

Elektrohemijsko ispitivanje hladno deformisanog bakra u alkalnoj sredini u prisustvu kalijum-etilksantata

Svetlana Lj. Ivanov, Mirjana M. Rajčić-Vujasinović, Jasmina Lj. Petrović, Vesna J. Grekulović, Srba A. Mladenović

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, Bor, Srbija

Izvod

U radu su prikazani rezultati elektrohemijškog ispitivanja bakra u 1 M rastvoru Na₂CO₃ u prisustvu kalijum-etilksantata (KEX) različitih koncentracija. KEX je najčešće korišćen kolektor u procesima flotacione koncentracije sulfidnih minerala obojenih metala te je od značaja poznavanje uticaja njegovog prisustva u alkalnoj sredini na reakcije prisutnih metala, pre svega bakra. Ispitivanja su obavljena na uzorcima od bakra različitog nivoa deformacije 83, 91 i 99%. Uzorci su dobijeni postupkom hladnog izvlačenja žice koja je prethodno dobijena po *dip-forming* postupku. Za elektrohemijško ispitivanje bakra korišćena je metoda ciklične voltametrije zato što su korozione karakteristike metala u određenoj sredini povezane sa potencijalom otvorenog kola elektroda od odgovarajućih metala i sa njihovim strujnim odzivom za vreme anodne polarizacije. Eksperimentima je utvrđeno da prisustvo KEX u rastvoru 1 M Na₂CO₃ menja hemizam procesa kao i stepen oksidacije bakra pri anodnoj polarizaciji.

Ključne reči: bakar, stepen deformacije, natrijum-karbonat, anodna polarizacija, kalijum-etilksantat.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

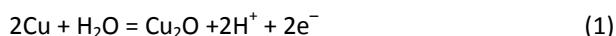
Bakar je metal koji ima veliku primenu u tehnici zbog svojih osobina kao što su: koroziona otpornost, odlična toplotna i električna provodljivost [1].

Uprkos dobroj korozionoj postojanosti, gubici usled korozije bakra i njegovih legura su znatni. Čine se veliki naponi da se korozija svede na minimum, jer je korozija proces razaranja metala, gde se stvaraju nekorisni, pa čak i štetni materijali [2].

Na dijagramu potencijal-pH za sistem bakar-voda (slika 1) uočavaju se oblasti u kojima je bakar termodinamički stabilan, u kojima korodira i u kojima je pasivan [2]. Može se zaključiti da je bakar pri negativnim potencijalima stabilan i ne korodira. Na pozitivnim potencijalima i pri pH 7–12 bakar postaje pasivan, to jest na površini se stvaraju jedinjenja (nerastvorne prevlake) koja su u ovoj oblasti potencijala i pH vrednosti, stabilna.

Ako ova prevlaka dobro prijanja uz metal i nije porozna, čime se sprečava direktan kontakt bakra i rastvora, sprečava se i korozija. U slučaju oštećenja ovog filma korozija je moguća. Šrafirana oblast na dijagramu predstavlja uslove u kojima je korozija bakra intenzivna.

U toku ispitivanja, za vreme anodne polarizacije bakra u alkalnoj sredini, mogu se javiti sledeće reakcije [3–5]:



Prepiska: S.Lj. Ivanov, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor, Srbija.

E-pošta: sivanov@tf.bor.ac.rs

Rad primljen: 27. april, 2013

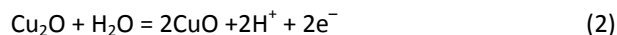
Rad prihvaćen: 9. jul, 2013

NAUČNI RAD

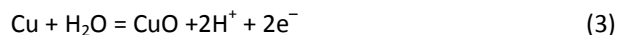
UDK 544.652:669.3:547.815

Hem. Ind. 68 (3) 279–288 (2014)

doi: 10.2298/HEMIND130427051

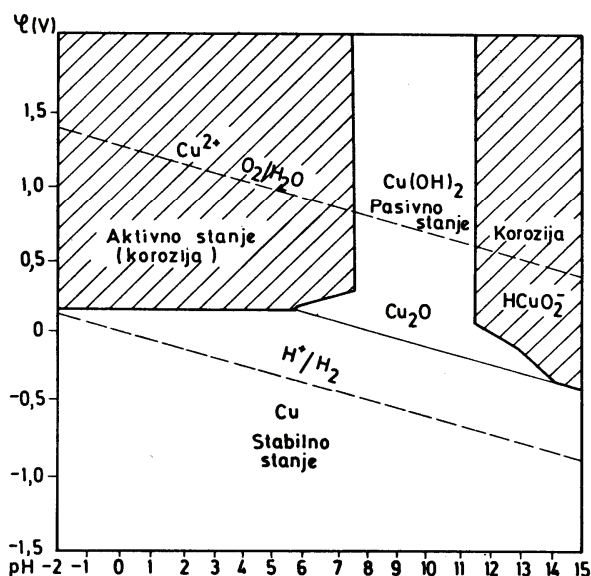


Ove reakcije predstavljaju stupnjeve ukupne reakcije date jednačinom:



Jednačine koje pokazuju elektrodne potencijale navedenih reakcija u funkciji od pH vrednosti, kao i izračunate vrednosti njihovih ravnotežnih potencijala za pH rastvora 10 prema standardnoj vodoničnoj elektrodi (SVE) i zasićenoj kalomelskoj elektrodi (ZKE), prikazane su u tabeli 1.

Najčešće korišćeni kolektori u procesu flotacije sulfidnih minerala su reagensi iz grupe ditiokarbonata (ksantata), kako zbog njihovih osobina, tako i zbog odnosa cena-efikasnost. Ksantat koji se najčešće koristi u flotaciji sulfidnih minerala jeste kalijumova so ksantatne kiseline – kalijum-etildikarbonat (kalijum-etilksantat – KEX, KEX). Kalijum-etilksantat (CH₃CH₂OCS₂K) je organska supstanca koja se koristi u flotaciji i kao kolektor za flotiranje oksidnih minerala olova i srebra [6–9]. Iako je osnovni cilj dodatka KEX-a da promeni ponašanje čestica od hidrofilnih u hidrofobne, hemijske i elektrohemijske reakcije koje se javljaju pri flotaciji, ne mogu se izbeći. Tokom niza godina aktuelna su istraživanja posvećena izučavanju hemijskih reakcija između sulfidnih minerala i KEX koje dovode do formiranja hidrofobnih proizvoda [8]. U tim istraživanjima merenja su vršena na bakarnom sulfidu halkopiritu, CuFeS₂ i legurama na bazi bakra metodom ciklične voltametrije [9–14]. Tehničko-tehnološki razlozi uslovljavaju da se pretežno svi procesi flotacijske koncentracije izvode u

Slika 1. Zavisnost potencijal-pH za sistem Cu-H₂O na 25 °C [2].Figure 1. Dependence of potential-pH for system Cu-H₂O at 25 °C [2]

baznoj sredini, pa je shodno tome i u ovim ispitivanjima uzeta bazna sredina.

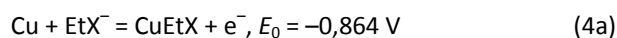
Tabela 1. Ravnotežni potencijal elektrohemijjskih reakcija na bakru u alkalnim rastvorima za pH 10

Table 1. The equilibrium potential of electrochemical reactions on copper in alkaline solutions at pH 10

Reakcija	E_0 (V) = f (pH)	E_0 prema SVE V	E_0 prema ZKE V
(1)	$E_0 = 0,471 - 0,0591\text{pH}$	-0,120	-0,362
(2)	$E_0 = 0,669 - 0,0591\text{pH}$	0,078	-0,164
(3)	$E_0 = 0,570 - 0,0591\text{pH}$	-0,021	-0,263

U literaturi mogu da se sretu istraživanja rađena na platinskoj i bakarnoj elektrodi koje su uronjene u boratni rastvor sa ksantatom, kao i poređenje sa ponašanjem elektroda u čistom boratnom rastvoru [13,14]. Ta istraživanja imala su za cilj da objasne mehanizam površinskih reakcija u flotaciji sulfidnih minerala pri kontaktu delova od bakra sa tečnostima koje sadrže KETX. Bakarna elektroda je najpre uronjena u boratni rastvor bez ksantata pri pH vrednosti 9,2 i podvrgnuta promeni potencijala od 0,01 V/s. Polarizacija je vršena od mirujućeg potencijala tj. od -0,318 V prema ZKE ka pozitivnijim vrednostima do 1,2 V prema ZKE. Rezultati su pokazali da pri anodnoj polarizaciji dolazi najpre do oksidacije bakra, a potom do pasivacije elektrode. U boratnom rastvoru bez ksantata mogu se uočiti dva pika od kojih je jedan širi od drugog, što ukazuje da postoje dva stupnja oksidacije: Cu do Cu₂O i Cu₂O do CuO. U literaturi prvi pik se objašnjava oksidacijom Cu do Cu₂O, a drugi pik je često dvostruk i pripisuje se oksidaciji Cu₂O do CuO [4]. Nagli porast gustine struje javlja se na 1,2 V prema ZKE, što odgovara izdvajanju

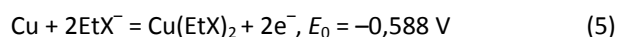
gasovitog kiseonika. U boratnom rastvoru sa ksantatom na voltamogramu se javljaju četiri anodna pika. Ksantatni joni reaguju spontano sa površinom bakra i dovede do formiranja CuEtX i Cu(EtX)₂ [13,14]. Prvi pik je na potencijalu -0,650 V prema ZKE i predstavlja formiranje CuEtX, što je predstavljeno reakcijama (4):



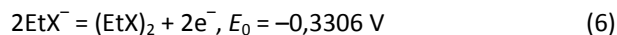
ili



Za koncentraciju 50 ppm KETX, ravnotežni potencijal se uspostavlja na -0,657 V prema ZKE, a pri koncentraciji od 200 ppm KETX, taj potencijal je -0,150 V prema ZKE. Drugi pik je na potencijalu -0,500 V prema ZKE i očekuje se da predstavlja formiranje Cu(EtX)₂ kao u reakciji (5):



Diksantogen se može formirati pri potencijalima od -0,2 do 0 V prema ZKE, oksidacijom jona ksantata po reakciji (6) [13]:



Treći pik predstavlja oksidaciju bakra. Visina trećeg pika smanjuje se sa povećanjem koncentracije KETX-a u rastvoru. To znači da opada vrednost gustine struje, što predstavlja pozitivan uticaj KETX-a u zaštiti od korozije. Na četvrtom piku dešava se oksidacija CuEtX. Visina četvrtog pika je gotovo konstantna sa povećanjem koncentracije KETX u boratnom rastvoru, samo se pomera ka pozitivnijim vrednostima potencijala [13,14]. To ukazuje na povoljnije uslove u zaštiti od korozije sa povećanja

njem koncentracije KETX. Pokazalo se da dodatak KETX u boratni rastvor menja oblik voltamograma [13,14].

U literaturi se nalaze i ispitivanja uticaja koncentracije KETX kao flotacionog sredstva i pH rastvora na vreme uspostavljanja stabilne vrednosti elektrodne potencijala halkopiritne elektrode [9,15]. Flotaciono iskorišćenje halkopirita od 100% može se postići u vrlo širokom opsegu pH od 2 do 10,5, kada se kao kolektor koristi dietil-diksantogen, dok se pH vrednost kreće od 4 do 12 kada je kolektor etilksantat. Eksperimentima je utvrđeno da je za uspešnu flotaciju halkopirita potrebno obezbediti uslove da pH ne prelazi 10 i da koncentracija KETX bude 3×10^{-5} mol/l [15].

Takođe je poznato da se reagensi iz grupe ditiokarbonata (ksantata) razlažu u prisustvu jona obojenih metala na odgovarajući alkohol, ugljendisulfid i odgovarajuću bazu, pa razlozi istraživanja mogu imati ekonomski i ekološki aspekt. Ekonomski aspekt se ogleda u tome što, usled razlaganja ksantata, dolazi do gubitka kolektora. To predstavlja negativnu pojavu u tehnološkom procesu, jer dolazi do njegove povećane potrošnje. Ekološki aspekt može se sagledati kroz povećanu koncentraciju proizvoda razlaganja, naročito ugljendisulfida, koji je jako otrovan i ozbiljno narušava radnu sredinu. Sa druge strane, baza i alkohol odlaze na jalovište gde izazivaju dugotrajne ekološke posledice. Kinetika razlaganja ksantata igra važnu ulogu u flotaciji sulfidnih minerala i tretmanu flotacijske jalovine.

Cilj ovog rada je da utvrdi uticaj prisustva KETX-a na korozione karakteristike bakra u jednomolarnom rastvoru natrijum-karbonata. Ispitivanja su obavljena na uzorcima od bakra različitog nivoa deformacije, kao jednog od činilaca koji bi mogao da utiče na stabilnost ovog metala pri njegovom korišćenju u sličnim uslovima [16–18]. U eksperimentima prikazanim u ovom radu korišćen je KETX u različitim koncentracijama.

EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrohemijski sistem koji je korišćen u svim ispitivanjima sastoji se od:

- elektrohemije ćelije sa tri elektrode (radna, referentna i pomoćna),
- hardvera (PC, AD/DA konvertor PCI-20428W proizveden od strane Burr-Brown i analogni interfejs razvijen na Tehničkom fakultetu u Boru) [19,20] i
- softvera za merenje i upravljanje (LABVIEW platforma i specijalno razvijena aplikacija za elektrohemije merenja).

U elektrohemije ćeliju, ispunjenu radnim rastvorom, uronjene su:

- a) referentna elektroda (zasićena kalomelska elektroda, ZKE),
- b) radna elektroda (bakarna žica dibijena različitim stepenima hladne deformacije),
- c) pomoćna, odnosno platinska elektroda.

Za ispitivanje je korišćena bakarna žica prečnika 8 mm ($\varepsilon = 0\%$) proizvedena po dip-forming postupku [21–23]. Sa jednog trna uzet je uzorak žice prečnika 8mm koji je dalje podvrgnut neposrednom izvlačenju bez međufaznog žarenja po utvrđenom režimu kroz seriju matrica, do završnih dimenzija $\varnothing 3,3$; $\varnothing 2,9$; $\varnothing 2,4$; $\varnothing 1,8$ i $\varnothing 0,8$ mm za koje stepen hladne deformacije iznosi 83, 87, 91, 95 i 99 %, redom, uz zadržavanje određene količine žice nakon svakog provlaka. Za dalja elektrohemije ispitivanja odabrani su uzorci žice prečnika 8 ($\varepsilon = 0\%$), 3,3 ($\varepsilon = 83\%$), 2,4 ($\varepsilon = 91\%$) i 0,8 mm ($\varepsilon = 99\%$).

Priprema za eksperiment je obuhvatala sledeće radnje:

- dvostruko ispiranje elektrohemije ćelije, najpre običnom i destilovanom vodom, a zatim radnim rastvorom;
- mehaničko poliranje radne elektrode, najpre abrazivnim papirom, a zatim pomoću filca natopljenog suspenzijom destilovane vode i glinice;
- izolovanje središnjeg dela elektrode lakom, koji je premazan u više slojeva, dok su krajevi ostali neizolovani. Na jednom kraju je tako dobijen radni deo elektrode površine 1 cm^2 , a drugi kraj je služio kao električni kontakt;
- radni deo elektrode je odmašćivan pomoću ugljentetrahlorida;
- ispiran je radni deo elektrode najpre vodom i vodenim rastvorom HNO_3 (1:1) radi uklanjanja eventualno formiranih oksida, zatim destilovanom vodom i radnim rastvorom i uranjan je u radni rastvor.

Osnovni rastvor korišćen u eksperimentu je 1 M Na_2CO_3 približne pH vrednosti 10. Njemu su dodavane različite količine kalijum-etilksantata između 0,008 i 0,15 g/l.

Eksperiment počinje merenjem potencijala pri otvorenom kolu, a dobijeni potencijal se naziva potencijalom otvorenog kola ili korozioni potencijal. Dobijeni rezultati prikazuju se na dijagramu $E = f(t)$. Pre početka merenja metodom ciklične voltametrije, podešeni su uslovi pod kojima je vršena polarizacija: vrednost potencijala otvorenog kola dobijena merenjem od koje se počinje sa polarizacijom, vrednost maksimalnog potencijala do kojeg se vrši merenje (0,750 V prema ZKE) i brzina polarizacije (0,01 V/s).

Praćenjem promene gustine struje pri promeni potencijala, dobijene su polarizacione krive (voltamogrami), koje su predstavljene na graficima kao funkcije $j = f(E)$. Ovde su jedinice gustine struje u $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i jačine struje u mA, iste, ako se gustina struje prikaže po 1 cm^2 , zato što je radna površina elektrode 1 cm^2 .

REZULTATI I DISKUSIJA

Merenja u 1 M natrijum-karbonatu

Radi poređenja karakteristika bakra u 1 M Na_2CO_3 bez dodatka i sa dodatkom KETX, najpre su prikazani

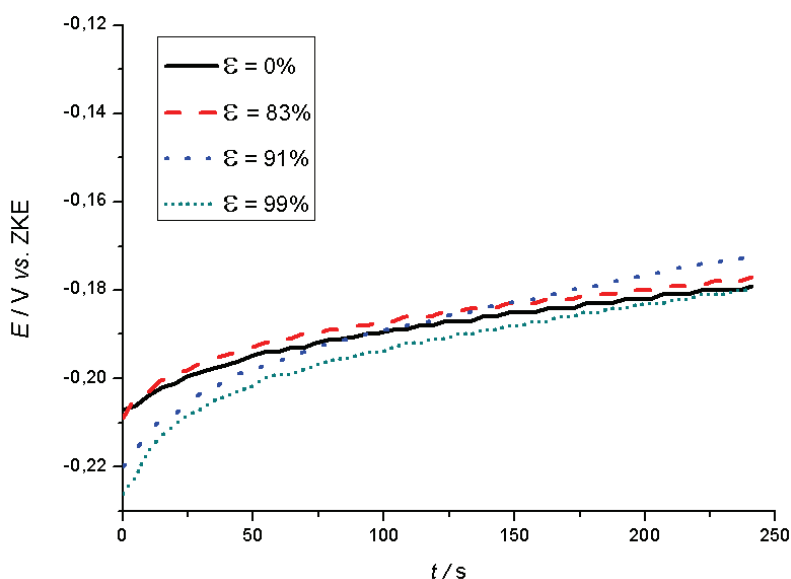
rezultati merenja potencijala otvorenog kola i voltamogrami dobijeni u rastvoru 1 M Na_2CO_3 bez prisustva KEtX.

Merenje potencijala otvorenog kola vršeno je na uzorku bez deformacije i deformisanim uzorcima različitim stepenima defomracije: 83, 91 i 99 %. Merenje je trajalo 250 s u 1 M Na_2CO_3 (slika 2). Potencijal otvorenog kola raste sa vremenom veoma sporo i posle 250 s ni na jednom uzorku nije uspostavljena potpuno stabilna vrednost potencijala, mada je promena mnogo sporija nego u prvih 100 s. Vrednost potencijala posle 250 s se kreće u uskom opsegu od $-0,187$ do $-0,193$ V prema ZKE. Porast potencijala na samom početku me-

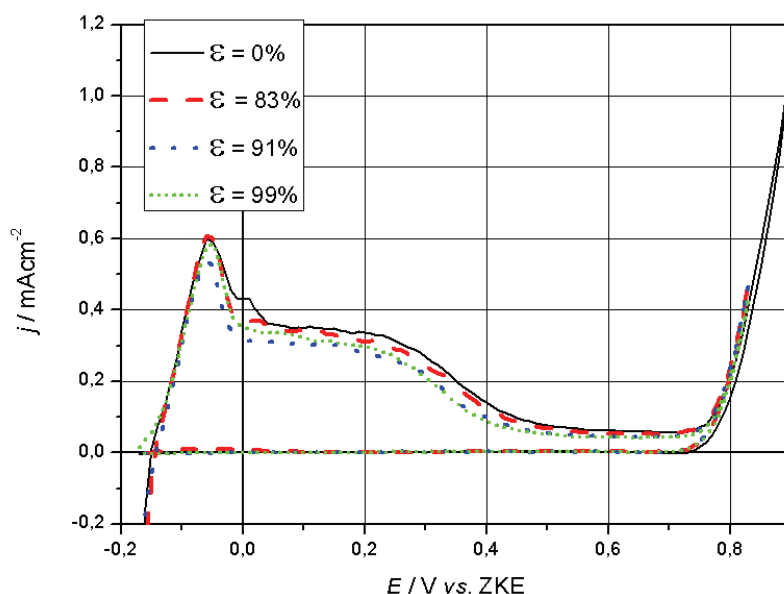
renja to jest njegovo pomeranje u pozitivnom pravcu, ukazuje da postoje promene na površini bakra, koje ga čine koroziono stabilnijim u posmatranom rastvoru.

U daljim eksperimentima, metodom ciklične voltametrije ispitivane su karakteristike hladno deformisanog bakra za vreme anodne polarizacije u rastvoru 1 M Na_2CO_3 . Brzina promene potencijala bila je 0,01 V/s, a merenje je počelo posle 10 min čekanja na uspostavljanje relativno stabilnog potencijala.

Dobijeni voltamogrami u rastvoru 1 M Na_2CO_3 prikazani su na slici 3 i oni pokazuju da nema velikih razlika između visine pikova dobijenih za elektrode sa različitim stepenom deformacije, pa se može zaključiti



Slika 2. Potencijal otvorenog kola za bakarnu elektrodu u 1 M Na_2CO_3 rastvoru u funkciji vremena.
Figure 2. Open circuit potential of copper electrode in 1 M Na_2CO_3 solution as a function of time.



Slika 3. Voltamogrami snimljeni za bakarnu elektrodu u rastvoru 1 M Na_2CO_3 pri brzini promene potencijala od 0,01 V/s.
Figure 3. Cyclic voltammograms of copper electrode obtained in 1 M Na_2CO_3 solution at the sweep rate of 0.01 V/s.

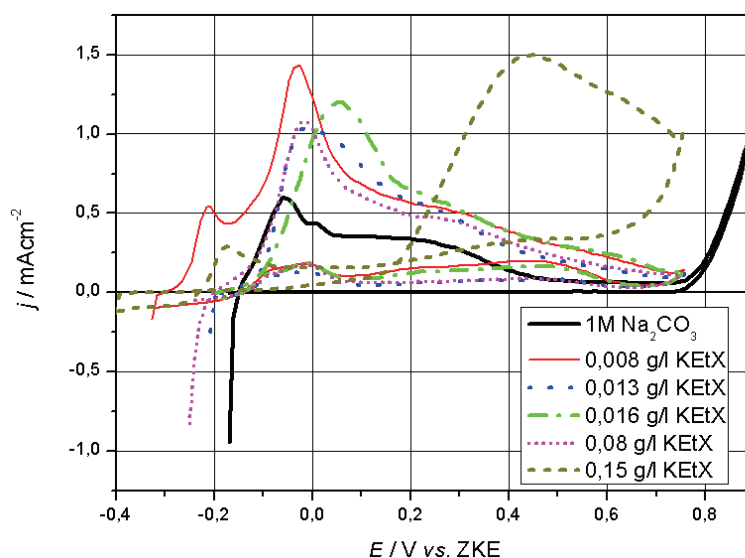
da stepen deformacije između 83 i 99 % nema velikog uticaja na potencijal otvorenog kola, kao i na ponašanje bakra za vreme anodne polarizacije u 1 M rastvoru Na_2CO_3 . To se objašnjava činjenicom da kod visokih stepena deformacije dolazi do formiranja slične, relativno homogene kristalne strukture, to jest obrazuje se tekstura deformacije. Prisutne male razlike u visini pikova mogu se objasniti verovatno prisutnim minimalnim razlikama u površini elektroda. Pri anodnoj polarizaciji dolazi do oksidacije bakra i na voltamogramima se pojavljuju dva pika, što ukazuje da postoje dva stupnja oksidacije. Prvi pik odgovara formiranju oksida bakra Cu_2O , a drugi pik odgovara formiranju CuO , po reakcijama (1) i (2), redom. Na ovim dijagramima pojavljuje se jedan dobro definisan strujni talas na potencijalu oko $-0,06$ V prema ZKE i drugi široki strujni talas na

potencijalu oko $0,150$ V prema ZKE. Nagli porast struje na oko $0,750$ V prema ZKE odgovara početku izdvajanja gasovitog kiseonika.

Ako ove podatke uporedimo sa podacima koji se mogu naći u literaturi za bakarnu elektrodu uronjenu u boratni rastvor čija je pH vrednost 9,2, zapaža se da su podaci vrlo slični za eksperiment izveden u sličnim uslovima, pri promeni potencijala od $0,01$ V/s [13,14].

Merenja u prisustvu KETX

Rezultati elektrohemijskog ispitivanja hladno deformisanog bakra u prisustvu KETX prikazani su na slikama 4–7. Jasno se uočava da dodatak KETX menja mehanizam procesa pri anodnoj polarizaciji. Oblik voltamograma se značajno menja u odnosu na voltamograme snimljene bez prisustva KETX, prikazane na slici 3.



Slika 4. Voltamogrami snimljeni za bakarnu elektrodu sa $\varepsilon = 0$ % u rastvoru 1 M Na_2CO_3 bez i sa dodatkom (0,008–0,15 g/l) KetX pri brzini promene potencijala od $0,01$ V/s.

Figure 4. Cyclic voltammograms of copper electrode with $\varepsilon = 0$ % obtained in 1 M Na_2CO_3 solution without and with different KETX content (0.008–0.15 g/l) at the sweep rate of 0.01 V/s.

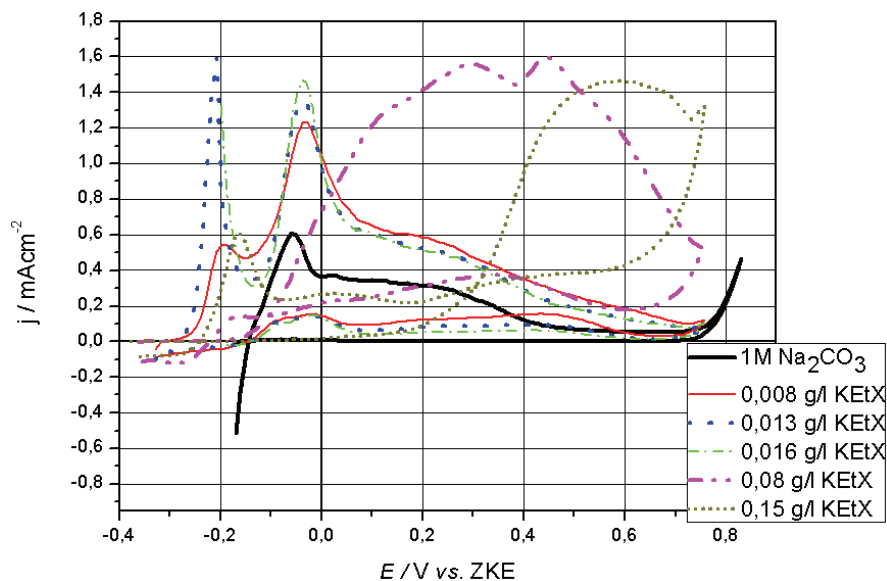
Voltamogrami su dobijeni polazeći od potencijala otvorenog kola, pri čemu su te vrednosti u opsegu od $-0,323$ do $-0,387$ V prema ZKE. Vrednosti relativno stabilnog potencijala otvorenog kola dobijene za različite koncentracije KETX posle 100 s, date su u tabeli 2.

Promena potencijala vršena je ka pozitivnijim vrednostima brzinom od $0,01$ V/s do početka izdvajanja kiseonika, to jest do $0,750$ V prema ZKE. Ispitivanja su najpre rađena na uzorku bez deformacije, u rastvoru sa različitim koncentracijama KETX (slika 4). Na voltamo-

Tabela 2. Vrednosti potencijala otvorenog kola nakon 100 s od uranjanja bakarne elektrode u rastvor za različite koncentracije kalijum-etilksantata, V prema ZKE

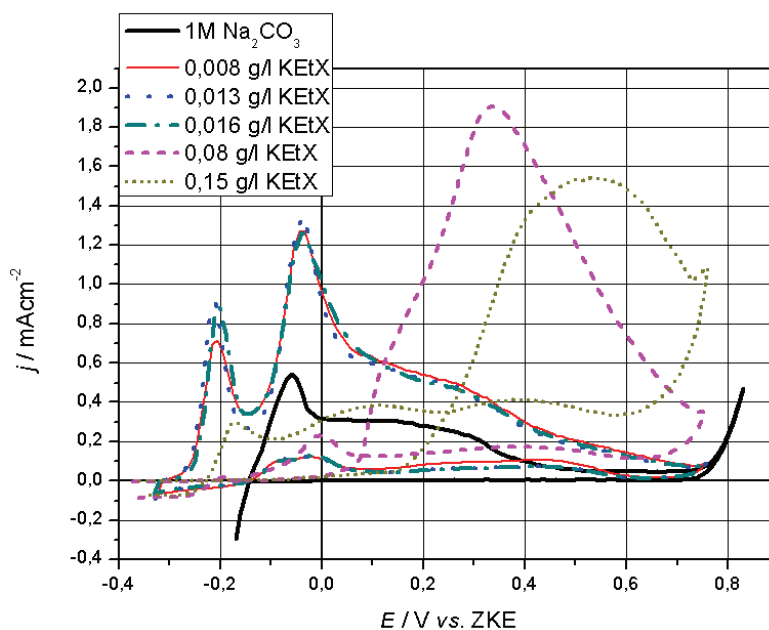
Table 2. Values of open circuit potential obtained after 100s of immersion of copper electrode in solution for various concentrations of potassium ethylxanthate, V vs. SCE

Stepen deformacije, ε / %	Koncentracija KetX, g/l				
	0,008	0,013	0,016	0,08	0,15
0	$-0,238$	$-0,314$	$-0,255$	$-0,250$	$-0,353$
83	$-0,317$	$-0,315$	$-0,364$	$-0,310$	$-0,387$
91	$-0,318$	$-0,318$	$-0,347$	$-0,320$	$-0,383$
99	$-0,318$	$-0,323$	$-0,379$	$-0,318$	$-0,380$



Slika 5. Voltamogrami snimljeni za bakarnu elektrodu sa $\epsilon = 83\%$ u rastvoru $1\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ bez i sa dodatkom ($0,008\text{--}0,15\text{ g/l}$) KETX pri brzini promene potencijala od $0,01\text{ V/s}$.

Figure 5. Cyclic voltammograms of copper electrode with $\epsilon = 83\%$ obtained in $1\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ solution without and with different KETX content ($0,008\text{--}0,15\text{ g/l}$) at the sweep rate of $0,01\text{ V/s}$.



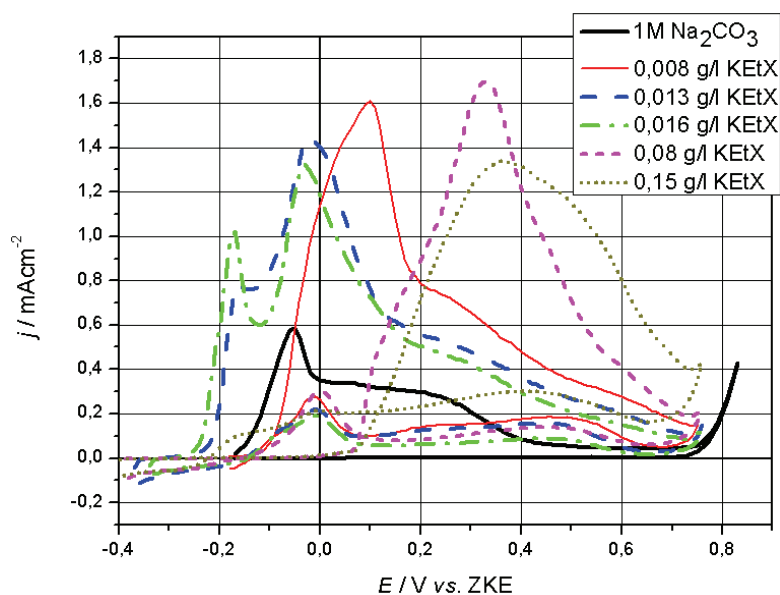
Slika 6. Voltamogrami snimljeni za bakarnu elektrodu sa $\epsilon = 91\%$ u rastvoru $1\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ bez i sa dodatkom ($0,008\text{--}0,15\text{ g/l}$) KETX pri brzini promene potencijala od $0,01\text{ V/s}$.

Figure 6. Cyclic voltammograms of copper electrode with $\epsilon = 91\%$ obtained in $1\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ solution without and with different KETX content ($0,008\text{--}0,15\text{ g/l}$) at the sweep rate of $0,01\text{ V/s}$.

gramima koji su dobijeni u prisustvu ksantata uočava se novi oštar pik na potencijalu oko $-0,03\text{ V}$ prema ZKE. Istovremeno, pik koji je pripisan formiranju Cu_2O znatno je viši od odgovarajućeg pika koji se pojavljuje pri ispitivanju u osnovnom rastvoru bez KETX. Gustina struje na celom toku voltamograma, već u prisustvu najmanje količine ksantata, veća je nego bez prisustva ksantata. Ovo ukazuje na to da je formiranje oksida

bakra u prisustvu ksantata znatno intenzivnije u odnosu na njihovo nastajanje u rastvoru koji ne sadrži ksantat. Znači da se procesi oksidacije bakra ubrzavaju ksantatom, mada u literaturi postoje primeri gde se on pojavljuje kao potencijalni inhibitor korozije bakra u nekim elektrolitima [13,14,24].

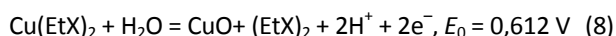
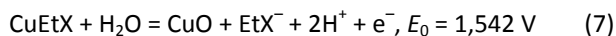
Pri manjim koncentracijama KETX ($<0,08\text{ g/l}$) sve krive imaju sličan oblik i ne postoji bitna razlika u visini



Slika 7. Voltamogrami snimljeni za bakarnu elektrodu sa $\varepsilon = 99\%$ u rastvoru $1\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ bez i sa dodatkom ($0,008\text{--}0,15\text{ g/l}$) KETX pri brzini promene potencijala od $0,01\text{ V/s}$.

Figure 7. Cyclic voltammograms of copper electrode with $\varepsilon = 99\%$ obtained in $1\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ solution without and with different KETX content ($0,008\text{--}0,15\text{ g/l}$) at the sweep rate of $0,01\text{ V/s}$.

strujnih pikova. Pri većim koncentracijama KETX u rastvoru ($\geq 0,08\text{ g/l}$) površina bakarne elektrode je prekrivena adsorbovanim molekulima KETX i dobija se potpuno drugačiji oblik voltamograma. Početak izdvajanja gasovitog kiseonika je pri potencijalu od $0,750\text{ V}$ prema ZKE. Do promene oblika voltamograma dolazi usled promene mehanizma procesa i pojave piting korozije. Osim piting korozije dolazi i do formiranja jedinjenja bakra sa ksantatom po reakcijama (4) i (5) na površini elektrode, pa se na povratnom delu krivih javlja novi anodni pik koji odgovara oksidaciji tih jedinjenja CuEtX i $\text{Cu}(\text{EtX})_2$ do CuO i ksantata ili CuO i diksantogena, po reakcijama (7) i (8):

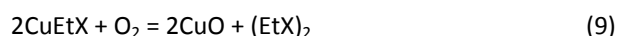


Naredni eksperimenti vršeni su sa deformisanim uzorcima, gde su stepeni deformacije 83, 91 i 99%, u rastvoru sa različitim koncentracijama KETX. Dobijeni voltamogrami prikazani su na slikama 5–7, redom. Na ovim slikama prikazani su i voltamogrami za odgovarajuće deformacije dobijeni u čistom rastvoru $1\text{ M Na}_2\text{CO}_3$, radi poređenja.

Kao i u eksperimentima sa nedeformisanim uzorkom, dodatak KETX značajno utiče na oblik voltamograma, menjajući mehanizam reakcije u anodnom području. Pri povećanju potencijala polazeći od potencijala otvorenog kola, javlja se više anodnih pikova. Na najnegativnijem delu to jest na samom početku voltamograma, javlja se dobro definisan pik na oko $-0,2\text{ V}$ prema ZKE. Termodinamički podaci koje daju Hepel i

Pomianowski ukazuju na to da joni ksantata mogu reagovati spontano sa površinom bakra, što dovodi do obrazovanja ksantatnih jedinjenja CuEtX i $\text{Cu}(\text{EtX})_2$ prema reakcijama (4a) i (5) [25–28]. Tako, pojava ovog strujnog pika na voltamogramima (slike 5–7), odgovara formiranju jedinjenja na površini bakarne elektrode, kako sa ksantatom tako i sa diksantogenom.

Diksantogen može biti formiran oksidacijom bakar ksantata, po reakciji:



Oksidacija bakar-ksantata do diksantogena po reakciji (9) je termodinamički moguća pri potencijalu od $-0,2$ do 0 V prema SVE [27]. Oksidacija bakar-ksantata do bakar-oksida CuO i diksantogena $(\text{EtX})_2$ inhibira flotaciju minerala bakra etilksantatom na višim potencijalima [6,25,27].

Međutim, pri koncentraciji KETX u rastvoru od $0,08\text{ g/l}$ i većoj ovaj pik izostaje. Drugi dobro definisani strujni talas na voltamogramu pri potencijalu oko $-0,06\text{ V}$ prema ZKE, očekuje se da predstavlja oksidaciju Cu do Cu_2O i Cu_2O do CuO po reakcijama (1) i (2). Kod deformisanih uzoraka visina ovih strujnih pikova veća je u odnosu na odgovarajuće dobijene u rastvoru bez ksantata, što potvrđuje da je u prisustvu KETX stepen oksidacije bakra povećan. Pri većim koncentracijama KETX u rastvoru ($\geq 0,08\text{ g/l}$) stabilna vrednost potencijala otvorenog kola (korozioni potencijal) uspostavlja se vrlo sporo i javlja se drugačiji oblik voltamograma, odnosno pojavljuje se široki pik u opsegu potencijala od $0,300$ do $0,600\text{ V}$ prema ZKE u anodnom delu voltamograma, a oštar pik na početku voltamograma potpuno izostaje.

Ovakav oblik voltamograma dobijen u rastvoru sa većom koncentracijom K₂EtX, gde prvi pik izostaje, a drugi je širok, može se dovesti u vezu sa adsorpcijom K₂EtX na površini bakarne elektrode i sa formiranjem organometalnog kompleksa koji se specifično ponaša u toku anodne polarizacije, pa dolazi do piting korozije. U literaturi takođe, postoje podaci za bakarnu elektrodu uronjenu u boratni rastvor pri pH vrednosti 9,2 sa dodatkom ksantata u količini od 50 do 200 ppm, koji ukazuju na promenu oblika voltamograma u značajnoj meri u odnosu na voltamograme dobijene u čistom boratnom rastvoru [13,14], slično kao i u eksperimentima koji su predmet izučavanja u ovom radu. Elektrohemijska ispitivanja vršena u boratnom rastvoru sa ksantatom na bakarnoj elektrodi ukazuju na to da su ksantatna jedinjenja CuEtX i Cu(EtX)₂ odgovorna za hidrofobnost površine bakra [12,13].

Na povratnom delu voltamograma, javlja se novi anodni pik koji se verovatno može pripisati oksidaciji ksantata i formiranju diksantogena po reakciji (9) [25]. Formiranje diksantogena dešava se pri potencijalu od 0 do -0,1 V prema ZKE. Ovaj pik se javlja pri koncentraciji ksantata manjoj od 0,08 g/l kod svih deformacija, a pri većim koncentracijama ksantata (≥0,08 g/l) pik koji odgovara formiranju diksantogena izostaje, a javlja se piting korozija. Ovaj pik se ne uočava ni na voltamogramima koji se odnose na rastvor bez ksantata, slika 3.

ZAKLJUČAK

Rad predstavlja rezultat primene metode ciklične voltametrije za karakterizaciju hladno deformisanog bakra, pri anodnoj polarizaciji u alkalnom rastvoru, u prisustvu kalijum-etilksantata u različitim koncentracijama.

Potencijal otvorenog kola od trenutka uranjanja elektroda u elektrolit raste sa vremenom veoma sporo do dostizanja stabilne vrednosti, što ukazuje na formiranje zaštitnog sloja na površini bakra. Stepenn deformacije u opsegu od 83 do 99 % nema značajnog uticaja na potencijal otvorenog kola; može se uočiti samo veoma mala promena u negativnom pravcu sa povećanjem stepena deformacije. Za čist rastvor 1 M Na₂CO₃ stabilna vrednost potencijala se kreće od -0,187 do -0,193 V prema ZKE, a u rastvorima sa dodatkom ksantata vrednosti su od -0,323 do -0,387 V prema ZKE.

Prisustvo kalijum-etilksantata u rastvoru 1 M Na₂CO₃ menja oblik voltamograma dobijenih pri anodnoj polarizaciji. To znači da K₂EtX kao kolektor utiče na promenu površinskih reakcija u flotaciji pri kontaktu bakra sa karbonatnim rastvorom. Rezultati su pokazali da pri anodnoj polarizaciji dolazi do oksidacije bakra i ksantata.

Pri malim koncentracijama K₂EtX (<0,08 g/l) u anodnom delu voltamograma pojavljuju se tri pika, pri čemu se prvi pripisuje reakciji između bakra i samog ksantata,

odnosno formiranju organometalnog kompleksa na površini hladno deformisane bakarne žice. Drugi pik predstavlja oksidaciju Cu do Cu₂O i treći pik odgovara oksidaciji Cu₂O do CuO. Kod svih uzoraka visina strujnih pikova u prisustvu ksantata veća je u odnosu na pikove u rastvoru bez ksantata, što ukazuje na povećan stepen oksidacije.

Na povratnom delu voltamograma javlja se novi anodni pik koji se ne pojavljuje ni u odsustvu ksantata, ni pri većim koncentracijama K₂EtX od 0,08 g/l, a koji se može pripisati oksidaciji bakra ksantata do diksantogena.

Pri većim koncentracijama K₂EtX (≥0,08 g/l) uspostavljanje stabilne vrednosti potencijala na pojedinim uzorcima je vrlo sporo. Oblik voltamograma dobijen u ovim rastvorima je potpuno drugačiji, zbog promene mehanizma procesa. Prvi pik koji se dovodi u vezu sa reakcijom bakra sa ksantatom izostaje, a drugi strujni talas pri pozitivnom potencijalu između 0,3 i 0,6 V prema ZKE je širok i povezan je sa formiranjem ksantatnih jedinjenja koja se specifično ponašaju u toku anodne polarizacije i dovode do piting korozije. Formirana ksantatna jedinjenja odgovorna su za hidrofobnost površine bakra.

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen u okviru projekta 34003, Osvajanje proizvodnje livenih legura sistema bakar–zlat, bakar–srebro, bakar–platina, bakar–paladijum i bakar–rodijum poboljšanih svojstava primenom mehanizma ojačavanja žarenjem, koji podržava Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] K. Dies, Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik, Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- [2] S. Mladenović, Korozija materijala, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 1978.
- [3] M. Pourbaix, Atlas D' Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1963.
- [4] R. Babić, M. Metikoš-Huković, A. Jukić, A study of copper passivity by electrochemical impedance spectroscopy, J. Electrochem. Soc. **148** (2001) B146–B151.
- [5] V.J. Grekulović, M.M. Rajčić-Vujanović, Z.M. Stević, Elektrohemijsko ponašanje legure Ag–Cu u alkalnoj sredini, Hem. Ind. **64** (2010) 105–110.
- [6] C.I. Basilio, M.D. Pritzker, R.H. Yoon, Thermodynamics, electrochemistry and flotation of the chalcocite–potassium ethyl xanthate system. SME–AIME Annual Meeting, New York, February, Preprint No. 85–86, 1985, pp. 10.
- [7] G.W. Heyes, W.J. Trahar, Oxidation-reduction effects in the flotation of chalcocite and cuprite, Int. J. Miner. Process **6** (1979) 229–252.

- [8] C.S.O' Dell, G.W. Walker, P.E. Richardson, Electrochemistry of the chalcocite-xanthate system, *J. Appl. Electrochem.* **16** (1986) 544–554.
- [9] M. Rajčić-Vujasinović, Z.S. Marković, Ponašanje elektrodnog potencijala halkopirita u prisustvu kalijum-etilksantata, *Glasnik rudarstva i metalurgije* **31** (1995) 177–182.
- [10] A. Kowal, A. Pomianowski, Cyclic voltammetry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide electrode, *J. Electroanal. Chem.* **46** (1973) 411–420.
- [11] J.S. Stevanović, V.D. Jović, A.R. Despić, Investigation of phase-transformation kinetic in electrodeposited Cu+Cd alloys using anodic linear sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.* **349** (1993) 365–374.
- [12] J. Stevanović, Lj. Skribina, M. Stefanović, A. Despić, V. Jović, Phase-Structure Analysis of Brass by Anodic Linear-Sweep Voltammetry, *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 172–178.
- [13] J.R. Ross, J.P. Celis, A.S. Sudarsono, Investigation of xanthate interaction on platinum and chalcopyrite by small amplitude cyclic voltammetry, *Int. J. Miner. Process* **24** (1988) 91–110.
- [14] J.R. Ross, J.P. Celis, A.S. Sudarsono, Electrochemical control of metallic copper and chalcopyrite-xanthate flotation, *Int. J. Miner. Process* **28** (1990) 231–245.
- [15] B.G. Sokolović, Z.S. Marković, G.D. Bogdanović, D.V. Antić, Z. Štirbanović, u: M.Trumić, G. Bogdanović (Urednici), *Zbornik radova 7. Simpozijuma „Reciklažne tehnologije i održivi razvoj“ sa međunarodnim učešćem: Ponašanje kalijum etilksantata u prisustvu minerala halkopirita, Sokobanja, 2012, str. 311–318.*
- [16] S. Ivanov, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stević, J. Nikolić, Anodic behaviour of cold deformed copper wire in alkaline solution in the presence of chloride ions, 36th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, Bor Lake, Serbia, 2004, p. 414.
- [17] D. Thromans, R.H. Sun, Anodic behaviour of copper in weakly alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 1945–1951.
- [18] Z. Szegłowski, J. Czarnecki, A. Kowal, A. Pomianowski, Adsorption of potassium ethyl xanthate on a copper electrode surface, *Trans. IMM* **86** (1977) C115–C118.
- [19] Z. Stević, Z. Anđelković, D. Antić, A new PC and Lab-View package based system for electrochemical investigations, *Sensors* **8** (2008) 1819–1831.
- [20] Z.M. Stević, M.M. Rajčić-Vujasinović, System for electrochemical investigations based on a PC and the labVIEW package, *Hem. Ind.* **61** (2007) 1–6.
- [21] S. Ivanov, B. Stanojević, D. Marković, Uticaj visokih stepena deformacije na teksturu bakarne žice, *Metalurgija - MJoM* **7**(2) (2001)105–111.
- [22] K.Yoshida, H.Tanaka, in "Advanced Tehnology of Plasticity", Berlin, Springer Verlag, 1987, pp. 857–862.
- [23] J.R. Carreker, J.E. Byrnes, P.R. Marchant, R. Sterling, *Wire and Wire Products* **7** (1966) 1050.
- [24] M.M. Antonijevic, M.B. Petrovic, Copper Corrosion Inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* **3** (2008) 1–28.
- [25] R.Woods, C.I. Basilio, D.S. Kim, R.H. Yoon, Chemisorption of ethyl xanthate on copper electrodes, *Int. J. Miner. Process* **42** (1994) 215–223.
- [26] R. Woods, G. A. Hope, G.M. Brown, Spectroelectrochemical investigations of the interaction of ethyl xanthate with copper, silver and gold: II SERS of xanthate adsorbed on silver and copper surfaces, *Colloids Surfaces, A* **137** (1998) 329–337.
- [27] R. Woods, C.A. Young, R.H. Yoon, Ethyl xanthate chemisorption isotherms and Eh-pH diagrams for the copper/water/xanthate and chalcocite/water/xanthate systems, *Int. J. Miner. Process* **30** (1990) 17–33.
- [28] T. Hepel, A. Pomianowski, Diagrams of electrochemical equilibria of the system copper-potassium ethyl xanthate-water at 25 °C, *Int. J. Miner. Process* **4** (1977) 345–361.

SUMMARY**ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF COLD WORKED COPPER IN ALKALINE SOLUTION WITH THE PRESENCE OF POTASSIUM ETHYLXANTHATE****Svetlana Lj. Ivanov, Mirjana M. Rajčić-Vujasinović, Jasmina Lj. Petrović, Vesna J. Grekulović, Srba A. Mladenović***University of Belgrade, Technical Faculty, Bor, Serbia*

(Scientific paper)

This paper presents the investigation results of the electrochemical behavior of copper in 1 M Na₂CO₃ solution in the presence of potassium ethyl xanthate (KEtX) with different concentrations. Tests were conducted on copper samples obtained without deformation and with deformation of 83, 91 and 99%. Samples were obtained by cold drawing of wire, which was previously obtained by dip-forming procedure. Corrosion behavior of cold deformed copper wire is characterized by its open circuit potential and behavior during anodic polarization. Experiments were carried out in aqueous solution 1 M Na₂CO₃ with added various amounts of KEtX between 0.008 and 0.15 g/l. It was experimentally proved that the degree of deformation between 83 and 99% does not have a large effect on the open circuit potential, as well as on the behavior of copper during anodic polarization in 1 M Na₂CO₃. Voltammograms show no significant differences between peak heights obtained for different electrodes. The first peak which occurs at potential of around -0.06 V vs. SCE corresponds to the formation of copper oxide Cu₂O. The second wide peak is at potential of around 0.15 V vs. SCE and corresponds to the formation of CuO. Addition of potassium ethyl xanthate in alkaline 1 M Na₂CO₃ solution changes the mechanism of the process in anodic part, which is reflected in the change of shape of voltammograms. In presence of KEtX in concentration between 0.008 and 0.15 g/l on voltammograms a sharp peak appears at potential of about -0.2 V vs. SCE and corresponds to the oxidation of xanthate. Current density, which determines the rate of the process which takes place at the electrode surface, yet in the presence of smallest amounts of KEtX (<0,08 g/l) is higher than in the absence of KEtX. It allows one to conclude that the processes of oxidation of copper accelerate in presence of potassium ethylxanthate.

Keywords: Copper • Degree of deformation • Sodium carbonate • Anodic polarization • Potassium ethylxanthate