





## **2.Dobivanje i rafinacija metala**

Dobivanje aluminija, natrija, magnezija i litija elektrolizom taline, dobivanje bakra i cinka iz vodene otopine, elektrorafinacija bakra, srebra, zlato itd.

## **3.Proizvodnja metala iz talina (aluminij, natrij, magnezij i litij)**

### **4. Prevlačenje metala organskim i anorganskim prevlakama**

Svrha prevlačenje metala organskim i anorganskim prevlakama: zaštita od korozije, restauracija, dekoracija, povećanje otpornosti na trošenje, povećanje tvrdoće, poboljšanje optičke i termičke refleksije, povećanje električne i toplinske vodljivosti, olakšana čišćenje, zadržavanje ulja, olakšana lemljivost

Organske prevlake moguće je nanijeti elektroforetskim bojanjem, anorganske prevlake nastaju u procesu platiranja(Ni, Cu, Cr), elektrokemijsko nanašanje sloja metala koristi se u elektroničkoj industriji (Cu, Au, Ag, Pd, Rh, Sn, Pb), a ponekad je potrebno provesti fosfatiranje ili anodizaciju metala.

### **5. Inženjerstvo elektrokemijskih izvora struje i gorivnih članaka**

Ova grana elektrokemijskog inženjerstva bavi se problematikom vezanom uz ispitivanje i konstrukciju galvanskih i gorivnih članaka. Idealni elektrokemijski izvor struje morao bi imati veliku gustoću energije i snage, veliki broj ciklusa punjenja i pražnjenja, dugačak radni vijek, visoku energetska učinkovitost, dobra svojstva kako na visokim tako i na niskim temperaturama, treba biti stabilan tijekom skladištenja, ekološki prihvatljiv i jeftin.

### **6.Površinska obrada metala**

Metode: fosfatiranje, anodizacija, elektromaširanje (uz pomoć protuelektrode predmet spojen kao radna elektroda može se modelirati u razne oblike).

### **7.Elektrokemijske metode u zaštiti okoliša**

Elektrokemijske metode koje se koriste kod pročišćavanja otpadnih voda su: elektrokemijska oksidativna razgradnja organskih zagađivala, uklanjanje iona metala iz otpadnih voda, elektrodijaliza, elektrokoagulacija i elektroflotacija.

Elektrokemijska remedijacija tla je metoda uz pomoć koje se razne nečistoće mogu ukloniti z tla.

### **8.Zaštita od korozije**

## 2. BILANCA NAPONA

Ravnotežni napon u elektrokemijskom reaktoru dobije se iz razlike ravnotežnih potencijala katode ( $E_{r,k}$ ) i anode ( $E_{r,a}$ )<sup>1</sup>, a povezan je s slobodnom energijom prema relaciji:

$$\Delta G = -nFE_r = -nF(E_{r,k} - E_{r,a})$$

Kod spontanijeh reakcija (baterija, gorivni članak, korozija)  $\Delta G$  je negativan pa je razlika potencijala pozitivna, dok je kod ostalih elektrokemijskih tehnologija (elektroliza)  $\Delta G$  pozitivan pa je razlika potencijala negativna. (tablica 1)

Kod olovnog akumulatora ravnotežni napon iznosi 2,05 V, što je povezano sa promjenom slobodne energije prilikom redoks reakcije prevođenja Pb i PbO<sub>2</sub> u PbSO<sub>4</sub> iznosi -394 kJ mol<sup>-1</sup>. Termodinamika ove reakcije nam ukazuje da je reakcija spontana te da sustav može služiti kao izvor energije odnosno galvanski članak. Termodinamika reakcije u suprotnom smjeru pokazuje da reakcija prevođenja PbSO<sub>4</sub> u Pb i PbO<sub>2</sub> nije spontana,  $\Delta G=394$  kJ mol<sup>-1</sup>, te je potrebno uložiti energiju iz vana da bi se reakcija odvijala odnosno, reaktor je potrebno spojiti na vanjski izvor energije.

Razlika ravnotežnih potencijala katode i anode kod elektrolize vode iznosi -1,23 V što odgovara promijeni slobodne energije od 472 kJ mol<sup>-1</sup> (kisika). Može se zaključiti da reakcija elektrolize vode nije spontana već treba uložiti energiju. Međutim, reakcija kisika i vodika u kojoj se dobiva voda je spontana te se ona koristi za dobivanje energije u gorivnom članaku.

Dakle, termodinamika nam ukazuje da li je reakcija spontana te je moguće iskoristiti u članku kao izvor energije ili nije spontana pa treba članak priključiti na vanjski izvor energije da bi se reakcija odvijala. Međutim, termodinamika nam ne govori o brzini reakcije odnosno o strujama koje prolaze kroz strujni krug. Brzina kemijske pretvorbe će ovisiti o kinetici elektrodnih reakcija. Neke reakcije su izrazito brze što znači da se odvijaju u blizini ravnotežnog potencijala. Nasuprot tome, neke reakcije su izrazito spore što znači da je potreban određeni prenapon ( $\eta = E_i - E_r$ ) da bi se dobila željena gustoća struje.

Prenapon se može javiti zbog prijenosa mase (difuzijski prenapon) ili prijelaza elektrona (aktivacijski prenapon) na međufazi metal/otopina. U mnogim procesima difuzijski prenapon je mali, a značajan je aktivacijski prenapon:

$$\eta = \frac{2,3RT}{anF}(\log I - \log I_0)$$

Glavni faktor o kojem će ovisiti prenapon je  $I_0$  (struja izmijene) koja je ovisna o elektrolitu, pH, temperaturi, a posebno o elektrodnom materijalu. Odabirom odgovarajućeg elektrodnog materijala prenapon na elektrodi se može znatno smanjiti. Tako je kod dobivanja klora bitno odabrati materijal koji katalizira reakciju razvijanja klora, ali ne i reakciju razvijanja kisika koja je konkurentna reakcija. Ovom problematikom se bavi grana elektrokemije koja se naziva **elektrokataliza**.

---

<sup>1</sup> RAVNOTEŽNI POTENCIJAL (reverzibilni potencijal) je potencijal elektrode pri ravnotežnim uvjetima (ukupna struja koja teče kroz sustav je nula).

Prolaz struje kroz elektrolit i separator omogućen je kretanjem iona (migracija), pa se jedan dio struje troši na migracijski proces što dovodi do pada napona u elektrolitu  $IR_{el}$  ( $R_{el}$  je otpor elektrolita koji ovisi o svojstvima elektrolita te dizajnu ćelije i elektroda).

Pad napona kroz elektrolit debljine  $l$  i električne provodnost  $\kappa$  kroz koji prolazi struja gustoće  $j$  računa se prema izrazu:

$$IR = \frac{j l}{\kappa}$$

Posebno velike vrijednosti pada napona dobivene su u organskim elektrolitima gdje je  $\kappa \approx 0,01 - 0,001 \text{ S cm}^{-1}$  tako da je uz  $j \approx 0,1 \text{ A cm}^{-2}$  dobiven pad napona 10-100 mV na svakom centimetru razmaka među elektrodama.

Kod procesa elektrolize stvarni napon bit će jednak razlici ravnotežnih potencijala koja je uvećana za iznos raznih prenapona i padova napona uslijed omskog otpora u reaktoru. Omski otpor u sustavu javlja se kroz elektrolit, separator, na kontaktima za dovod struje, kroz vodič i zbog otpora kroz elektrodni materijal.

**Tablica 1.** Klasifikacija elektrokemijskih reaktora ovisno o tome da li se energija u reaktoru dobiva (*galvanski članak*) ili se energija dovodi u reaktor (*elektroliza*):

parametar	galvanski članak	elektroliza
<b>Pretvorba energije</b>	kemijska → električna	električna → kemijska
$\Delta G = -nF\Delta E$	-	+
<b>Termodinamička tendencija za reakciju</b>	spontana	nespontana
$E_{er} = E_{r,k} - E_{r,a}$	+	-
<b>Polraritet katode i anode</b>	+ -	- +
<b>Primjeri iz prakse</b>	korozija, izvori energije	Dobivanje aluminija, rafinacija metala, dobivanje klora i lužine, elektroliza vode

### GALVANSKI ČLANAK

$$E_{er} > 0$$

$$\text{Radni napon } |E_{er}| < |E_{r,k} - E_{r,a}|$$

$$\text{Snaga } P = |IE_{er}| < |I(E_{r,k} - E_{r,a})|$$

Zbog prenapona u sustavu kod galvanskog članka dobiveni napon je manji od ravnotežne razlike potencijala i proizvedena snaga je manja u odnosu na snagu koja bi se dobila kod reverzibilnih uvjeta.

Bilanca napona kroz reaktor za **galvanski članak** može se napisati kao:

$$|E_{er}| = |(E_{r,k} - E_{r,a})| - \eta_a - |\eta_k| - IR_{anolit} - IR_{katolit} - IR_{membrana} - IR_{elektrode}$$

Primjer bilance napona za galvanski članak dobiven spajanjem bakrene i cinkove elektrode:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 \text{ V}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 \text{ V}$$

$$E_r = 0,34 - (-0,763) = 1,103 \text{ V}$$

$$\eta_a = 0,1 \text{ V}$$

$$\eta_k = -0,1 \text{ V}$$

$$IR_{ukupni} = 0,05 \text{ V}$$

$$|E_{er}| = 1,103 - 0,1 - 0,1 - 0,05 = 0,853 \text{ V}$$

$$E_{er} = 0,853 \text{ V}$$

## ELEKTROLIZA

$$E_{er} < 0$$

$$\text{Radni napon } |E_{er}| > |(E_{r,k} - E_{r,a})|$$

$$\text{Snaga } P = |IE_{er}| > I|(E_{r,k} - E_{r,a})|$$

Zbog prenapona i omskog otpora u sustavu kod elektrolize napon koji treba narinuti je veći od ravnotežne razlike potencijala i proizvedena snaga je također veća u odnosu na snagu koju bi trebalo uložiti kod reverzibilnih uvijeta.

Bilanca napona kroz reaktor za **elektrolizu** može se napisati kao:

$$|E_{er}| = |(E_{r,k} - E_{r,a})| + \eta_a + |\eta_k| + IR_{anolit} + IR_{katolit} + IR_{membrana} + IR_{elektrode}$$

Primjer bilance napona kod elektrolize vode:

$$E_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$$

$$E_{O_2/O_2^-} = 1,229 \text{ V}$$

$$E_r = 0 - 1,229 = -1,229 \text{ V}$$

$$\eta_a = 0,3 \text{ V}$$

$$\eta_k = -0,1 \text{ V}$$

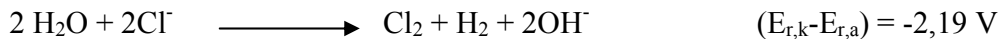
$$IR_{ukupni} = 0,05 \text{ V}$$

$$|E_{er}| = 1,229 + 0,3 + 0,1 + 0,05 = 1,679 \text{ V}$$

$$E_{er} = -1,679 \text{ V}$$

Kod provođenja određene elektrokemijske reakcije ravnotežna razlika potencijala se može smanjiti tako da promijenimo reakciju na protuelektrodi.

Primjer za dvije različite reakcije na protuelektrodi u slučaju dobivanja klora:



Situacija u praksi je kompleksnija nego što je prikazano u bilanci napona. Tako prilikom elektrokemijske reakcije može doći do razvijanja plina što će predstavljati dodatan pad napona u sustavu (treba uvesti miješanje). Na elektrodi se može istaložiti slabo vodljivi film (polimer ili oksid) ili se separator može onečistiti (organski film ili hidroksid) što također dovodi do pada napona u sustavu. Svaki član iz jednadžbe za bilancu napona može biti prostorno i vremenski ovisan. Mjereni napon u elektrolizeru je prostorno uprosječen i vremenski ovisan.

### 3. KARAKTERISTIČNE VELIČINE

#### 3.1. ENERGETSKA DJELOTVORNOST

Prenapon i omski pad napona dovode do energetske gubitaka u sustavu i oni se povećavaju s povećanjem jakosti struje. Energetska djelotvornost procesa se definira prema slijedećem izrazu:

$$S_e = \frac{\Delta G}{nFE_{er}} S_i = \frac{E_{r,k} - E_{r,a}}{E_{er}} S_i$$

#### 3.2. ELEKTROAKTIVNA POVRŠINA PO JEDINICI VOLUMENA, $A_s$

Brzina reakcije proporcionalna je površini elektrode pa je bitno poznavati parametre vezane uz površinu elektrode.

$A_s$  je definiran odnosom površine elektrode i volumena reaktora, a u slučaju kad elektroda zauzima gotovo cijeli reaktor (trodimenzijske porozne elektrode) može se koristiti odnos površine elektrode i volumena elektrode.

$$A_s = \frac{A_r}{V_{el}} \quad [m^{-1}] \quad A_s = \frac{A_r}{V_{er}} \quad [m^{-1}]$$

$V_{er}$  - volumen elektrokemijskog reaktora

$V_{el}$  - volumen elektrode

### 2.3. KOEFICIJENT TRANSPORTA MASE

U elektrokemijskom inženjerstvu se umjesto omjera difuzijskog koeficijenta i debljine difuzijskog sloja koristi koeficijent prijenosa tvari,  $k_m / \text{cm s}^{-1}$  kao što je prikazano u slijedećem izrazu:

$$k_m A = I_L / nFc$$

$I_L$ -granična struja

U praksi često umnožak  $k_m A$  utječe na brzinu procesa pa se takav oblik ovisnosti i prikazuje. Ovaj oblik je koristan kad su veličine povezane i vremenski ovisne. Tako npr. pri katodnoj depoziciji metala povećat će se površina elektrode (površina postaje grublja), ali i  $k_m$  jer će se povećati turbulencija u sustavu. U slučaju kad se na elektrodu stavlja izolacijska mrežica (promotor turbulencije), povećat će se turbulencija, samim time i prijenos tvari, ali će se smanjiti aktivna površina elektrode.

### 3.3. KONVERZIJA REAKTANTA

**Konverzija reaktanta**,  $X$  je množinski ili maseni udio reaktanta koji je reagirao u elektrokemijskom reaktoru. Uz  $V=\text{konst.}$  udjeli se mogu prikazati uz pomoć koncentracija.

Za šaržni proces

$$X = \frac{c_0 - c_t}{c_0} = 1 - \frac{c_t}{c_0}$$

$c_0$  – početna konc. reaktanta

$c_t$  – konc. reaktanta u vremenu  $t$

Za protočni sustav:

$$X = \frac{c_{ul} - c_{iz}}{c_{ul}} = 1 - \frac{c_{iz}}{c_{ul}}$$

$c_{ul}$  – ulazna konc. reaktanta

$c_{iz}$  – izlazna konc. reaktanta

S obzirom da je elektroliza heterogeni proces konverzija ovisi o odnosu površine elektrode i volumena reaktora ili odnosu površine elektrode i protoka elektrolita. Velike



konverzije je moguće postići kod jako malih protoka što dovodi do velikog vremena zadržavanja u reaktoru i loših uvjeta što se tiče prijenosa mase (loše miješanje). S obzirom da je poželjno imati veliku konverziju, ali i veliku brzinu protoka bitno je poraditi na tome da površina elektrode bude što veća čime će se postići veći stupanj konverzije.

### 3.4. VRIJEME ZADRŽAVANJA

Vrijeme zadržavanja u rektoru ( $\tau_z$ ) daje odnos između volumena reaktora i protoka. Protočni i šaržni reaktor će dati isti stupanj konverzije ako je  $\tau$  jednak vremenu zadržavanja u šaržnom reaktoru pod uvjetom da oba reaktora moraju imati iste vrijednosti veličina  $k_m$  i  $A$ .

$$\tau_z = \frac{V_{er}}{q_v} \quad [s]$$

$V_{er}$  - volumen elektrokemijskog reaktora

$q_v$  – volumni protok elektrolita kroz reaktor [m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>]

### 3.5. MASENO I STRUJNO ISKORIŠTENJE

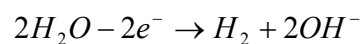
**Maseno iskorištenje** – omjer mase dobivenog produkta i maksimalne mase koja bi se dobila da je sav izreagirani reaktant dao produkt.

$$S_m = \frac{m_{pr.}}{m_{maks.}} 100 \quad [\%]$$

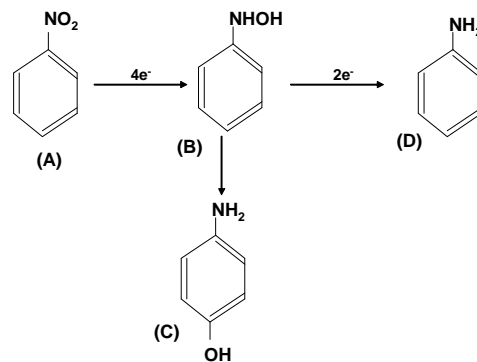
**Strujno iskorištenje** – omjer količine naboja potrošenog za oksidaciju ili redukciju reaktanta i ukupno utrošene količine naboja

$$S_i = \frac{Q_{pr.}}{Q_{uk.}} 100 \quad [\%]$$

Maseno i strujno iskorištenje ne moraju biti međusobno povezani. To se vidi na primjeru redukcije nitrobenzena (A) koji se reducira u fenilhidroksilamin (B). Dobiveni produkt može kemijskom reakcijom preći u p-aminofenol (C). Također, nusprodukt nastaje daljnjom redukcijom fenilhidroksilamina u anilin (D). Nusprodukt je i vodik koji nastaje paralelno na katodi:



U ovoj reakciji strujno iskorištenje će ovisiti o tome koliko se struje troši na nastajanje produkta (D) i nastajanje vodika, a maseno iskorištenje će ovisiti o tome koliko je reaktanta (A) prevedeno u produkt (B). U slučaju da se sav reaktant A prevede u produkt (B) maseno iskorištenje je 100%, a ako se pri tome izlučivao vodik na katodi strujno iskorištenje je manje od 100%. U drugom slučaju sva struja se može trošiti na prevođenje reaktanta (A) u produkt (B), ali se dio produkta (B) može kemijskim putem prevesti u produkt (C). Pri tome će strujno iskorištenje biti 100%, ali će maseno iskorištenje biti manje od 100%.



### 3.6. PROSTORNO VREMENSKO ISKORIŠTENJE

Prostorno-vremensko iskorištenje je jedna od najvažnijih karakteristika reaktora. Predstavlja masu u vremenu koja može izreagirati u određenom volumenu.

$$S_{PV} = \frac{m}{tV_{er}} \quad [gs^{-1}m^{-3}]$$

Kod poroznih, pakiranih i fluidiziranih elektroda prostorno vremensko iskorištenje biti će znatno veće nego u slučaju dvodimenzijskih elektroda.

## 4. TRANSPORTNI FENOMENI

### 4.1. MIGRACIJA

Ioni prisutni u otopini nalaze se u stanju kaotičnog gibanja kroz prostor elektrolitske otopine. Kad se na elektrodi narine određeni napon, odnosno kad se ostvari određena razlika potencijala, stvara se električno polje u otopini.

Jakost električnog polja = - (razlika potencijala kroz otopinu) / (udaljenost između elektroda)

$$= \frac{d\phi}{dx}$$

Potencijal u otopini imaće vrijednosti koje variraju između vrijednosti potencijala elektroda. Pod utjecajem stvorenog električnog polja stvorit će se u svim ionima komponenta brzine u smjeru gradijenta potencijala. Zato će doći do usmjerenog gibanja iona u smjeru suprotnog naboja. Ovaj proces se naziva MIGRACIJA, a javlja se kao odgovor na uspostavljeno električno polje.

Promatra li se neki čvrsti vodič električne struje unutar kojeg postoji gradijent električnog potencijala i time usmjerenog gibanje elektrona može se opisati Ohmovim zakonom:

$$j = \frac{\kappa d\phi}{dx}$$

$\kappa / \text{S cm}^{-1}$  – električna provodnost

Ako se vodič sastoji od raznih vrsta nosilaca naboja, kao što je to slučaj u elektrolitskim otopinama, onda će svaka od prisutnih vrsta pridonositi razmjerno svoj udio od ukupne struje, odnosno vodljivosti.

Svi ioni u otopini doprinose vodljivosti tj. struji. Udio struje koju prenosi određena ionska vrsta je to manji što je veći udio drugih ionskih vrsta. Ako je drugi elektrolit u suvišku 50-100 puta onda se migracijska struja zanemaruje.

## 4.2. DIFUZIJA

Pri prolazu struje kroz elektrokemijski reaktor dolazi do smanjenja (ili povećanja) koncentracije uz samu površinu elektrode. Budući da sustav nije više u ravnoteži, on će težiti da dođe u ravnotežu i procesom molekulske difuzije nastojat će se izjednačiti koncentracija. Zona u kojoj se formira gradijent koncentracije naziva se difuzijski sloj i označava se sa  $\delta_N$ .

U kemijskoj termodinamici preciznije se definira pogonska sila za difuziju kao gradijent kemijskog potencijala tvari  $i$ . Budući da se prijenos tvari molekulskom difuzijom odvija u smjeru suprotnom od gradijenta, uvodi se u matematički opis negativan predznak.

$$\text{fluks} = -\frac{D_i c_i}{RT} \text{grad} \mu_i$$

Gradijent kemijskog potencijala može se izraziti kao:

$$\text{grad} \mu_i = \frac{RT}{c_i} \text{grad} c_i + \frac{RT}{f_i} \text{grad} f_i$$

## 4.3. KOMBINIRANI UTJECAJ DIFUZIJE I MIGRACIJE

Kad se radi uz suvišak osnovnog elektrolita migracija se može zanemariti. U slučaju kad se radi o migraciji nije moguće zanemariti uzima se u obzir gradijent kemijskog

potencijala (pogonska sila za difuziju) i gradijent električnog potencijala (pogonska sila za migraciju).

Fluks tada uključuje električni i kemijski potencijal:

$$N = \frac{j}{nF} = -\frac{cD}{RT} \frac{d(zf\phi + \mu)}{dx}$$

Elektrokemijski potencijal je:

$$\bar{\mu} = \mu + nF\phi$$

Fluks je prikazan preko elektrokemijskog potencijala:

$$N = -\frac{Dc}{RT} \frac{d\bar{\mu}}{dx}$$

Općenito se može zaključiti da je (u slučaju istosmjernog putovanja) prisutnost migracije poželjna uz difuziju, jer se povećava brzina transporta. S druge strane u praksi je čest dodatak drugog elektrolita (kojim se povećava vodljivost otopine ali uklanja migracija) smanjuje napon potreban za provedbu procesa, pa treba procijeniti što je za realnu situaciju povoljnije.

#### 4.4. KONVEKCIJA

Konvektivni mehanizam transporta mase na elektrodi postoji u većini elektrokemijskih reaktora. Gibanje otopine može biti uspostavljeno vanjskom silom (miješanje, protjecanje pomoću pumpe, rotacija ili vibracija elektrode) i tada govorimo o **prisilnoj konvekciji**. Do gibanja otopine dolazi ako se u otopini pojavi razlika gustoća koju uzrokuje bilo gradijent temperature ili gradijent koncentracije u tom slučaju govorimo o **prirodnoj konvekciji**. U oba navedena slučaja ovisno o intenzitetu gibanja uspostavlja se laminarni ili turbulentni tok s različitim karakteristikama i djelotvornosti prijenosa mase na elektodu.