

HNO₃ 介质中 H₂C₂O₄ 电解动力学 及电解氧化机理

乔继欣, 叶国安, 罗方祥, 何 辉

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要:以 Pt-Ti(镀铂钛)为阳极, Ti 为阴极, 对 HNO₃ 介质中的 H₂C₂O₄ 进行恒电流电解, 考察 HNO₃ 介质中 H₂C₂O₄ 电解动力学特性及其影响因素, 并初步探讨 HNO₃ 介质中 H₂C₂O₄ 的电解氧化机理。研究表明: 电流密度控制在 25~37 mA/cm²、HNO₃ 浓度为 2~3 mol/L、温度为 30~40 °C 时, 电解效果最佳; 微量金属离子(Fe³⁺、MnO₄⁻、Ag⁺)的存在对 H₂C₂O₄ 的电解起催化作用, 能较大提高电解速率; 电解氧化法破坏 H₂C₂O₄ 的效率高于 KMnO₄ 蒸煮法, 在工业中有潜在的应用前景。

关键词:动力学; H₂C₂O₄; 电解

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)12-1092-06

Kinetics and Mechanism of Electrolysis of Oxalic Acid in Nitric Acid Solution

QIAO Ji-xin, YE Guo-an, LUO Fang-xiang, HE Hui

(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The electrolytic destruction of oxalic acid (OA) in nitric acid solution was studied. Using platinized titanium (Pt-Ti) electrode as anode and titanium as cathode, the electrolysis of OA and the effect factors were experimentally investigated under the series of constant current density. Based on the results, the optimal operation parameters are established as follows: the current density of 25-37 mA/cm², nitric acid concentration of 2-3 mol/L and the temperature of 30-40 °C, meanwhile a small quantity of metallic ions, such as Fe³⁺, MnO₄⁻, Ag⁺, can catalyze the electrolysis of OA to increase the destruction efficiency. The results of comparative experiments show that the destruction of OA with the electrochemical oxidation method is more effective than that with KMnO₄ boiling oxidation method.

Key words: kinetics; oxalic acid; electrolysis

在乏燃料后处理 Purex 流程中, H₂C₂O₄ 被用作硝酸铀的沉淀剂^[1], 经草酸盐沉淀后的母

液中含有微量铀和过量的草酸。铀需返回流程进一步回收, 而母液中的 H₂C₂O₄ 因对铀有络

合作用而对萃取钪回收率有较大影响,应尽可能地将其去除。母液中加入 KMnO_4 破坏草酸是后处理厂中采用的传统方法,但此方法向流程中引入了 K、Mn 等盐分,不利于减少二次放射性废物量,致使废物处理处置费用增加。这样,电化学破坏 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的方法因具有不引入盐分的优点而成为选择。为给草酸钪沉淀母液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电解氧化破坏工艺设计提供基础数据,本工作研究 HNO_3 介质中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电动力学,考察影响 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解速率的主要因素,建立优化的电解控制条件。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PS-1 恒电位仪,福建三明无线电二厂生产;PE2000 型分光光度计,美国 Perkin Elemer 公司生产。草酸、硝酸、高锰酸钾等均为分析纯,北京化学试剂公司产品。

1.2 装置

容积为 400 mL 烧杯型带隔膜玻璃电解槽(图 1),隔膜材料为烧结陶瓷(孔径 $4\sim 5\ \mu\text{m}$,孔隙度 46%);容积为 1 000 mL 烧杯型无隔膜有机玻璃电解槽。阳极均采用 Pt-Ti 网,几何尺寸为 $\phi 65\ \text{mm}\times 40\ \text{mm}$,几何面积为 $80\ \text{cm}^2$,由中国科学院物质结构研究所二部提供;阴极采用螺旋状的钛丝。

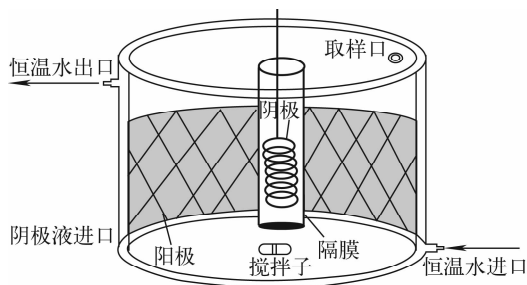


图 1 烧杯型隔膜电解槽示意图

Fig. 1 Beaker-type septal electrolytic cell

1.3 实验方法

实验前依次用蒸馏水、乙醇、丙酮对电极进行清洗和预处理。取一定体积待电解溶液装入电解池中,进行恒电流电解,定时取样分析 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度,考察影响 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解速率的主要因素。

1.4 分析方法

常量 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分析采用 KMnO_4 滴定法,微量 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分析采用比色法^[2]。 HNO_3 浓度分析采用常规酸碱滴定法。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对草酸电解速率的影响

常温下,在 1 000 mL 烧杯型无隔膜电解槽中,对 500 mL 0.05 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3.0 mol/L HNO_3 电解液恒电流电解,结果示于图 2。可看出,除电流密度为 $12\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (电流为 1 A) 时电解较慢外,电流密度为 $25\sim 62\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (电流为 $2\sim 5\ \text{A}$) 时,经 $5\sim 6\ \text{h}$ 电解, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 破坏率均在 98% 以上,即 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度可降到 $1\ \text{mmol}/\text{L}$ 以下。

电流密度是电解池中电荷转移速率的表征参数,正比于电解池中的总氧化还原反应(包括主反应和副反应)速率。研究表明,在 $12\sim 62\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 范围内,电流密度越大,草酸电解速率越高,说明电解过程中增大电流密度有利于主反应即草酸电解反应的进行。总电流中用于目标物质电解的百分率为电解效率,实验表明,随着电流密度增大,电流效率降低(表 1)。原因可能是较高电流密度下,虽然电荷传递速度加快,但由于受到扩散的控制,使得电解产物来不及在电极表面更新,电解反应物不能及时到达电极表面^[3],导致副反应增加,电流效率越低。综合考虑,实验最终选择草酸电解电流密度为 $25\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 。

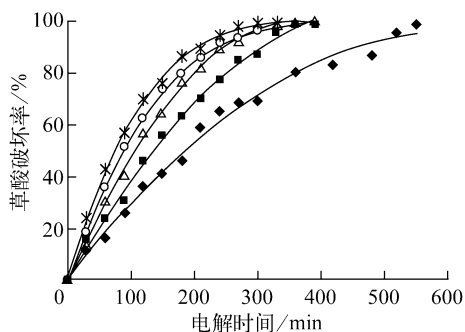


图 2 电解速率随电流密度的变化

Fig. 2 Dependence of electrolysis rate on current density for oxalic acid

电流密度, mA/cm^2 : \blacklozenge —12; \blacksquare —25;
 \triangle —37; \circ —49; *—62

表 1 草酸电解效率随电流密度 i 的变化

Table 1 Dependence of electrolysis efficiency on current density for oxalic acid

电流/A	$i/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	槽电压/V	电解时间/min	草酸破坏率/%	电流效率/%
1	12	3.1	550	98.2	19.9
2	25	3.6	360	98.1	13.8
3	37	3.8	360	99.1	10.2
4	49	4.1	360	98.5	8.8
5	62	4.4	360	98.7	8.2

2.2 酸性介质的影响

在 400 mL 烧杯型带隔膜电解槽中, 恒定其它条件(25 °C, 草酸浓度 0.05 mol/L), 改变 HNO_3 浓度, 对 200 mL 电解液进行 25 mA/cm² 恒电流电解, 硝酸浓度对电解速率的影响示于图 3。可见, HNO_3 浓度为 2~3 mol/L 时的电解效果最佳, 当 HNO_3 浓度低于 2.0 mol/L 或高于 4 mol/L 时, 均使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电解速率降低, 出现这一现象的原因有待于进一步研究。

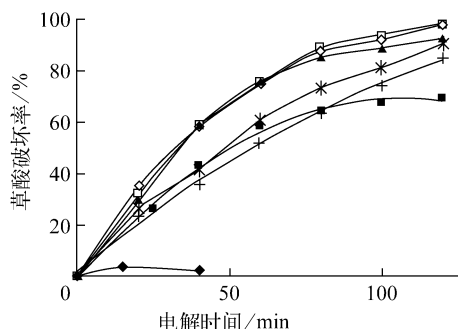


图 3 硝酸浓度对电解速率的影响

Fig. 3 Influence of nitric acid concentration on decomposition rate of oxalic acid

$c(\text{HNO}_3)$, mol/L: ◆—0.1; ■—1.5; ▲—2.0; □—2.5; ◇—3.0; *—4.0; +—5.0

2.3 温度对草酸电解速率的影响

在 400 mL 烧杯型带隔膜玻璃电解槽中, 控制不同温度, 对含 0.05 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 2.5 mol/L HNO_3 的 200 mL 电解液进行 25 mA/cm² 恒电流电解, 结果列于表 2。可见, 电解温度为 20~40 °C 时, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解速率随温度升高而增加, 温度超过 45 °C 后, 继续升高温度反而使电解速率降低。实验中观察到, 当电解液温度超过 80 °C 时, 有刺鼻的棕色气体生成, 经气相色谱分析, 该气体为 NO 和 NO₂ 的

表 2 草酸电解速率随温度的变化

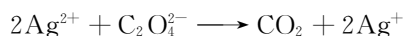
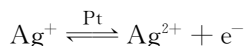
Table 2 Dependence of electrolysis rate on temperature for oxalic acid

电解温度/ °C	不同电解时间下草酸的破坏率/%		
	30 min	60 min	90 min
20	42.6	66.8	86.5
30	43.1	73.9	90.1
35	44.9	76.2	90.5
40	45.7	83.4	97.1
45	36.2	65.9	86.4
50	22.6	38.8	62.6
60	12.7	23.9	32.3

混合物。说明高温加剧了 HNO_3 在阴极的还原反应。

2.4 金属离子的存在对电解速率的影响

实验考察了不同金属离子 (Fe^{3+} 、 MnO_4^- 、 Ag^+) 对 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解速率的影响, 结果示于图 4。可见, 加入 Fe^{3+} 、 MnO_4^- 、 Ag^+ 离子后均使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解速率提高, 尤其是 Ag^+ 离子, 可使电解速率提高近 2 倍, 主要原因是生成的 Ag^{2+} 具有很高的氧化性能^[4]。 Ag^+ 对 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解催化的反应方程式^[5-6]表示如下:



2.5 电解动力学方程初步研究

恒电流电解时, 影响 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解速率的主要因素有 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度、 HNO_3 浓度等, 可由动力学方程式(1)表示为:

$$-dc(\text{OX})/dt = kc^n(\text{OX})c^m(\text{HNO}_3) \quad (1)$$

式中: k 为与温度有关的表观速率常数; $c(\text{OX})$ 为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度, mol/L; $c(\text{HNO}_3)$ 为 HNO_3 浓度, mol/L; n 、 m 分别为相关的表观反应级数,

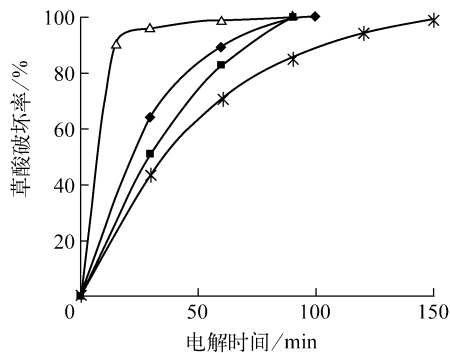


图4 金属离子对电解速率的影响
Fig. 4 Influence of added metal ions on decomposition rate of oxalic acid
电解液: 0.05 mol/L H₂C₂O₄ + 2.5 mol/L HNO₃, 200 mL; 金属离子浓度均为 10⁻⁴ mol/L
◆——三价铁离子; ■——高锰酸根离子; △——银离子; *——未添加金属离子

无因次。

在恒定电流密度 25 mA/cm²、HNO₃ 浓度 3 mol/L 条件下,以 ln(c₀/c) (c₀ 为 H₂C₂O₄ 初始浓度, c 为 H₂C₂O₄ 的适时浓度) 与电解时间 t 作图,得到一直线(图 5)。由此表明, H₂C₂O₄ 的电解过程为一级反应,所以, n=1。

当电流密度、H₂C₂O₄ 初始浓度等恒定时,式(1)可变换为:

$$\ln(c_0/c) = kc^m(\text{HNO}_3)t \quad (2)$$

在 HNO₃ 浓度影响实验的数据中,选择同一时刻(t=100 min)对应的 ln(ln(c₀/c)) 和 ln c(HNO₃) 作图,得到 1 条折线(图 6),折点对应的 c(HNO₃)=2.7 mol/L。根据折点两侧直线的斜率近似计算得到 m 值:当 c(HNO₃) 小于 2.7 mol/L 时, m ≈ 2; 当 c(HNO₃) 大于

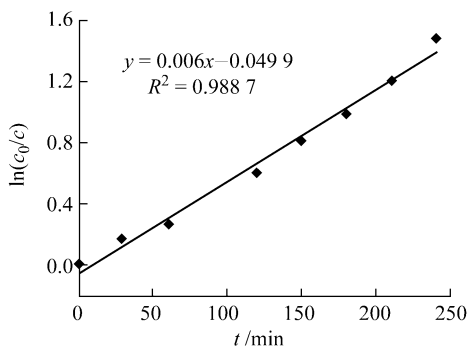


图5 ln(c₀/c) 与电解时间 t 的关系
Fig. 5 Relation of ln(c₀/c) with t

2.7 mol/L 时, m ≈ -1。

综上所述, c(HNO₃) > 2.7 mol/L 时, H₂C₂O₄ 恒电流电解的动力学方程为:

$$-dc(\text{OX})/dt = kc(\text{OX})c^{-1}(\text{HNO}_3) \quad (3)$$

式中: k 值与温度和电流密度有关。

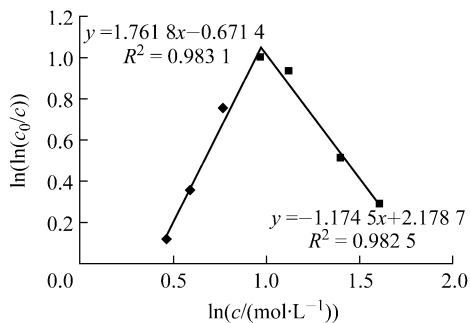


图6 ln(ln(c₀/c)) 与 ln c(HNO₃) 的关系
Fig. 6 Relation of ln(ln(c₀/c)) with ln c(HNO₃)

图 7 示出了 i=25 mA/cm²、c(HNO₃) = 3 mol/L 条件下表观速率常数 k 与温度 1/T 的关系。可见, 温度在 20~40 °C 范围内, k 随温度升高而增大; 温度在 45~60 °C 范围内, k 随温度升高而减小。

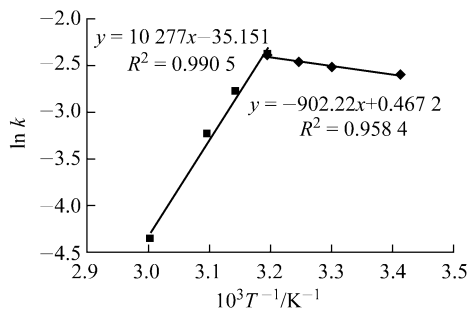


图7 ln k 与 1/T 的关系
Fig. 7 Relation of ln k with 1/T

2.6 与高锰酸钾蒸煮法的对比实验

为比较电解氧化法与传统的高锰酸钾蒸煮法破坏草酸的效果,进行了对比实验。取组成为 0.05 mol/L H₂C₂O₄ + 2.8 mol/L HNO₃ 的料液 500 mL, 加入 0.4057 g KMnO₄, 升温至 95 °C 蒸煮 10 h, 同时取该料液 500 mL 于 1 000 mL 无隔膜电解槽中, 恒电流 2 A 电解, 结果示于图 8。可见, 采用 KMnO₄ 蒸煮法破坏 H₂C₂O₄, 开始由于 KMnO₄ 与 H₂C₂O₄ 发生氧

化还原反应, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 破坏率很快达到 20%, 但在此后的 4 h 内, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度几乎不变, 反应经约 5 h 后, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度开始降低, 直到 10 h 后, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 破坏率达 98% 左右; 电解氧化法破坏 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时, 从接通电流开始, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度不断降低, 约经 5 h 电解氧化, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 破坏率可达 98%, 比 KMnO_4 蒸煮法的破坏时间缩短了一半。由此表明, 电解氧化法破坏 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 效率高于 KMnO_4 蒸煮法。因此, 采用电解氧化法破坏草酸钪沉淀母液中的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在工业中有潜在的应用前景。

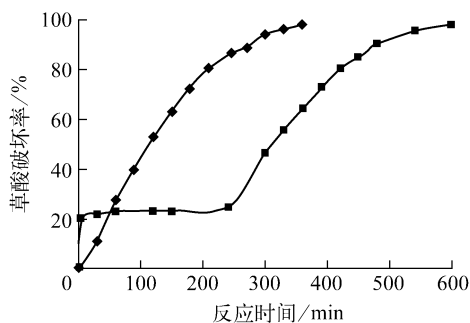


图 8 恒电流电解和高锰酸钾蒸煮法的草酸破坏率

Fig. 8 Decomposition percent of oxalic acid from electrolytic method and potassium permanganate boiling method

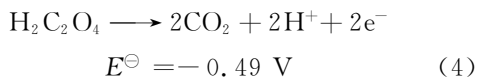
◆——恒电流电解; ■——高锰酸钾蒸煮

2.7 草酸电解反应机理的探讨

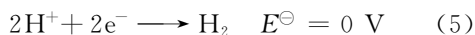
1) 电解破坏草酸过程中的电极反应

以恒定电流密度 25 mA/cm^2 (电流 2.0 A) 对 200 mL 0.05 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3.0 mol/L HNO_3 电解液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行电解时, 槽电压达到 3.2~3.6 V, 阳极电位约 2.1 V(SCE), 阴极电位约 -1.3 V(SCE)。

阳极主反应为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的氧化:



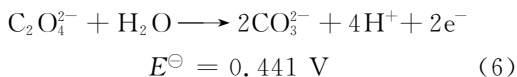
阴极主反应为析氢反应:



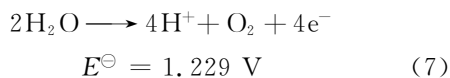
结合电解产物分析结果, 得出电解过程中的副反应主要为水的氧化、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的还原及相关次级反应、 HNO_3 及其产物的氧化还原等。

(1) 阳极副反应

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的氧化:

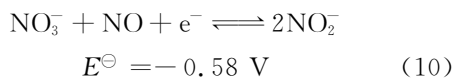
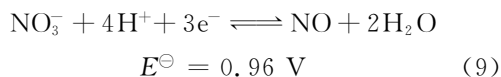
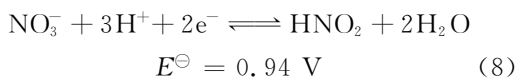


水的氧化:



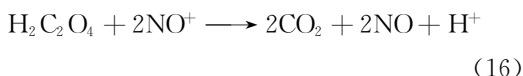
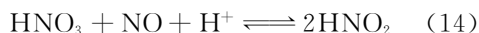
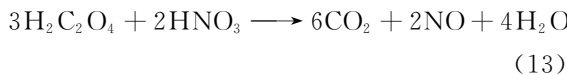
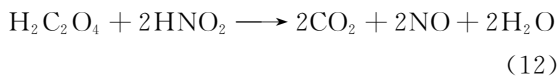
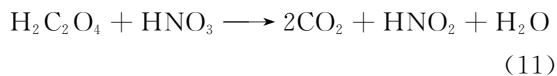
(2) 阴极副反应

HNO_3 的还原:



2) 溶液中可能的化学反应

溶液中的化学反应如下:

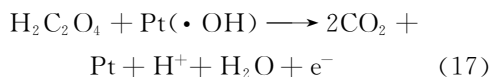


3) 硝酸介质电解 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 破坏的几种途径

(1) 高价态 Pt 氧化物氧化

因 Pt 具有极高的电催化活性, 在氧析出反应电位区, 可使水分解, 并在 Pt 表面形成高价态氧化物, 因此, 在 Pt 阳极上存在两种状态的活性氧, 即吸附的氢氧自由基 $\text{Pt}(\cdot\text{OH})$ 和晶格中高价态氧化物 PtO_{ads} 或 PtO_2 的氧^[4, 7-8]。

两种状态的活性氧按以下反应将溶液中的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 氧化:



(2) 自由基氧化

已有报道指出, 电化学作用下产生的短寿命中间物^[4, 7-9]包括 e_s^- (溶剂化电子)、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 O_2^- 等自由基。其中, 氧化能力强的自由基 ($\text{HO}\cdot$ 氧化电极电位达到 2.8 V) 使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 得以氧化降解。此外, 近年来也有报道

指出, O_2 在阴极可发生还原, 转化为 H_2O_2 , 进而生成 $\text{HO}\cdot$, 也可氧化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。由自由基生成反应式(18)可看出, 酸性越强, 发生的几率会越小, 这可能是较高 HNO_3 浓度下使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解速率降低的原因之一。



4) HNO_3 异相催化分解

酸性介质影响 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 破坏的实验结果表明, 加入 HNO_3 可提高 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解速率, 说明 HNO_3 在电极表面发生了一系列复杂的氧化还原反应, HNO_3 及其电解产物与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 发生次级氧化还原反应, 加速了 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的破坏。一定浓度的 HNO_3 在催化剂表面会发生异相催化分解, 产物 HNO_2 对 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电解起促进作用^[10]。

虽然 HNO_3 的氧化作用速度较慢, 但反应是自催化的, 由 NO 和 HNO_3 反应形成的 HNO_2 增加了 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的氧化速度。反应式如式(11~16)所示。

3 结论

1) 推荐电解控制条件为阳极采用镀铂钛, 阴极采用钛, 电流密度 $25\sim 37 \text{ mA/cm}^2$, HNO_3 浓度 $2\sim 3 \text{ mol/L}$, 温度 $30\sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) 给出了电动力学方程, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的表现反应级数为 1; $c(\text{HNO}_3)$ 低于 2.7 mol/L 时, HNO_3 的表现反应级数为 2, $c(\text{HNO}_3)$ 高于 2.7 mol/L 时, HNO_3 的表现反应级数为 -1。

3) 微量金属离子 (Fe^{3+} 、 MnO_4^- 、 Ag^+) 的加入对 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电解起催化作用, 能够较大程度提高电解速率。

4) 推测了 HNO_3 介质中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电解氧化破坏的可能机理为高价 Pt 催化、自由基氧化以及硝酸异相催化。

5) 电解法破坏 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 效率优于 KMnO_4 蒸煮法, 在工业中有潜在的应用前景。

参考文献:

[1] 姜圣阶, 任风仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京: 原子能出版社, 1995: 201-210.
 [2] 李天瑞, 杨松青, 徐正祥. 草酸根的分光光度法的测定[J]. 冶矿工程, 1994, 14(2): 59-61.
 LI Tianrui, YANG Songqing, XU Zhengxiang.

The spectrophotometric determination of oxalate [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1994, 14(2): 59-61(in Chinese).

[3] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1976: 2.
 [4] 黄艳娥, 琚行松, 刘会媛. 电化学催化降解水中有机污染物技术[J]. 化工生产与技术, 2002, 9(2): 14-18.
 HUANG Yan'e, JU Xingsong, LIU Huiyuan. Technologies of electrochemically and catalytically degradation of organic pollutants in water[J]. Chemical Production and Technology, 2002, 9(2): 14-18(in Chinese).
 [5] MICHAEL K M, TALNIKAR S G. Electrolytic destruction of oxalate ions in plutonium oxalate supernatant, BARC-1996/E/017[R]. India: BARC, 1996.
 [6] WHEELWRIGHT E J, RYANJ L. The use of catalyzed electrolytic plutonium oxide dissolution (CE-POD) for waste treatment, PNL-SA-21775 [R]. Richland: Pacific Northwest Laboratory, 1993.
 [7] 刘福兴, 李义久. 电化学催化氧化降解有机物的机理及研究进展[J]. 四川环境, 2005, 24(1): 56-60.
 LIU Fuxing, LI Yijiu. Mechanism and development of electrochemical catalytic oxidation in degradation of organic pollutants[J]. Sichuan Environment, 2005, 24(1): 56-60(in Chinese).
 [8] 陈卫国, 朱锡海. 电催化产生 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 机理及在有机物降解中的应用[J]. 水处理技术, 1997, 23(6): 354-357.
 CHEN Weigu, ZHU Xihai. Mechanism of producing H_2O_2 and $\cdot\text{OH}$ by ECS and its application to organism degradation[J]. Technol Water Treat, 1997, 23(6): 354-357(in Chinese).
 [9] 冯玉杰, 崔玉虹, 孙丽欣, 等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(4): 450-455.
 FENG Yujie, CUI Yuhong, SUN Lixin, et al. Development of electro-chemical technology and high efficiency catalytic electrode for wastewater treatment [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(4): 450-455(in Chinese).
 [10] GLATZ P, BOKELUND H. Analysis of the off-gas from dissolution of nuclear oxide and carbide fuels in nitric acid [J]. Radiochemical Acta, 1990, 51: 17-22.