

И. А. Великанова, Н. П. Иванова, В. Б. Дроздович,
И. М. Жарский (БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА АНОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИРИДИЕМ

Щавелевая кислота находит широкое применение в современной химической промышленности. Она входит в состав электролитов никелирования, железнения, меднения, анодирования, различных полирующих и чистящих средств [1, 2], жидких радиоактивных отходов. Однако щавелевая кислота существенно затрудняет процессы очистки промышленных стоков и обезвреживания жидких радиоактивных отходов вследствие образования прочных комплексов с ионами тяжелых металлов и радионуклидами. Поэтому на первоначальной стадии очистки промышленных стоков и обезвреживания жидких радиоактивных отходов необходимо проводить деструкцию щавелевой кислоты и оксалатов металлов.

Окисление щавелевой кислоты широко изучено на платине, золоте, палладии [3, 4], однако практически не изучено на иридии. В нашей работе исследован процесс окисления щавелевой кислоты (0,2 моль/л $H_2C_2O_4$) на иридиевой проволоке и оксидном иридиево-титановом электроде в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 . Оксидный иридиево-титановый электрод готовили путем термического разложения раствора H_2IrCl_6 на титановой основе по методике, приведенной в [5].

Установлено, что окисление щавелевой кислоты начинается при потенциале $E > 0,74$ В (все потенциалы указаны относительно стандартного водородного электрода) и протекает практически при одинаковых скоростях на иридиевой проволоке и на оксидном иридиево-титановом электроде. При потенциале $E > 1,1$ В происходит снижение плотности тока, что обусловлено адсорбцией кислорода, а при потенциалах $E > 1,4$ В начинается выделение кислорода. В области потенциалов 0,74–1,1 В зависимости тока от потенциала, полученные в ходе электроокисления щавелевой кислоты, линеаризуются в полулогарифмических координатах. Значения коэффициентов b уравнения Тафеля на иридиевой проволоке и на оксидном иридиево-титановом электроде равны 0,132 В и 0,135 В соответственно. Такие значения коэффициента b указывают на предположительно электрохимическую природу лимитирующей стадии реакции, что согласуется с литературными данными по окислению щавелевой кислоты на платине и палладии [3, 4]. Установлено, что значения плотностей тока в исследуемом диапазоне потенциалов не зависят от гидродинамического

режима, а рост концентрации щавелевой кислоты (0,02–0,2 моль/л) ускоряет ее окисление при потенциалах, отвечающих интервалу линейности полулогарифмических вольтамперограмм. Одинаковый характер циклических вольтамперограмм и близость коэффициентов b позволяют заключить, что кинетическая схема процесса анодного окисления щавелевой кислоты на иридиевой проволоке и оксидном иридиево-титановом электроде предположительно одна и та же.

Однако окисление щавелевой кислоты в области потенциалов 0,74–1,1 В характеризуется низкой скоростью (плотности тока составляют 10–14 А/м²), что неприемлемо в промышленных условиях. Поэтому выходы по току (Вт) разложения щавелевой кислоты определяли при плотностях тока равных 500 и 1000 А/м². Определили, что Вт при 500 и 1000 А/м² составляет в среднем 93 и 86% соответственно и снижаются приблизительно на 9% при уменьшении концентрации щавелевой кислоты с 0,2 до 0,02 моль/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2177053 Россия. Состав для чистки изделий из сплавов цветных и благородных металлов, поверхности драгоценных камней и хрусталя и способ чистки составом. / А. Д. Флятс, Г. И. Юрецакя. № 99124172/02; Заявл. 09.11.1999; Оpubл. 20.12.2001.
2. Пат. 6200947 США. Sumitomo Chemical Co, Takashima Masayuki, Sawara Kenichi. Metal-corrosion inhibitor and cleaning liquid. № 09/484217; Заявл. 18.01.2000; Оpubл. 13.03.2001.
3. Морозова Н. Б., Щеблыкина Г. Е., Введенский А. В. Анодное окисление щавелевой кислоты на золоте и палладии // Электрохимия. – 1999. – № 3. – С. 337–346.
4. Смирнова Н. В., Цирлина Г. А., Пронькин С. Н., Петрий О. А. Электроокисление щавелевой кислоты на платине в кислых растворах: комбинированный механизм // Электрохимия. – 1999. – № 1. – С. 119–124.
5. Великанова И. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М., Иванова Н. П. Синтез и исследование электрохимических свойств иридиево-титановых электродов // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорг. в-в. 2005. – С. 32–33.