

ELEKTROKEMIJSKE TEHNOLOGIJE ZA ČISTO OKOLJE - RAZVOJNE SMERI IN UPORABA

ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES FOR CLEAN ENVIRONMENT - TRENDS AND USES

Ciril Zevnik¹, Janez Nastran², Danijel Vončina², Marko Petkovšek²

¹ Leonardo d.o.o., Storžiška 4, 4000 Kranj, Slovenija

² Fakulteta za elektrotehniko, Univerza v Ljubljani, Tržaška 25, 1000 Ljubljana, Slovenija
ciril.zevnik@guest.arnes.si

Prejem rokopisa - received: 2001-11-22; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-01-18

V prispevku predstavljamo vlogo elektrokemičnih postopkov pri obdelavi procesnih odpadnih vod v industrijskih obratih. Ti omogočajo učinkovito zmanjševanje koncentracije težkih kovin pod zakonsko dovoljeno mejo. Zmanjšujejo količino odpadkov in porabo surovin, ker z njimi praviloma ne vnašamo novih spojin v proces. V največji meri omogočajo postopke recikliranja in s tem optimizacijo proizvodnje. Elektrokemični tehnološki postopki bodo v prihodnosti osnova tako imenovanih tehnologij "zero effluent" oziroma "čiste proizvodnje", kot jo zahtevajo najnovejše smernice EZ in ki se bodo v praksi uresničevale predvsem kot ekotehnološka optimizacija proizvodnje.

Na nekaterih izbranih primerih iz prakse smo osvetlili uporabo elektrokemičnih postopkov, predvsem pri obdelavi procesnih in/ali odpadnih vod s postopki elektrolize in elektrodialize. Reakcije oksidacije in redukcije potekajo v elektrokemičnih reaktorjih, navadno predeljenih z ionsko izmenljivimi membranami in uporabo vrteče se katode.

Primeri učinkovite uporabe elektrokemičnih postopkov so:

- odstranjevanje težkih kovin iz raztopine cinkovega sulfata
- obdelava odpadnih vod, ki vsebujejo kompleksante
- obdelava odpadnih vod iz proizvodnje tiskanih vezij
- vzdrževanje koncentracije niklja v galvanski kopeli
- redukcija kromatnih odpadnih vod iz postopkov kromatiranja

Ključne besede: elektrokemični postopki, čista proizvodnja, elektroliza, elektrodializa, odpadne vode, težke kovine, elektrolizna celica, kompleksanti, ionsko izmenljive membrane

The article presents the role of electrochemical methods at waste waters processing in industrial plants. They effectively reduce the concentration of heavy metals in waste waters under the limits prescribed by law. Additionally they diminish the quantity of solid wastes and the need for raw materials; consequently, new compounds are not added in the process line.

In future the electrochemical technologies will be the groundwork for "zero effluent" or "clean technology" which is demanded by EU rules. In fact these claims will be put into effect as ecological optimization of production.

The examples of effective use of electrochemical technology are as case studies presented as:

- removing of heavy metals from the solution of zinc sulphate
- the processing of waste waters with complexing agents
- the processing of waste waters from printed circuit boards production
- the sustaining of nickel concentration in nickel plating baths
- reduction of chromate waste water from chromatasing bath

Key words: electrochemical methods, zero effluent production, electrolysis, electrodialysis, waste waters, heavy metals, electrosis cell, complexants, ion exchange membranes

1 UVOD

Industrijske odpadne vode, ki vsebujejo težke kovine, kot so: svinec, kadmij, srebro, živo srebro, krom, nikelj, cink so staleni ekološki problem. Morebitno onesnaževanje podtalnice s težkimi kovinami in njihova akumulacija v muljih komunalnih čistilnih naprav pomeni nevarnost za okolje. Razlogi za to so:

- težke kovine se s časom ne razgradijo
- so toksične pri nizkih koncentracijah
- imajo tendenco, da se akumulirajo v živih organizmih.

Številne industrijske panoge prispevajo k onesnaževanju okolja s težkimi kovinami. Med njimi je treba

omeniti galvanotehnično industrijo, ki svoje postopke izvaja v vodnih raztopinah kovinskih soli. Kovine, ki jih ta industrija uporablja predvsem za površinsko zaščito, so v ionskem stanju in zato lahko zlahka onesnažujejo vodotoke, podtalnice ali pa ustvarjajo mulj v komunalnih čistilnih napravah. Vedno več je tudi primerov, da kovina ostaja v ionskem stanju tudi postopkuobarjanju. Vzrok za to so kompleksanti, ki so kot organske spojine v kopelih in opravljajo različno vlogo v postopkih priprave in obdelave.

Koncentracijo težkih kovin na izpustu ugotavljajo inšpekcijske službe; njihova vrednost je predpisana in morajo biti glede na vrsto kovine manjša od 0,1 do 2 mg/l.

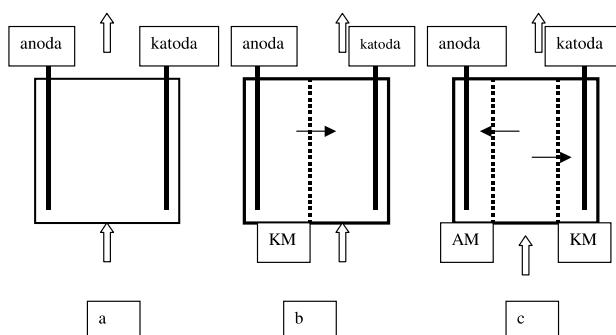
Te vrednosti mora zagotoviti sedanja tehnologija čiščenja odpadnih vod. V praksi podjetja in inšpekcijske službe pogosto ugotavljajo vrednosti koncentracij težkih kovin, ki presegajo navedene meje in so posledica različnih dogajanj v galvanskem obratu.

2 ELEKTROKEMIČNE METODE IN POSTOPKI

Vsi postopki elektrokemične obdelave procesnih odpadnih vod potekajo v elektrokemičnih reaktorjih med netopno anodo in različno izvedenimi katodami. Katodna površina je navadno zelo velika (porozna katoda) ali pa se giblje z veliko hitrostjo. V tem primeru so razvili¹ postopke z vrtečo se katodo, ki na svojem obodu dosega hitrosti 3 do 10 m/s. Takšno gibanje katode omogoča zmanjšanje Nernstove difuzijske plasti in enostaven prestop kationov kovine skozi električno dvojno plast na površino katode in njihovo redukcijo do atomov kovine pozicioniranih v njeni kristalni mreži. Prednost vrteče se katode je tudi razmeroma enostavno električno polje med anodo in katodo, seveda pri pravilni razporeditvi anod. To nam omogoča izvedbo elektrolize v potenciostatskih razmerah².

Elektrokemični postopki torej omogočajo redukcijo kovinskih kationov v niže valentno stanje npr. Cu(II) → Cu(0), ali pa oksidacijo v više valentno stanje npr. Cr(III) → Cr(VI). Uporabnih postopkov je veliko; nekaterе med njimi bomo predstavili tudi v tem prispevku.

Različne ionsko izmenljive membrane, ki so postavljene v elektrolizno celico, omogočajo selektivno separacijo ionov, ki potujejo pod vplivom zunanjega električnega polja na anodo oziroma katodo. **Slika 1a** predstavlja običajno elektrolizno celico. Predstavitev izvedbe na **sliki 1b** je npr. način kako preprečiti dostop kloridnega aniona na anodo in posledično razvijanje klorja. **Slika 1c** predstavlja elektrodializno celico, ki omogoča separacijo anionov in kationov. V kombinaciji z elektroliznim postopkom lahko učinkovito razbijemo



Slika 1: Razvrstitev elektrokemičnih reaktorjev: a) enostavna elektrolizna celica, b) membranska elektrolizna celica s kationsko membrano (KM), c) elektrodializna celica z anionsko (AM) in s kationsko (KM) membrano

Figure 1: Arrangement of electrochemical cells: a) simple undivided cell, b) divided cell with cation exchange membrane (KM), c) divided cell with anion exchange membrane (AM) and cation exchange membrane (KM)

npr. tetraaminske komplekse v izpiralnih vodah po postopkih jedkanja pri izdelavi tiskanih vezij.

3 PRIMERI UPORABE ELEKTROKEMIČNIH POSTOPKOV PRI OBDELAVI PROCESNIH ODPADNIH VOD

3.1 Težke kovine v raztopinah $ZnSO_4$

Problem težkih kovin v raztopini $ZnSO_4$ smo reševali s selektivno elektrokemično redukcijo kovinskih kationov do kovinskega stanja na katodi iz nerjavnega jekla v posebno oblikovanem elektrokemičnem reaktorju.

Raztopina cinkovega sulfata je elektrolit, v katerem so disociirani kationi Cu^{2+} , H^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} in nosilni Zn^{2+} . Med anionskimi skupinami je poleg sulfatnega aniona SO_4^{2-} še Cl^- , ki je lahko v nekaterih primerih nezaželen. Sestava elektrolita je podana v **tabeli 1**.

Potenciali redukcije kationov Cu^{2+} , H^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} in Zn^{2+} si v istem vrstnem redu sledijo: 0,34V, 0,00V, -0,23V, -0,35 V -0,40V in -0,76 V. Z elektrolizo pri kontroliranem potencialu lahko selektivno izločamo kovinske katione. Upoštevajoč nizko koncentracijo vseh kovinskih kationov bo teoretični potencial redukcije obeh kationov manjši še za dodatnih pribl. 100 mV (Nernstova enačba), vendar še vedno nad potencialom izločanja cinka.

Z vrtenjem katode dodatno dosežemo ugodne razmere za redukcijo kationov z zmanjševanjem Nernstove difuzijske plasti, seveda tudi ob istočasnom minimalnem izločanju cinka na katodno površino.

Potenciostatski usmernik uravnava potek elektrolize pri nastavljenem potencialu za posamezne kovine.

Katodni tok zavzame vrednosti, ki so odvisne od vrste kationov in od njihovih koncentracij. Z zmanjšanjem nosilcev naboja v elektrolitu (koncentracije kationov) se zmanjšuje tudi njegova vrednost.

Na površino katode se nanašajo vse problematične težke kovine. Tako se koncentracija kationov v elektrolitu $ZnSO_4$ zmanjšuje (**tabela 2**) s potekom elektrolize, s tem pa se zmanjšuje tudi pH. Kislost elektrolita moramo vzdrževati med vrednostima pH = 4 do 5.

Tabela 1: Značilna sestava onesnaženega elektrolita $ZnSO_4$
Table 1: Characteristic composition of polluted $ZnSO_4$ electrolyte

parameter	vrednost	enota
ρ	1330	g/l
pH	4,2	
Pb^{2+}	27	mg/l
Ni^{2+}	156	mg/l
Cd^{2+}	35	mg/l
Fe^{2+}	270	mg/l
Mn^{2+}	43	mg/l
Cu^{2+}	950	mg/l
Al^{3+}	43	mg/l
Cl^-	710	mg/l

Vodikov proton ($\text{pH} = 4$ do 5) ima največje teoretične možnosti za redukcijo od vseh treh obravnavanih kationov (izjema je Cu^{2+}), vendar visoka prenapetost izločanja vodika na cinku in nizka koncentracija H^+ omogoča izločanje, ki je primerljivo z drugimi kovinami.

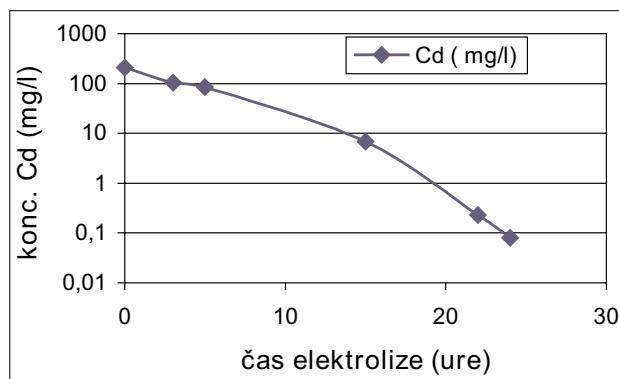
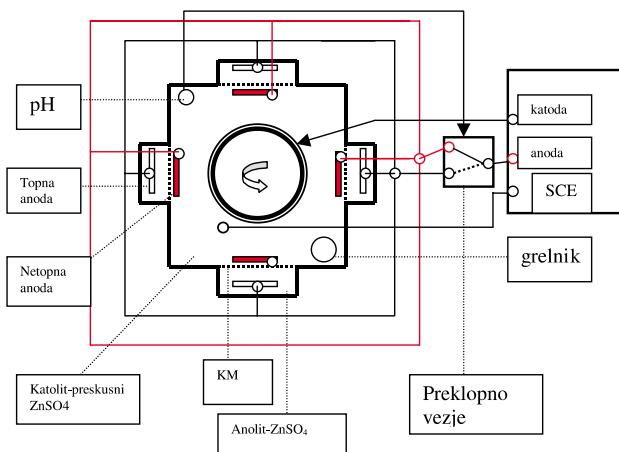
Tabela 2: Sestava elektrolita med elektrolizo**Table 2:** Electrolyte composition during run of electrolysis

čas t (ure)	oznake	Ni^{2+} (mg/l)	Cd^{2+} (mg/l)	Cu^{2+} (mg/l)	Pb^{2+} (mg/l)	Cl^- (mg/l)
0	ZnSO ₄ 1	138	30	910	20	600
2,5	ZnSO ₄ 2	149	32	43	21	498
5	ZnSO ₄ 3	143	1,3	2,7	3,2	285
014,5	ZnSO ₄ 4	143	9	5,5	2,1	498
24,5	ZnSO ₄ 5	118	0,19	<0,1	1,7	461

V raztopini cinkovega sulfata, ki je onečiščen s kovinami, kot so baker, kadmij in svinec, lahko uporabimo metodo selektivne elektrolize za odstranjevanje teh kovin. Nikelj je v primerjavi z naštetimi težkimi kovinami bolj problematičen in ga odstranjujemo v drugi fazi v posebnih razmerah. Glede na tehnologijo odstranjevanja delimo postopek v dve fazah:

- odstranjevanje bakra, kadmija in svinca pri nekontroliranem pH, vendar pri določenem redukcijskem potencialu. Ta je od -900 do -1100 mV. Elektrokemični reaktor mora zagotoviti gibanje katode in veliko katodno površino, uporabljam netopne anode. Posebno uspešno izločanje kadmija iz raztopine ZnSO₄ je prikazano na **sliki 2**, kjer smo kadmij selektivno izločili od koncentracije 209 mg/l do koncentracije 0,08 mg/l.
- odstranjevanja niklja (**slika 4**) pri povečanem potencialu od -1500 do -2000mV, pri manjši katodni površini in zelo kontrolirani kislosti nosilnega elektrolita. Zagotoviti je gibanje katode in regulacijo pH s kombinacijo topnih in netopnih anod (**slika 3**) ter povečati temperaturo na 60 °C.

Vse predstavljeni preskuse smo izvajali pri volumenu $V = 50 \text{ l}$ raztopine ZnSO₄.

**Slika 2:** Izločanje kadmija med elektrolizo s kontroliranim potencialom iz raztopine ZnSO₄**Figure 2:** Diminishing of cadmium from the solution of ZnSO₄ during the electrolysis at controlled potential**Slika 3:** Shematičen prikaz elektrokemičnega reaktorja z vrtečo se katodo, s kationsko membrano, topnimi in netopnimi anodami za elektrokemično regulacijo pH pri potenciostatski elektrolizi ZnSO₄**Figure 3:** Schematic review of electrochemical cell with cation exchange membrane (KM) dissolved and DSA anodes for electrochemical pH regulation during the electrolysis at constant potential

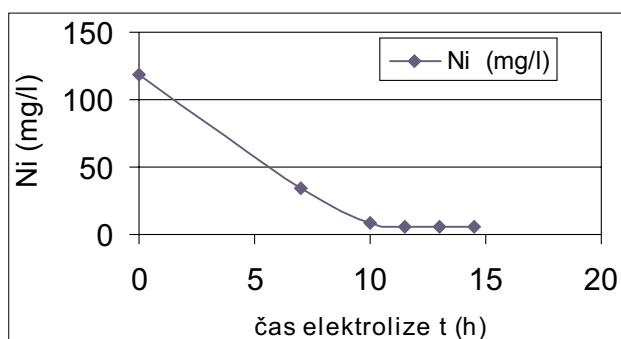
Zaželeno je, da so topne anode zaščitene s kationsko membrano; s tem preprečimo cementacijo kationov (posebno niklja) na anodni površini, obenem pa zaradi membrane tudi nekontrolirano ponovno prehajanje nečistoč v raztopino cinkovega sulfata.

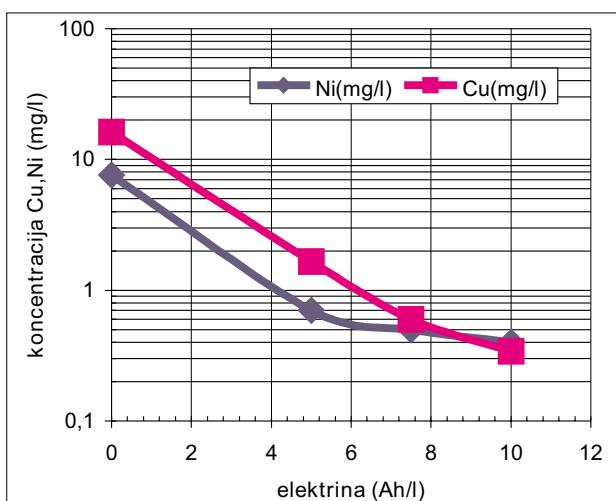
3.2 Kompleksanti v odpadnih vodah

Procesna odpadna voda iz proizvodnje dodatkov za galvanotehnično industrijo vsebuje nekatere kompleksante, ki povzročajo zaostalo koncentracijo bakra in niklja v vodi po nevtralizaciji, flokulaciji in obarjanju.

Na **sliki 5** so podani rezultati obarjanja in flokulacije odpadne vode, ki je vsebovala neznane kompleksante neposredno pred tem postopkom ($\text{Ah/l}=0$). Koncentracija bakra in niklja 16,2 oziroma 7,6 mg/l močno presega dovoljeno mejo 0,5 mg/l za obe kovini.

Anodno oksidacijo vode smo izvedli v celici po sliki 1b s kationsko membrano na anodi Pb/PbO₂ anodi v kislem okolju. Vzorce vode smo oborili po določeni količini pretečene elektrina in izmerili koncentracijo

**Slika 4:** Izločanje niklja pri elektrolizi s kontroliranim potencialom $E = -2000 \text{ mV/SCE}$ iz raztopine ZnSO₄**Figure 4:** Diminishing of nickel during the electrolysis of ZnSO₄ solution at controlled potential ($E = -2000 \text{ mV/SCE}$)

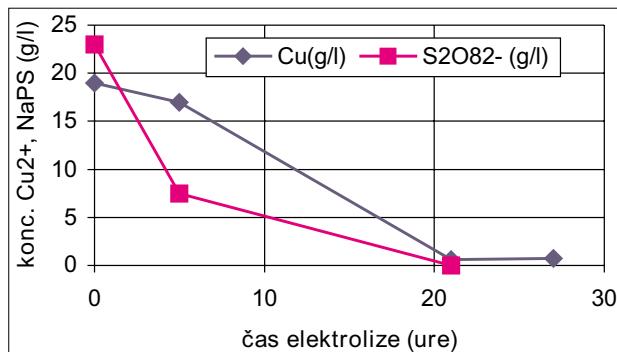


Slika 5: Anodna oksidacija procesne odpadne vode v reaktorju predeljenem s kationsko membrano na anodi Pb/PbO₂ ($V = 500$ l) - zaostala koncentracija niklja in bakra v odvisnosti od elektrina

Figure 5: Anodic oxidation of process waste waters in divided electrochemical cell with cation exchange membrane-rest concentration of nickel and copper in dependence of electricity

niklja oz. bakra. Rezultati so podani na **sliki 5**. Pri 10 Ah/l smo koncentracijo obeh težkih in okolju škodljivih kovin znižali pod vrednost 0,5 mg/l.

Z alternativnim kemičnim postopkom obdelave z Na₂S nam koncentracije obeh kovin ni uspelo znižati pod zakonsko določeno mejo 0,5 mg/l.



Slika 7: Redukcija oksidanta Na₂S₂O₈ (natrijev peroksodisulfat) in izločanje bakra iz odpadnih žveplenokislih jedkal

Figure 7: Reduction of Na₂S₂O₈ (sodium persulphate) and extraction of copper from waste acid Na₂S₂O₈ etchants

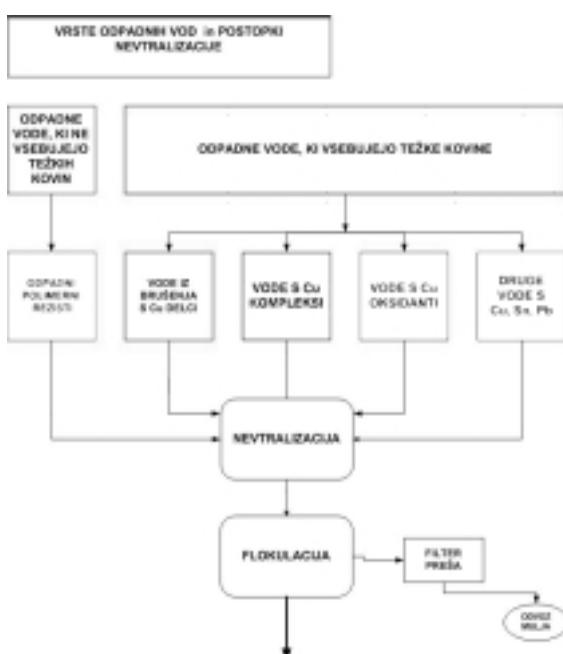
3.3 Obdelava procesnih odpadnih vod pri proizvodnji tiskanih vezij

Tiskana vezja so pomemben izdelek elektronske industrije, za izdelavo uporabljajo številne zahtevne procese in kemične spojine. Iz tega razloga je obdelava odpadnih vod iz proizvodnje teh izdelkov zahteven postopek. Na **sliki 6** je shematično prikazan način razstrupljana odpadnih procesnih vod. Osnovni princip je obstoj ločenih linij za obdelavo odpadnih vod, ki pretežno temeljijo na elektrokemičnih metodah.

Med postopki uspešne elektrokemične razgradnje odpadnih vod lahko omenimo naslednja:

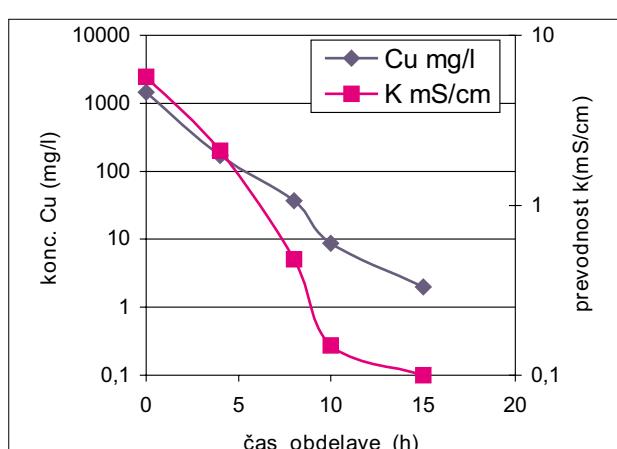
- elektrokemično redukcijo odpadnih koncentriranih žvepleno kislih jedkal (**slika 7**)
- razgradnja tetraaminskega kompleksa v izpiralnih vodah (**slika 8**)

Oba predstavljena primera obdelave procesnih odpadnih vod z elektrokemičnima postopkoma sta



Slika 6: Obdelava procesnih odpadnih vod pri proizvodnji tiskanih vezij z elektrokemičnimi postopki

Figure 6: Treatment of processing waste waters from the printed circuit board production with electrochemical methods



Slika 8: Zaostala koncentracija bakra v izpiralni vodi tetraaminskega kompleksa pri postopku elektrolize-elektrodialize in njena električna prevodnost med obdelave

Figure 8: The rest concentration of copper in rinsing water with tetraamin complex during processing with electrolysis-electrodialysis method and its electrical conductivity.

vzorčna primera učinkovite uporabe elektrokemične tehnologije. V prvem primeru (**slika 7**) reduciramo poleg Cu^{2+} na vrteči se katodi tudi oksidant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ do SO_4^{2-} . V drugem primeru (**slika 8**), kjer elektrodializo kombiniramo z elektrolizo, učinkovito razgradimo tetraaminski kompleksant v odpadni vodi.

3.4 Vzdrževanje koncentracije niklja v galvanski kopeli

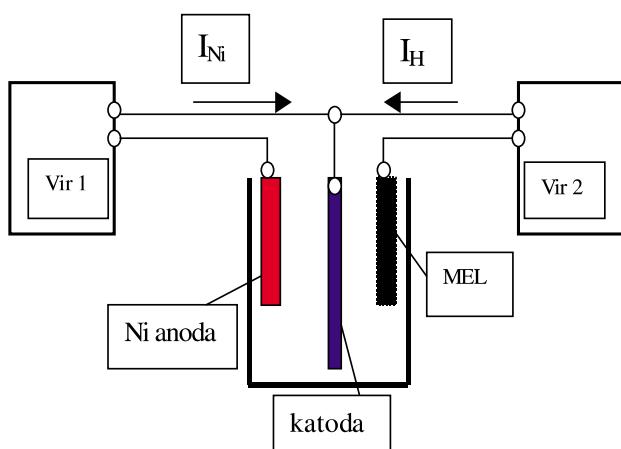
Problem naraščanja koncentracije niklja v svetlih Wattsovih kopelih je v nekaterih primerih zelo aktualen. Posledica tega elektrokemičnega procesa, posebno pri nikljanju na obešalih, je naraščanje koncentracije niklja preko zgornje meje, ko je treba galvansko kopel preprosto razredčiti z vodo in presežek elektrolita razstrupiti. Posledica je neposredna ekonomska škoda zaradi izgube surovin od niklja do organskih sestavin v kopeli, in posreden pritisk na okolje zaradi velike količine porabljenih surovin za nevtralizacijo in zaostale koncentracije niklja v iztočni vodi.

S tem problemom se srečujemo pri svetlih Wattsovih kopelih z nazivno sestavo 20 - 80 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 150 - 440 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Pri nikljanju v bobnih imamo znaten iznos elektrolita za nikljanje v posode za izpiranje, tako da se v tem primeru koncentracija niklja v kopeli lahko celo zmanjšuje.

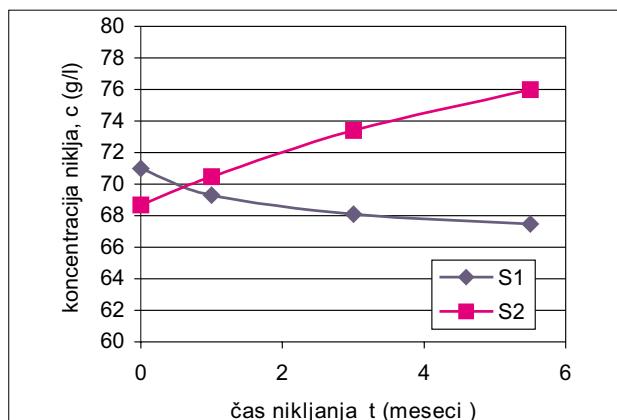
Uporabili smo elektrolizno celico po **sliki 1b** in jo namestili v galvansko kopel po **sliki 9**.

Uporabili smo dva ločena usmernika: Vir 1 napaja nikljanje s tokom I_{Ni} , Vir 2 pa membransko elektrodo s tokom I_H in nadomesti njegovo porabo za redukcijo H^+ , ki istočasno poteka na katodi. Vrednost tega toka predstavlja zmanšanje izkoristka nikljanja. Mehanizem procesa in rešitev problema je shematično prikazana na **sliki 11**.



Slika 9: Razporeditev membranske anode (MEL) v galvanski kopeli niklja

Figure 9: The arrangement of membrane anode (MEL) in nickel plating bath



Slika 10: Koncentracija niklja v Wattsovi galvanski kopeli S1, $V = 5500 \text{ l}$, z membransko anodo (MEL) in primerjava s kontrolno identično kopeljo S2 brez membranske anode med nikljanjem

Figure 10: Nickel build-up in plating bath S1, $V = 5500 \text{ l}$ with membrane anode (MEL) comparing with identical bath S2 without membrane anode during plating time

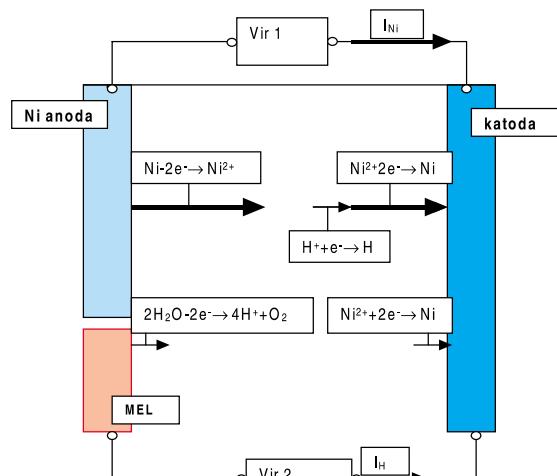
Na **sliki 10** je podana koncentracija niklja v galvanski kopeli S1 ($V = 5500 \text{ l}$) z vgrajeno membransko anodo MEL in kontrolna identična kopelj S2 brez membranske anode. Očitna razlika med vedenjem obeh kopeli glede koncentracije niklja je posledica delovanja membranske anode MEL.

Z delovanjem membranske elektrode preprečimo rast koncentracije niklja v galvanski kopeli.

Z njeno pomočjo vzdržujemo tudi konstantno kislost kopeli brez dodajanja žveplove (VI) kisline.

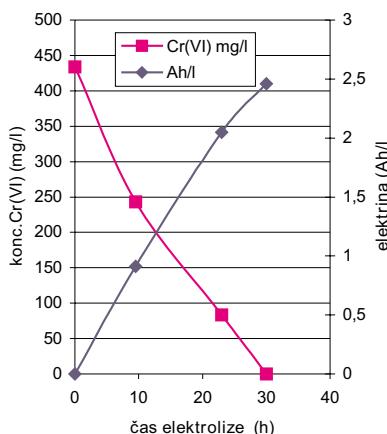
3.5 Redukcija kromatnih odpadnih vod iz postopkov kromatiranja

Uveljavljena sta dva postopka kemične redukcije Cr(VI) do Cr(III):



Slika 11: Mehanizem delovanja membranske anode (MEL)

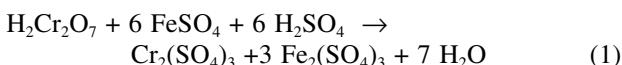
Figure 11: Mechanism of membrane anode (MEL) principle of working



Slika 12: Elektrokemična redukcija Cr(VI) v izpiralni vodi iz postopka kromatiranja ($V = 150 \text{ l}$)

Figure 12: Electrochemical reduction of Cr(VI) in rinsing water from chromatasing bath ($V = 150 \text{ l}$)

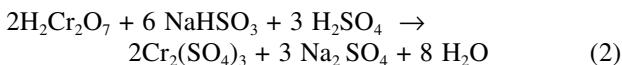
redukcija z FeSO_4 :



Fe(II) se oksidira do Fe(III), pri tem se Cr(VI) reducira do Cr(III). Že hiter pogled na zgornjo stehiometrično urejeno enačbo nam pove, da potrebujemo znatno količino železovega sulfata in žveplove kisline za redukcijo Cr(VI) do Cr(III).

Z uporabo te enačbe lahko določimo količina nosilnega aniona SO_4^{2-} , ki ga dodajamo v postopek in ki ostaja v vodi kot sulfatni ion.

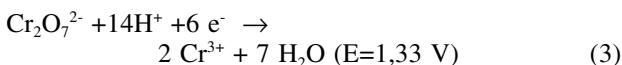
redukcija z natrijevim hidrogensulfitom:



Oba navedena postopka potekata v kislem mediju ($\text{pH} = 1,5-2$).

V drugi fazi razstrupljanja oborimo Cr(III) z bazo do netopnega hidroksida.

Alternativa obema postopkoma je **elektrokemičen postopek** kjer elektrone potrebne za redukcijo, dovajamo iz zunanjega elektronskega vira. Reakcija lahko poteka v kislem:



ali alkalnem mediju:



Opisani postopek redukcije Cr(VI) do Cr(III) z reducentom, kot je natrijev hidrogensulfit (lahko tudi

bisulfit), zahteva veliko količino kemikalij, še posebej pri pogostu uporabljenem predoziranju. Posledica je porast koncentracije sulfatnih ionov celo nad relativno visoko postavljenou zakonsko mejo.

Razvili smo elektrokemični postopek redukcije $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ brez dodajanja reducenta in ga preskusili na pilotski enoti ($V=150 \text{ l}$). Uporabili smo celico po **sliki 1b** s kationsko izmenljivo membrano. Na **sliki 11** so predstavljeni rezultati preskusa elektrokemične redukcije Cr(VI) → Cr(III). Z analitskimi metodami smo spremljali koncentracijo Cr(VI) in merili tudi porabo elektrine (**slika 11**).

4 SKLEPI

Elektrokemični postopki so brez dvoma okolju prijazni, ker opravljajo redukcijo ali oksidacijo brez dodajanja toksičnih spojin. Procesi oksidacije potekajo na reaktivni površini netopne anode. V vodnih raztopinah izkoristišamo oksidacijo vode, ki razpada v kisik in H^+/OH^- , glede na kislost medija.

Pri redukciji, ki seveda poteka na katodi, ne reduciramo samo kovinskih kationov do kovine in tako zmanjšujemo ogroženost okolja, ampak elektrokemično lahko reduciramo tudi kromate in močne oksidante, kot so persulfati ali peroksid. Popolnoma lahko razgradimo organske kompleksante kot so EDTA, amini in drugi do enostavnih razkrojnih produktov CO_2 , N_2 in O_2 brez dodajanja posebnih reagentov.

Z uporabo ionsko izmenljivih membran, kationskih in anionskih lahko uspešno vodimo postopek separacije ali koncentracije okolju nevarnih spojin. Pogoj je dovolj velika stopnja elektrolitske disociacije.

V primerjavi s klasičnimi postopki je elektrokemična obdelava sicer dražja, zahtevnejša za vzdrževanje, dolgoročno pa je velika priložnost za postopke recikliranja, regeneracije in čistih tehnologij.

5 LITERATURA

¹ D. R. Gabe, F. C. Walsh, J. Applied Electrochem., 13 (1983) 3

² Petkovšek, Marko, Vončina, Danijel, Nastran, Janez, Zevnik, Ciril, Odstranjevanje bakra iz odpadnih industrijskih vod z metodo potenciostatske elektrolize. V: Zajc, Baldomir (ur.). Zbornik desete Elektrotehničke in računalniške konference ERK 2001, IEEE Region 8, Slovenska sekcija IEEE, 2001, A, 475-478.

³ A. Moebius: Metallanstieg im Bad vermeiden, Metalloberfläche 48 (1994) 12

⁴ W. Roberts: Inert anode for chloride zinc plating; Metal Finishing (1997) June