

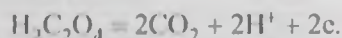
ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.135

*И. А. ВЕЛИКАНОВА, Н. П. ИВАНОВА, И. М. ЖАРСКИЙ***АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
НА ОКСИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ***Белорусский государственный технологический университет**(Поступила в редакцию 22.05.2007)*

В последние годы интерес к процессу окисления щавелевой кислоты связан с проблемами очистки промышленных сточных вод. Щавелевая кислота входит в состав электролитов никелирования, железнения, меднения, анодирования, различных полирующих и чистящих средств [1, 2]. Однако ее наличие в сточных водах существенно затрудняет их очистку вследствие образования прочных нейтральных комплексов с ионами тяжелых металлов, обладающих почти нулевой активностью в отношении осадительных, сорбционных и ионообменных процессов. Разрушение комплексов снимает эти ограничения. Поэтому на первоначальной стадии очистки промышленных стоков, содержащих щавелевую кислоту, необходимо проводить ее деструкцию.

Окисление щавелевой кислоты широко изучено на платине, золоте, палладии [3–6], однако практически не изучено на оксидно-металлических электродах. Окисление щавелевой кислоты на металлах платиновой группы часто рассматривается как сравнительно простой модельный электродаталитический процесс, отвечающий суммарной реакции:



При этом известно [7], что при смене материала электрода поляризация процесса окисления щавелевой кислоты существенно меняется, что связано с особенностями адсорбции моноаниона либо иных частиц, например интермедиатов, или же с изменением общей схемы реакции. К тому же в литературе отсутствуют количественные характеристики (выходы по току) процесса разложения щавелевой кислоты на оксидно-металлических электродах, что представляет интерес для промышленной реализации данного процесса.

Цель работы – исследование процесса окисления щавелевой кислоты на оксидно-металлических электродах: оксидных Ir/Ti, Ir-Ti/Ti (Ir:Ti = 40:60 мол.%), Ir-Co/Ti (Ir:Co = 10:90 мол.%), Ir-Ni/Ti (Ir: Ni = 10:90 мол.%), Ir-Mn/Ti (Ir: Mn = 10:90 мол.%), Ir-Co-Ti/Ti (Ir:Co:Ti = 10:50:40 мол.%), Ir-Ni-Ti/Ti (Ir:Ni:Ti = 10:50:40 мол. %), Ir-Mn-Ti/Ti (Ir: Mn: Ti = 10:50:40 мол.%) электродах.

В качестве электродной основы использовали пластины из титана ВТ 1–0. Подготовка поверхности титана заключалась в обезжиривании в стандартном щелочном растворе и травлении в смеси плавиковой и серной кислот в присутствии пероксида водорода. Формирование активного покрытия осуществляли путем терморазложения гексахлориридиевой кислоты и растворов солей никеля, кобальта, марганца, титана при температуре 450 °С. Необходимое содержание оксидов металлов в активном слое обеспечивали соответствующим выбором концентрации гексахлориридиевой кислоты, растворов нитратов кобальта, никеля, марганца, тетрахлорида титана и объемом наносимого раствора. Покрытие наносили в 8 слоев. Каждый нанесенный слой раствора высушивали в печи SNOL 7.2/1100 при температуре 120 °С в течение 5 мин. Затем проводили

его обжиг при температуре 350 °С в течение 5 мин. После нанесения последнего слоя покрытие подвергали заключительному обжигу при температуре 450 °С в течение 30 мин.

Потенциодинамические кривые снимали с помощью потенциостата марки ПИ-50-1-1, программатора ПР-8 и двухкоординатного регистрирующего прибора Н306. В качестве противоиэлектрода использовали платиновую проволоку, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Для определения выхода по току разложения щавелевой кислоты определяли ее концентрацию до и после электролиза методом перманганатометрии. Порядок реакции по щавелевой кислоте определяли по наклону зависимости $\lg i$ от $\lg c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ при постоянном потенциале анода. Исследования проводились при температуре 20 ± 2 °С.

Установлено, что окисление щавелевой кислоты на оксидных Ir/Ti и Ir-Ti/Ti электродах начинается при потенциале $E > 0,74$ В и протекает практически с одинаковыми скоростями (рис. 1, кривые 1, 2). При потенциале $E > 1,10$ В на этих электродах происходит снижение плотности тока, что, вероятно, [8] обусловлено адсорбцией кислорода, а при потенциалах $E > 1,40$ В начинается выделение кислорода. В области потенциалов 0,74–1,10 В зависимости плотности тока от потенциала, полученные в ходе электроокисления щавелевой кислоты, линеаризуются в полулогарифмических координатах. Значения коэффициента b уравнения Тафеля на оксидных Ir/Ti и Ir-Ti/Ti электродах равно 0,132 В и 0,135 В соответственно. Такие значения коэффициента b указывают предположительно на электрохимическую природу лимитирующей стадии реакции, что согласуется с литературными данными по окислению щавелевой кислоты на платине и палладии [4, 7]. При этом значения плотностей тока в исследуемом диапазоне потенциалов не зависят от гидродинамического режима, а рост концентрации щавелевой кислоты (0,05–0,5 моль/л) ускоряет ее окисление при потенциалах, отвечающих интервалу линейности полулогарифмических вольтамперограмм.

Для оксидных Ir-Co/Ti, Ir-Co-Ti/Ti, Ir-Ni-Ti/Ti, Ir-Mn-Ti/Ti электродов (рис. 1, кривые 3–6) наблюдается изменение характера поляризационных кривых. На этих электродах пик окисления щавелевой кислоты слабо выражен, но наблюдается продолжительный участок адсорбции кислорода. На поляризационных кривых оксидных Ir-Ni/Ti и Ir-Mn/Ti электродов (рис. 1, кривые 7, 8) пик окисления щавелевой кислоты отсутствует, при этом наблюдается снижение перенапряжения анодного процесса на 250–300 мВ по сравнению с остальными электродами. Различие характера поляризационных кривых можно объяснить тем, что на оксидных Ir-Co/Ti, Ir-Co-Ti/Ti, Ir-Ni-Ti/Ti, Ir-Mn-Ti/Ti электродах адсорбированный кислород способствует адсорбционному вытеснению промежуточных или конечных продуктов превращения щавелевой кислоты с электродной поверхности, увеличивая тем самым перенапряжение анодного процесса. На сильное торможение процесса электроокисления щавелевой кислоты прочно хемосорбированным кислородом указывали многие авторы [3, 5, 7].

В диапазоне потенциалов 0,80–1,60 В поляризационные кривые линеаризуются в полулогарифмических координатах (рис. 2). Значения коэффициента b уравнения Тафеля (табл. 1) на оксидных Ir-Co-Ti/Ti, Ir-Ni-Ti/Ti, Ir-Mn-Ti/Ti, Ir/Ti, Ir-Ti/Ti электродах равны 0,096–0,163 В, что может свидетельствовать об электрохимической природе лимитирующей стадии. Для оксидных Ir-Ni/Ti, Ir-Mn/Ti, Ir-Co/Ti электродов характерно

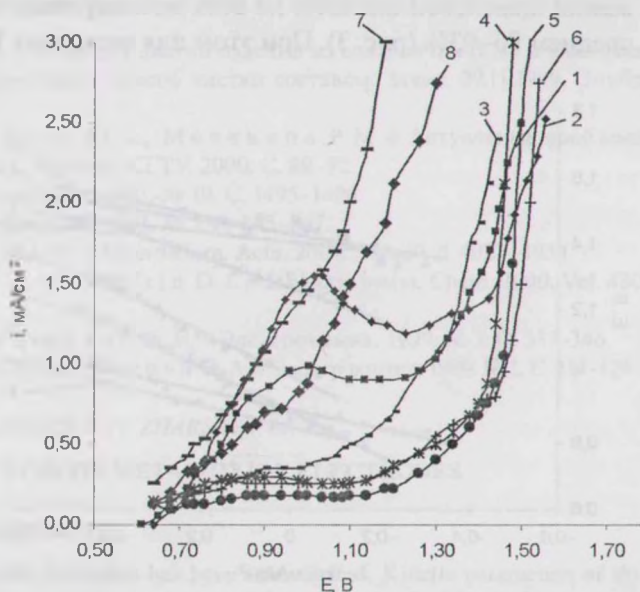


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые в 0,5 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оксидных электродов: 1 – Ir/Ti, 2 – Ir-Ti/Ti, 3 – Ir-Co/Ti, 4 – Ir-Co-Ti/Ti, 5 – Ir-Ni-Ti/Ti, 6 – Ir-Mn-Ti/Ti, 7 – Ir-Ni/Ti, 8 – Ir-Mn/Ti

увеличение тафелевского коэффициента b в 2–3 раза. Увеличение тафелевского коэффициента b можно объяснить изменением состояния поверхности электродов вследствие их окисления по мере роста анодного значения потенциала.

На оксидных Ir-Co-Ti/Ti, Ir-Ni-Ti/Ti, Ir-Mn-Ti/Ti, Ir-Ni/Ti, Ir-Mn/Ti, Ir-Co/Ti электродах увеличение концентрации щавелевой кислоты приводит к увеличению скорости ее электроокисления, что также подтверждается порядками реакции по щавелевой кислоте.

Порядок реакции по щавелевой кислоте при потенциале 0,95 В для интервала концентраций $H_2C_2O_4$ 0,05–0,5 моль/л (табл. 2) составляет 0,30–0,48 на оксидно-металлических электродах, что согласуется с величинами, приводимыми в литературе [8] для металлов платиновой группы (0,3–0,35 В). Положительный знак порядков реакции указывает на то, что при увеличении концентрации щавелевой кислоты происходит ускорение процесса ее электроокисления. Низкие значения порядков реакции авторы работы [8] интерпретируют как свидетельство участия в медленной стадии органического адсорбата на неоднородной электродной поверхности при достаточно высоких степенях заполнения поверхности. При $E = 1,45$ В величина порядка реакции увеличивается до значений 0,52–0,79, что свидетельствует об ускорении процесса электроокисления щавелевой кислоты при увеличении анодного потенциала.

Поскольку окисление щавелевой кислоты в области потенциалов 0,75–1,0 В характеризуется низкой скоростью (плотности тока составляют 10–14 А/м²), то выходы по току разложения щавелевой кислоты определяли при плотности тока равной 500 А/м². Значения выхода по току разложения щавелевой кислоты на всех исследуемых электродах достаточно высоки и составляют в среднем 86–93% (рис. 3). При этом для оксидных Ir-Ni/Ti, Ir-Mn/Ti, Ir-Co/Ti, Ir/Ti и Ir-Ti/Ti электродов характерна ниспадающая зависимость выхода по току от времени электролиза.

Для оксидных Ir-Co-Ti/Ti, Ir-Ni-Ti/Ti, Ir-Mn-Ti/Ti электродов нестабильность зависимости может быть связана с полупроводниковой особенностью оксидных электродов, так как в процессе электролиза происходит увеличение содержания кислорода в активном слое электрода, что приводит к изменению количества носителей заряда, а следовательно, и потенциала анода.

Зависимость выхода по току разложения щавелевой кислоты от исходной концентрации на всех электродах носит логарифмический характер. При увеличении исходной концентрации щавелевой кислоты от 0,05 до 0,125

Т а б л и ц а 1. Электрокинетические параметры электродов в 0,5 М $H_2C_2O_4$

Электрод	$a, В$	$b, В$
Оксидный Ir/Ti	0,722	0,095
Оксидный Ir-Ti/Ti	0,956	0,163
Оксидный Ir-Co/Ti	1,268	0,265
Оксидный Ir-Ni/Ti	0,895	0,461
Оксидный Ir-Mn/Ti	1,005	0,486
Оксидный Ir-Co-Ti/Ti	1,423	0,085
Оксидный Ir-Ni-Ti/Ti	1,443	0,152
Оксидный Ir-Mn-Ti/Ti	1,468	0,149

Т а б л и ц а 2. Кинетические порядки процесса окисления $H_2C_2O_4$

Электрод	E, В	
	0,95	1,45
Оксидный Ir/Ti	0,3	0,52
Оксидный Ir-Ti/Ti	0,36	0,53
Оксидный Ir-Co/Ti	0,41	0,62
Оксидный Ir-Ni/Ti	0,46	0,77
Оксидный Ir-Mn/Ti	0,47	0,77
Оксидный Ir-Co-Ti/Ti	0,43	0,72
Оксидный Ir-Ni-Ti/Ti	0,45	0,76
Оксидный Ir-Mn-Ti/Ti	0,48	0,79

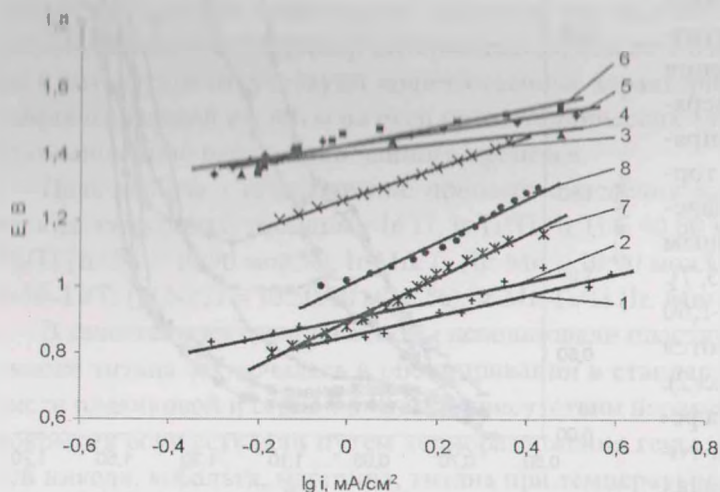


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые в 0,5 моль/л $H_2C_2O_4$ оксидных электродов в полулогарифмических координатах: 1 – Ir/Ti, 2 – Ir-Ti/Ti, 3 – Ir-Co/Ti, 4 – Ir-Co-Ti/Ti, 5 – Ir-Ni-Ti/Ti, 6 – Ir-Mn-Ti/Ti, 7 – Ir-Ni/Ti, 8 – Ir-Mn/Ti

моль/л выход по току увеличивается на 28–32%, при дальнейшем увеличении концентрации щавелевой кислоты от 0,125 до 0,5 моль/л выход по току изменяется на 8–10%. При изменении плотности тока от 200 до 1000 А/м² средние значения выхода по току разложения щавелевой кислоты остаются достаточно стабильными и изменяются на 3–4%.

Изменение объемной плотности тока существенно влияет на количественные показатели процесса разложения щавелевой кислоты. При увеличении объемной плотности тока от 1 до 6 А/л происходит уменьшение выхода по току на 14–17%, однако при этом увеличивается доля разложившейся щавелевой кислоты. При изменении объемной плотности тока от 1 до 6 А/л концентрация щавелевой кислоты за 1 ч электролиза уменьшается на 2,02 и 6,75 г/л соответственно.

Таким образом, кинетические закономерности по окислению щавелевой кислоты на оксидных Ir/Ti и Ir-Ti/Ti электродах сопоставимы с кинетическими закономерностями для платины и палладия. Для оксидных Ir-Co-Ti/Ti, Ir-Ni-Ti/Ti, Ir-Mn-Ti/Ti, Ir/Ti, Ir-Ti/Ti электродов значения тафелевского коэффициента *b* равны 0,096–0,163 В, что может свидетельствовать об электрохимической природе лимитирующей стадии. Для всех оксидно-металлических электродов порядок реакции по щавелевой кислоте положителен, что свидетельствует об ускорении анодного процесса с увеличением ее концентрации. Оксидно-металлические электроды характеризуются достаточно высокой селективностью к процессу окисления щавелевой кислоты, так как значения выхода по току разложения щавелевой кислоты на всех исследуемых электродах достаточно высоки и составляют в среднем 86–93%. На выход по току и степень разложения щавелевой кислоты существенное влияние оказывают исходная концентрация и объемная плотность тока.

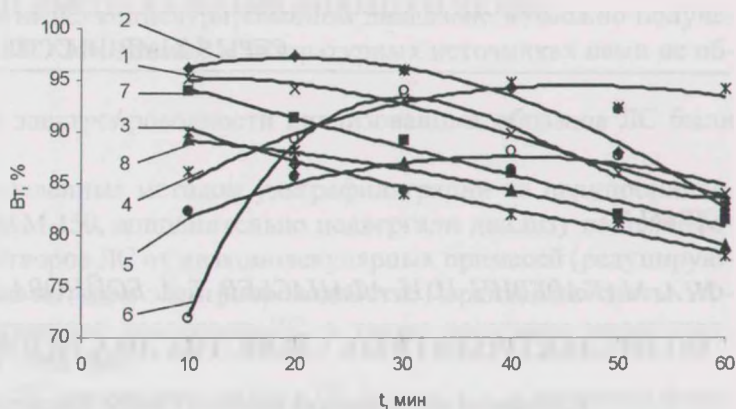


Рис. 3. Зависимость выхода по току разложения $H_2C_2O_4$ в 0,5 моль/л $H_2C_2O_4$ при $i = 500$ А/м² на оксидных электродах: 1 – Ir/Ti, 2 – Ir-Ti/Ti, 3 – Ir-Co/Ti, 4 – Ir-Co-Ti/Ti, 5 – Ir-Ni-Ti/Ti, 6 – Ir-Mn-Ti/Ti, 7 – Ir-Ni/Ti, 8 – Ir-Mn/Ti

Литература

1. Пат. 2177053. Россия. Фляте А. Д., Юрецкая Г. И. Состав для чистки изделий из сплавов цветных и благородных металлов, поверхности драгоценных камней и хрусталя и способ чистки составом. Заявл. 09.11.1999. Оpubл. 20.12.2001.
2. Шуханов Р. Ф., Лукомский Ю. Я., Жуков Ю. А., Москвина Р. М. // Актуальные проблемы электрохимической технологии: Сб. ст. молодых ученых. Саратов: СГТУ, 2000. С. 89–92.
3. Саргисян С. А., Васильев Ю. Б. // Электрохимия. 1981. № 10. С. 1495–1499.
4. Саргисян С. А., Васильев Ю. Б. // Электрохимия. 1981. № 7. С. 845–847.
5. Martinez-Huitle C. A., Ferro S., Battisti A. // Electrochim. Acta. 2004. Vol. 49. P. 4027–4034.
6. Pron'kin S. N., Petrii O. A., Tsirlina G. A., Schiffrin D. J. // J. Electroanal. Chem. 2000. Vol. 480. P. 112–119.
7. Морозова Н. Б., Щерблякина Г. Е., Введенский А. В. // Электрохимия. 1999. № 3. С. 337–346.
8. Смирнова Н. В., Цирлина Г. А., Пронькин С. Н., Петрий О. А. // Электрохимия. 1999. № 1. С. 119–124.

VELIKANOVA I. A., IVANOVA N. P., ZHARSKY I. M.

ANODIC OXIDATION OF OXALIC ACID ON METAL-OXIDE ELECTRODES

Summary

Process of oxalic acid anodic oxidation on metal-oxide electrodes has been investigated. Kinetic parameters of this process proving the electrochemical nature of the limiting reaction stage have been determined. Effect of electrolysis conditions on current yield and oxalic acid decomposition degree has been studied. It has been established that metal-oxide electrodes possess rather high selectivity to oxalic acid oxidation process. Current yields for oxalic acid decompositions on all investigated electrodes are generally in the range of 86–93%. Current concentration affects substantially oxalic acid decomposition degree.