ispitivana depolarizacija anode u sintetskom elektrolitu koji je sadržavao sa  $150 \text{ g/dm}^3$  sumporne kiseline, u prisustvu metanola i mravlje kiseline.

Dodavanje cinkovih jona u koncentraciji od  $60 \text{ g/dm}^3$  u korišćeni sintetski elektrolit (što simulira sastav industrijskog elektrolita), pri karakterističnoj gustini struje od  $0,04 \text{ A/cm}^2$  izaziva minimalnu polarizaciju anode, pa su sva ispitivanja zbog jednostavnije tehnike rada, izvedena u odsustvu cinkovih jona u elektrolitu.

U sintetskom elektrolitu sa  $150 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  na sobnoj temperaturi ispitivan je uticaj metanola u zapreminskim sadržajima od 1, 3, 5 i 8%, u odnosu na kontrolni rastvor koji nije sadržavao metanol. Konstatovano je da povećanje sadržaja metanola utiče na depolarizaciju anode, pri čemu povećavanje sadržaja metanola preko 5% (vol.) ne dovodi do dalje značajne depolarizacije. Depolarizacija anode pri sadržaju od 5% (vol.) metanola, pri gustini struje od  $0,04 \text{ A/cm}^2$  (što odgovara radnoj gustini struje industrijske elektrolize), iznosila je 0,11V.

U sintetskom elektrolitu sa  $150 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  ispitivan je uticaj mravlje kiseline u zapreminskim sadržajima od 1, 3 i 5% (vol.) na depolarizaciju anode. Dodavanje mravlje kiseline u elektrolit u oblasti relevantne gustine struje od  $0,04 \text{ A/cm}^2$  prouzrokovalo je dodatnu polarizaciju anode.

Uticaj temperature elektrolita na depolarizaciju anode ispitivan je pri sadržaju metanola od 5% (vol.) u odnosu na rastvor bez metanola i proveren je na  $35^\circ\text{C}$ , što odgovara radnoj temperaturi industrijske elektrolize. Konstatovano je da pri relevantnoj gustini struje od  $0,04 \text{ A/cm}^2$  nema bitne razlike u efektima depolarizacije anode na povišenoj, u odnosu na depolarizaciju ostvarenu na sobnoj temperaturi.

Prisustvo hlorida u koncentraciji od  $100 \text{ mg/dm}^3$  u osnovnom elektrolitu koji sadrži 5% (vol.) metanola na temperaturi od  $35^\circ\text{C}$ , pri relevantnoj gustini struje od  $0,04 \text{ A/cm}^2$  izaziva značajnu neželjenu polarizaciju anode koja iznosi oko 0,13V. Konstatovana polarizacija u potpunosti anulira depolarizacioni efekat metanola. Ovakav uticaj hlorida na efekte depolarizacije predstavlja značajan problem u koncipiranju procesa

depolarizacije anode uz dodatak metanola, jer anulira pozitivne efekte prisustva metanola.

Uticaj dodatka metanola na strukturu katodnog depozita cinka ispitivan je taloženjem u Hulovoj ćeliji na temperaturi od  $35^\circ\text{C}$  pri volumnoj koncentraciji metanola od 5%, i u osnovnom elektrolitu bez metanola. U regiji gustina struje od oko  $0,04 \text{ A/cm}^2$  struktura katodnog cinka staloženog u prisustvu metanola ne razlikuje se od strukture cinka staloženog u odsustvu metanola, što znači da metanol u elektrolitu ne deluje negativno na strukturu katodnog depozita cinka.

Koroziono ponašanje anode (olovo sa 0,8% srebra) u prisustvu 5% (vol.) metanola u sintetičkom elektrolitu ne pokazuje razliku u odnosu na koroziono ponašanje identične anode u odsustvu metanola u elektrolitu. Ovo ukazuje da prisustvo metanola ne izaziva povećanje korozije anode u elektrolitu, a što se dokazuje identičnim brzinama korozije anode u prisustvu i odsustvu metanola.

Rezultati istraživanja ukazuju da dodavanje metanola u radni elektrolit pruža mogućnost depolarizacije anode, ali da bi se ovaj efekat očuvao, prisustvo hlorida u radnom elektrolitu mora se držati na najmanjem mogućem nivou.

Najveći ostvareni iznos depolarizacije anode od legure olova sa 0,8% srebra u sintetskom elektrolitu u prisustvu 5% (vol.) metanola od 0,11V, u odnosu na potencijal industrijske anode koji se kreće oko 2V, pri industrijskoj gustini struje od  $400 \text{ A/m}^2$  predstavlja smanjenje potencijala anode za oko 5,5%. Ovo smanjenje potencijala anode je veoma skromno, ali pokazuje da dalje traganje efikasnim depolarizatorom anodne reakcije u elektrolizi cinka može biti ključ za povećanje energetske efikasnosti u proizvodnji elektrolitnog cinka

## 5. LITERATURA

- [1] International Lead and zinc study group, <http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=1> (06.06.2016.)
- [2] London Metal Exchange (LME), <http://www.lme.com/zinc.asp> (Septembar 2015.)
- [3] R. Vračar (1997) Ekstraktivna metalurgija cinka, Naučna knjiga, Beograd
- [4] P. Ramachandran, R.M. Meyyappan, K. V. Venkatewaran and R. Srinivasan (1988) Central Catalytic Anodes For Electrowinning - Part I: Effect of Methanol Addition, B. Electrochem 4(6) June, p. 593-595, <http://cecri.csircentral.net/1522/1/59-1988.pdf> (Novembar 2014.)
- [5] Wasmus, S, Kuver, A (1999) Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review, J. Electroanalytical Chemistry 461, 14-31
- [6] D. Stanojević, L. Filipović-Petrović, M. Aresenijević-Nikolić (2015) Polarizacija legirane olovne anode u kiselom rastvoru cinka sulfata u prisustvu metanola, naučni rad, IV Međunarodni kongres Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji, Jahorina BiH, Zbornik radova, p.103-109;
- [7] M.B.Rajković, D.Stanojević, D.V.Tošković (2005) „An Experimentally Preconditioning Process for Extended Passivation of Alloyed Lead Anodes in Chemical Industry „Zorka”, Šabac”, 1<sup>st</sup> South East European Congress of Chemical Engineering,

- SEEC1Che, Belgrade, Topic: Process Engineering, PREN P-25, Book of Abstracts, p. 110, ISBN 86-905111-0-5
- [8] И. В. Баймаков, А. И. Жулин (1977) Электролизы в гидрометаллургии Металлургия, Москва
- [9] D. Pletcher (1982) Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall, New York
- [10] B. Nikolić, Metalurgija cinka (1996) IHTM, Beograd
- [11] B. Nikolić, D. Stanojević (2002) Poglavlje o cinku, Obojena metalurgija Jugoslavije na kraju 20. veka, monografija, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, p.43-59
- [12] M.B.Rajković, D.Stanojević, M.Jakšić (1993) "A Preconditioning Process for Extended Passivation of Alloyed Anodes in Zinc Electrowinning", The 11<sup>th</sup> International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, CHISA '93, Praha, Czech Republic Republic, C: Technology and Engineering New Process Development, Ref.No.41
- [13] S. Mladenović (1986) Tehnička elektrohemija TMF, Beograd
- [14] Surassawadee Paliphot, Torranin Chairuang Sri, Noppadol Yottawee and Suwit Uawanichkul (2006) Surface Structure of Pb-0.5% Ag Anode Used in Zinc Electrowinning, Chiang Mai J. Sci.; 33(1), 66-77;
- [15] M. Pavlović, D. Stanojević, S. Mladenović (2012) Korozija i zaštita materijala, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik
- [16] Glenkore-Portovesme, <http://www.portovesme.it/EN/Production/Pages/zinc-line-electrolytic-plant.aspx> (Avgust 2015.)
- [17] BAT Reference Document for Non-Ferrous Metals Industries, Final Draft (2014), Chapter VI – Processes to Produce Zinc and Cadmium (603-686), Institute for Prospective Technological Studies, Sustainable Production and Consumption Unit and European IPPC Bureau, European Commission
- [18] P. Ramachandran, R.M. Meyyappan, K. V. Venkateswaran and R. Srinivasan (1988) Central Catalytic Anodes For Electrowinning - Part I: Effect of Methanol Addition, B. Electrochem 4(6), pp593-595, <http://cecri.csircentral.net/1522/1/59-1988.pdf> (Novembar 2014.)
- [19] M.B.Rajković, D.Stanojević, D.Tošković, Č. Lačnjevac (2005) Postupak predkondicioniranja olovnih anoda i njihova primena u poluindustrijskom postrojenju za elektrolitičko dobijanje cinka, Konferencija saradnja istraživača različitih struka na području zaštite materijala sa glavnom temom „Interdisciplinarni pristup problematici zaštite konstrukcionih materijala“, povodom 50. godišnjice Saveza inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije, Tara, knjiga radova, p.316-321,
- [20] D. Stanojević i grupa autora (2016) Izveštaj o realizaciji naučno-istraživačkog projekta Uticaj metanola na depolarizaciju anodne reakcije u elektrolitu za proizvodnju elektrolitnog cinka, (Projekat je sufinansiran od Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske, BiH, Ugovor br. 19/6-020/961-87/14 od 31.12.2014. god.)
- [21] Yuri Pleskov (2006) Synthetic Diamond Electrodes for Electrochemical Analysis and Electrolysis, Electroanalytical Chemistry Research and Developments, Chapter 4 (183-229), P.N. Jiang-editor, Nova Science Publishers, Inc. New York
- [22] S.Đorđević, M. Maksimović, M. Pavlović, K. Popov (1998) Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd

## ABSTRACT

### POLARIZED BEHAVIOUR OF LEAD ANODE WITH 0,8 % SILVER IN SYNTHETIC SOLUTION FOR ELECTROLYTIC ZINC PRECIPITATION IN PRESENCE OF DEPOLARIZED SUBSTANCES

*At density current of 400A/m<sup>2</sup>, average voltage of electrolytic cell in zinc industrial production is approx. 3,7V, making anode potential approx. 2,0V. In the process of electrolysis, almost 80% of electric energy is spent, so there is a great economic interest to reduce specific electric energy consumption per zinc mass unit. The solution of this problem can be found in reducing anode potential (depolarization) by adding, in electrolyte, the substances that oxidize at potentials lower than the one of water oxidation. This paper examined the behaviour of anode potential by adding 1, 3, 5 and 8% (vol) methanol, i.e. 1, 3 and 5% (vol) formic acid in synthetic industrial electrolyte with 150g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as well as the influence of chloride presence in electrolyte on anode polarization effects. Lead anode alloyed with 0,8% silver was used, being a standard for zinc industrial production. Corrosion behavior of such an anode was examined in presence of methanol in synthetic industrial electrolyte with 150g/dm<sup>3</sup> sulphuric acid. The results show that in the field of industrial relevant density current, depolarization effect while adding methanol exists, that the presence of methanol doesn't affect adversely on corrosion stability of anode, but the acceptable content of chloride in electrolyte cancels the effects of depolarization in the presence of methanol. The presence of formic acid in synthetic electrolyte doesn't show clear and uniform depolarization effects.*

**Keywords:** zinc electrolysis, anode potential, methanol, formic acid, chlorides.

*Scientific paper*

*Paper received: 15. 07. 2016.*

*Paper accepted: 25. 08. 2016.*

*Paper is available on the website: [www.idk.org.rs/journal](http://www.idk.org.rs/journal)*