

УДК 541.135+547.0

Влияние материала электрода и условий электролиза на электрохимическое окисление тиоцианатов

Т.А. Кенова^{а,б*},

И.С. Васильева^а, В.Л. Корниенко^а

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42*

^б *Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр.Свободный, 79¹*

Received 2.12.2011, received in revised form 9.12.2011, accepted 16.12.2011

Исследовано электрохимическое окисление тиоцианатов на PbO₂- и Pt-электродах в области высоких анодных потенциалов. Показано, что эффективность окисления тиоцианат-иона зависит от условий электролиза (рН раствора, концентрации субстрата) и материала электрода. Предполагается участие активных форм кислорода в процессе электроокисления SCN⁻, наряду с его прямым окислением на аноде.

Ключевые слова: PbO₂-электрод, Pt-электрод, электрохимическое окисление, тиоцианат-ион, цианид-ион, активные формы кислорода.

Введение

В последние годы к электрохимическим окислительным процессам, связанным с деструкцией различных органических и неорганических примесей в сточных водах, проявляется достаточно большой интерес ввиду их высокой эффективности, простоты автоматизации и экологической безопасности. Для увеличения эффективности окисления примесей были исследованы различные типы электродов, включая графит, Pt, активированный уголь, PbO₂, SnO₂, алмазные электроды.

Известно, что характеристики электрохимического процесса в значительной степени зависят от материала электрода. Эти электродные материалы обычно делят на два типа: активные электроды, такие как Pt, и неактивные, такие как PbO₂ и SnO₂.

Согласно существующему механизму вода разряжается (при потенциалах выше 1,23 В отн. НВЭ) на активных центрах анода с образованием HO•- радикалов[1]:

* Corresponding author E-mail address: kta@icct.ru

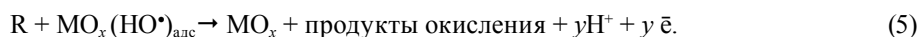
¹ © Siberian Federal University. All rights reserved



На активных электродах активные центры (М) могут в результате реакции с хемосорбированными гидроксил-радикалами превращаться в поверхностные оксиды (MO_x), которые могут реагировать с другими соединениями, тем самым восстанавливаясь до исходного состояния:



На неактивных электродах активные центры не реагируют химически с гидроксильными радикалами (физическая адсорбция), таким образом, химическое состояние электрода остается неизменным:



Кроме гидроксил-радикалов на электродной поверхности возможно образование и других кислородсодержащих частиц, таких как озон, атомарный кислород, пероксосоединения (HOO^\bullet или H_2O_2). Wabner и Grambow [2] нашли, что на PbO_2 продуктами окисления воды являются O_2 , O_3 , HO^\bullet -радикалы и атомарный кислород, тогда как на платине обнаружены только следы гидроксил-радикалов и озона, а основные интермедиаты – перекисные соединения и атомарный кислород.

Электрохимическому окислению CN-содержащих соединений посвящено достаточно много работ [3-6]. В основном они затрагивают проблему удаления свободного цианид-иона и комплексных цианидов из растворов в области $\text{pH} \geq 10$. Значительно меньше работ по электроокислению SCN^- -аниона, и, как правило, они выполнены на платиновом электроде в кислой среде и области потенциалов, незначительно отличающихся от равновесного.

Gauguin [7] изучал окисление тиоцианат-иона в области низких плотностей тока и нашел, что SCN^- окисляется с образованием на первой стадии тиоцианогена (SCN), который быстро гидролизует с образованием SO_4^{2-} и CN^- . Holtzen и Allen [8] установили, что продуктами окисления тиоцианатов являются сульфат- и цианид-ионы, а также незначительное количество полимерного материала с молекулярной формулой $\text{C}_6\text{N}_4\text{S}_4$. Loučka и Janoš [9] предположили, что окисление тиоцианата происходит через адсорбцию тиоцианат-иона на поверхности платинового электрода в соответствии с реакцией



Цель данной работы – исследование процесса электрохимического окисления тиоцианат-иона на электродах из Pt и PbO_2 при различной концентрации субстрата и pH среды в области потенциалов образования активных форм кислорода.

Экспериментальная часть

Исследования выполняли на растворах с концентрацией 0,01 и 0,05 моль/л SCN^- в 0,5 М H_2SO_4 (pH=2), 0,05 моль/л SCN^- в 0,5 М NaOH (pH=14), 0,05 моль/л SCN^- в фосфатном буфере

+ 0,5M Na₂SO₄ (pH=7). Эксперименты проводили в электрохимической ячейке без разделения катодного и анодного пространств на электроде из диоксида свинца, осажденного на графите (C/PbO₂) и Pt-электроде. Площадь анода составляла 1,8 см², объем электролита – 45 мл, вспомогательным электродом служил графитовый стержень. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ), соединенный солевым мостиком с капилляром Лuggина.

Активный слой оксидно-свинцового электрода готовили по известной методике, как описано ранее [10].

Электроокисление SCN⁻ проводили в потенциостатических условиях. Потенциал электрода поддерживали при помощи потенциостата П-5848 в области значений от 1,6 до 3,5 В (отн. ХСЭ). Электролиз вели в течение 1 ч с последующим анализом продуктов реакции. Количество пропущенного электричества определяли по привесу катода медного кулонометра, плотность тока электролиза рассчитывали на единицу видимой поверхности электрода.

Исходную и остаточную концентрацию тиоцианат-иона в растворах устанавливали перманганатометрическим методом с железоаммонийными квасцами. Содержание цианид-иона в электролите и поглотительном сосуде определяли аргентометрически с использованием (4-диметил-аминобензилиден)-роданина в качестве индикатора [11].

Результаты и обсуждение

Электрохимическое окисление тиоцианата начинается при потенциалах положительнее 0,7 – 0,8 В относительно стандартного водородного электрода. В области высоких положительных значений потенциала основным конкурирующим процессом является разряд молекул воды с образованием кислорода, либо, при использовании определенных анодных материалов, промежуточных кислородсодержащих частиц.

На рисунке 1 представлена зависимость токовой эффективности (выхода по току) процесса окисления тиоцианата от величины потенциала на платиновом и оксидносвинцовом электродах при концентрации SCN⁻ 0,01 и 0,05 моль/л в растворе 0,5M H₂SO₄.

Из рисунка 1 видно, что при окислении 0,05 М раствора SCN⁻ на C/PbO₂ аноде высокий выход по току (80-99 %) сохраняется в области потенциалов 1,4 – 2,0 В. Дальнейшее увеличение потенциала приводит к резкому снижению выхода по току. Подобная зависимость получена и для платинового электрода, однако высокий выход по току наблюдается в области более положительных значений потенциала (2,0 – 2,9 В). Уменьшение концентрации тиоцианата приводит к значительному снижению выхода по току как для платинового, так и для оксидносвинцового электрода, что свидетельствует о протекании параллельного процесса выделения кислорода. Различие в значениях потенциалов для C/PbO₂-и Pt-электродов, при которых процесс окисления SCN⁻ протекает с высоким выходом по току, вероятнее всего, связано с различным характером взаимодействия тиоцианат-иона с поверхностью электродов.

Анализ поляризационных кривых, полученных в растворе 0,5M H₂SO₄ и при добавлении 0,05 моль/л SCN⁻ (рис. 2), показывает, что в присутствии тиоцианата увеличивается перенапряжение выделения кислорода, особенно для Pt-электрода. В растворе серной кислоты процесс выделения кислорода начинается при потенциалах 1,7 – 1,8 В для обоих типов электродов (кр. 1, 2). При электролизе на C/PbO₂-электроде ярко выраженный пик тока окисления SCN⁻ на-

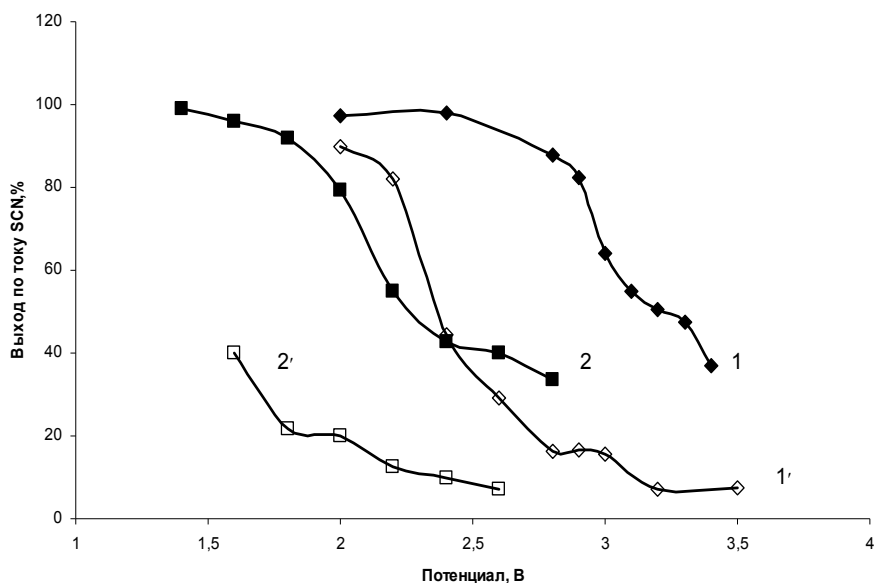


Рис. 1. Зависимость выхода по току тиоцианата от потенциала электрода: 1,1' – платиновый электрод; 2,2' – оксидносвинцовый электрод; 1,2 – концентрация SCN^- – 0,05 мол/л; 1',2' – концентрация SCN^- – 0,01 мол/л

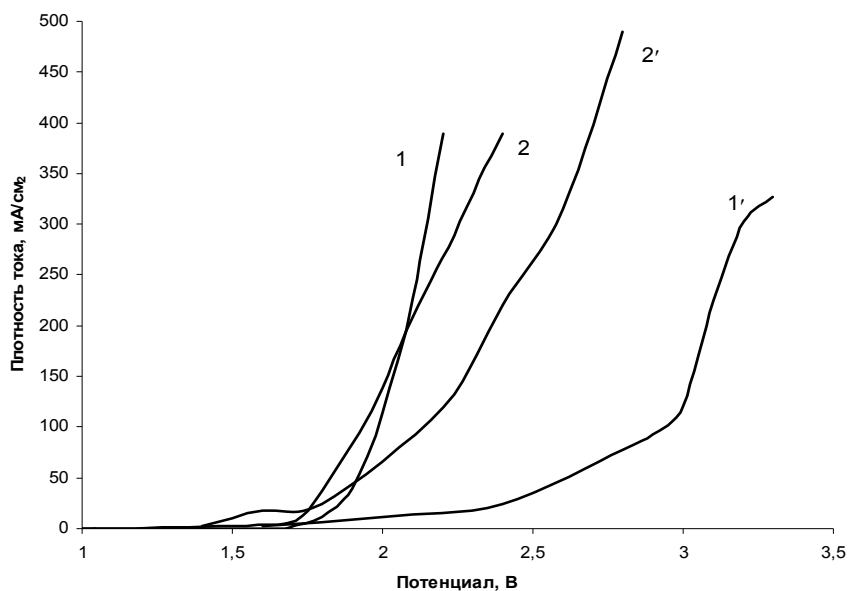


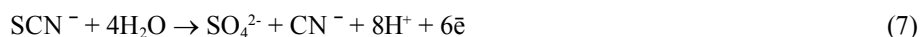
Рис. 2. Зависимость плотности тока от потенциала электрода: 1,1' – платиновый электрод; 2,2' – оксидносвинцовый электрод; 1,2 – 0,5 М раствор H_2SO_4 ; 1',2' – раствор $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05$ мол/л SCN^-

блюдается при потенциале 1,6 В, на платине можно выделить два пика в области потенциалов: 2,0 – 2,2 и 2,8 – 2,9 В.

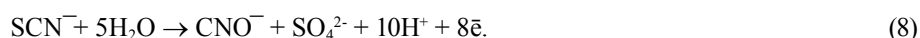
Согласно [12] электроокисление тиоцианата на платине в кислой среде сопровождается его адсорбцией на поверхности электрода. При этом первый пик соответствует окислению слабо адсорбированного SCN^- -аниона с образованием в качестве промежуточного продукта SCN^\bullet -радикала. Второй пик относят к окислению SCN^\bullet и сильно адсорбированного SCN^- до SO_4^{2-} и CN^- или CNO^- . На C/PbO_2 -электроде окисление тиоцианат-иона, вероятно, сопровождается образованием сильно адсорбированного радикала, а появление площадки предельного тока может свидетельствовать о наличии пассивации поверхности продуктами окисления.

Однако, поскольку в данной работе электроокисления SCN^- проводили в области высоких анодных потенциалов, возможны и другие пути протекания процесса, например взаимодействие адсорбированного субстрата и продуктов реакции с активными кислородсодержащими частицами, такими как OH^\bullet -радикалы.

Электроокисление тиоцианата протекает согласно реакции



и (или)



Дальнейшее окисление цианид-иона, образующегося по реакции (7), ведет к образованию CNO^- . В кислой среде цианид-ион протонируется с образованием летучего электрохимически неактивного HCN . Это явление используется для регенерации цианида электроокислением кислых тиоцианатных растворов, при этом выход продукта составляет от 70 до 99 % в зависимости от условий электролиза [13].

В таблице 1 представлены расчетные данные выхода по веществу (выхода цианида) и конверсии тиоцианата в зависимости от условий электролиза.

Анализ результатов окисления тиоцианата в кислой среде показывает, что на платиновом электроде наблюдается плавное снижение выхода цианида вплоть до потенциала выделения кислорода. При увеличении потенциала выше 3,0 В выход по веществу остается практически неизменным в пределах 60 %. На оксидносвинцовом аноде значение выхода цианида составляет 85 – 90 % в области потенциалов, где основной реакцией является окисление тиоцианата (1,4 – 2,0 В). Дальнейший сдвиг потенциала электрода в анодную область приводит к быстрому снижению выхода цианида. Уменьшение начальной концентрации SCN^- до 0,01 моль/л оказывает различное влияние на выход продукта для Pt - и C/PbO_2 -электродов. На Pt выход цианида практически полностью совпадает со значениями, полученными при более высокой концентрации, тогда как для C/PbO_2 они существенно различаются. При этом характер зависимости выхода цианида от потенциала анода сохраняется.

С увеличением потенциала электрода и уменьшением начальной концентрации тиоцианата степень конверсии последнего увеличивается как для Pt -, так и для C/PbO_2 -электродов. Существенное увеличение степени конверсии SCN^- начинается при потенциалах выделения кислорода.

Таблица 1

C_{SCN} , моль/л	Потенциал, В	Электролит	Анод	Выход по веществу, %	Конверсия $(C_0 - C)/C_0$, %
0,05	2,0	0,5M H ₂ SO ₄	Pt	99,0	5,0
	2,4			81,3	10,9
	2,8			69,0	23,3
	3,0			59,5	39,2
	3,2			59,3	77,0
	3,4			62,0	96,0
0,05	1,6	0,5M H ₂ SO ₄	C/PbO ₂	91,0	7,5
	1,8			92,0	10,3
	2,0			85,5	15,0
	2,4			54,0	47,0
	2,6			52,2	62,0
	2,8			46,8	74,5
0,01	2,0	0,5M H ₂ SO ₄	Pt	100	6,8
	2,4			80,0	21,5
	2,8			71,0	49,4
	3,0			63,2	86,4
	3,2			57,4	91,0
	3,4			56,5	95,5
0,01	1,6	0,5M H ₂ SO ₄	C/PbO ₂	66,7	8,5
	1,8			68,7	13,7
	2,0			65,3	34,7
	2,4			43,0	59,8
	2,6			41,0	78,0
	2,8				
0,05	1,6	0,5 NaOH	Pt	78,5	2,8
	1,8			63,4	3,4
	2,0			40,0	9,1
	2,4			28,0	37,0
	2,8			27,5	53,8
	3,2			21,8	91,7
0,05	2,0	0,5 Na ₂ SO ₄ + фосфатный буфер	Pt	100	3,8
	2,4			82,3	5,3
	2,8			73,0	16,6
	3,0			71,0	24,2
	3,2			64,3	37,9
	3,4			62,3	61,4

Сравнивая полученные результаты, можно предположить, что в области потенциалов, где основной реакцией является разряд молекул воды, наряду с прямым анодным окислением SCN⁻-иона, происходит образование активных кислородсодержащих частиц, количество и вид которых зависит от материала электрода. На C/PbO₂-аноде электролиз воды сопровождается образованием достаточно большого количества высокорекреационных HO•-радикалов, которые могут вступать в реакцию с электрохимически неактивными молекулами HCN. Об этом косвенно может свидетельствовать уменьшение выхода цианида как с увеличением потенциала электрода, так и с уменьшением концентрации тиоцианата.

Снижение выхода цианида на платине при потенциалах 2,0 – 2,8 В нельзя объяснить активным участием в процессе кислородсодержащих частиц, так как в этой области сохраняется

достаточно высокий выход по току тиоцианата. Можно предположить, что окисление SCN^- идет по двум параллельным механизмам с образованием как цианида, так и цианата. Это подтверждает также тот факт, что с уменьшением концентрации тиоцианата выход цианида не меняется, хотя в этих условиях основной реакцией на аноде становится разряд молекул воды. С другой стороны, при сдвиге потенциала выше 2,8 В наблюдается значительный рост степени конверсии SCN^- , что указывает на появление в системе дополнительного окислителя, например перекисных соединений. Эти частицы обладают меньшей реакционной способностью при окислении молекул HCN , однако могут взаимодействовать с адсорбированными на поверхности анионами тиоцианата [2].

Адсорбция на поверхности электрода ионов реагента, электролита или промежуточных продуктов может влиять на эффективность образования активных форм кислорода [14]. В случае окисления тиоцианата существенное влияние оказывает также рН электролита, поскольку от этого зависит степень диссоциации тиоцианата и циановодорода [15].

Сравнение результатов электроокисления SCN^- на платиновом электроде при различных значениях рН (табл. 1) показывает, что в щелочной среде наблюдается более высокая эффективность окисления и более низкий выход цианида при одних и тех же значениях потенциала по сравнению с кислотой и нейтральной средами.

Снижение выхода цианида в щелочной среде можно объяснить прямым окислением CN^- на аноде, так как при $\text{pH} > 10$ степень его диссоциации составляет 90 %.

Неоднозначное влияние рН раствора на эффективность окисления тиоцианата, по-видимому, связано с различным характером взаимодействия SCN^- и промежуточных продуктов его окисления с поверхностью электрода.

Кроме того, если предположить участие в процессе окисления тиоцианата активных кислородсодержащих частиц, то количество активных центров их образования также зависит от состава фонового электролита. Возможно, что в случае использования буферного раствора ($\text{pH}=7$), содержащего кроме сульфат-ионов, гидро- и дигидрофосфат-ионы, адсорбция этих окси-анионов препятствует образованию достаточного количества активных форм кислорода [14, 16], что приводит к снижению эффективности окисления цианосодержащих частиц.

Заключение

Таким образом, полученные результаты исследования показали, что эффективность электроокисления тиоцианат-иона зависит от материала электрода, рН раствора и начальной концентрации субстрата. Предполагается, что в области высоких анодных потенциалов происходит образование активных кислородсодержащих частиц, участвующих в процессе электроокисления SCN^- , наряду с его прямым анодным окислением. Показано, что выход основного промежуточного продукта – цианид-иона – зависит от способности материала электрода генерировать достаточное количество радикалов, что в свою очередь связано как с концентрацией реагента, так и с составом электролита.

Список литературы

1. Canizares P., Martinez F., Diaz M., Garcia-Gomez J., Rodrigo M.A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes// *J. Electrochem. Soc.* 2002. V.149. P.D118 – D124.
2. Wabner D., Grambow C. Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes// *J. Electroanal. Chem.* 1985. V.195. P.95 – 108 .
3. Hine F., Yasuda M., Iida T., Ogata Y. On the oxidation of cyanide solutions with lead dioxide coated anode// *Electrochim. Acta.* 1986. V.31. P.1389 – 1395.
4. Canizares P., Diaz M., Dominguez J.A., Lobato J., Rodrigo M.A. Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes// *J. Chem. Techn. and Biotechn.* 2005. V.80. P. 565 – 573.
5. Lanza M.R.V., Bertazzoli R. Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor// *Ind. Eng.Chem. Res.* 2002.V.41. P.22 – 26.
6. Bhadrinarayana N.S., Basha C.A., Anantharaman N.A. Electrochemical oxidation of cyanide and simultaneous cathodic removal of cadmium present in the plating rinse water// *Ind. Eng.Chem. Res.* 2007.V.46. P.6417 – 6425.
7. Gauguin R. Oxydation electrochimique de l'ion thiocyanique. Application aux dosages et a l'etude des reactions// *Anal. Chim. Acta.* 1951. V.5. P.200 – 214.
8. Holtzen D.W., Allen A.S. Kinetic parameters for the anodic oxidation of thiocyanate at the glassy carbon electrode// *Anal. Chim. Acta.* 1974. V.69. P.153 – 160.
9. Loučka T., Janoš P. Adsorption and oxidation of thiocyanate on a platinum electrode// *Electrochimica Acta.* 1996. V.41. P.405 – 410.
10. Васильева И.С., Кенова Т. А., Корниенко В. Л. Электрохимическое окисление тиоцианатов активными формами кислорода на электроде из диоксида свинца// *Журнал СФУ. Химия.* 2011. Т.4. №1. С.18 – 26.
11. Лурье Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
12. Krishnan P. The effect of concentration in electrochemical oxidation of thiocyanate on platinum electrode// *J. Solid. State. Electrochem.* 2007. №11. P. 1327 – 1334.
13. Совмен В.К., Гуськов В.Н., Дроздов С.В., Кенова Т.А., Корниенко В.Л. Электрохимический способ регенерации цианидов из кислых тиоцианатных растворов// *Химия в интересах устойчивого развития.* 2009. Т.17. №1. С. 75 – 79
14. Foller P.C., Tobias C.W. The effect of electrolyte anion adsorption on current efficiencies for the evolution of ozone// *J. Phys. Chem.* 1981. V.85. P.3238 – 3244.
15. Byerley J.J., Enns K. Electrochemical regeneration of cyanide from waste thiocyanate for cyanidation// *CIM Bulletin.* 1984. V.77. P.87 – 93.
16. Ho J.C.K., Tremiliosi Filho.G., Simpraga R., Conway B.E. Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O₂ evolution at dimorphic α and β -PbO₂// *J. Electroanal. Chem.* 1994. V.366. P.147 – 162.

Influence of Electrode Material and Electrolyze Conditions on the Electrochemical Oxidation of Thiocyanates

Tatyana A. Kenova^{a,b*},

Irina S. Vasilyeva^a and Vasiliy L. Kornienko^a

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049Russia*

*^bSiberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The electrochemical oxidation of thicyanates on PbO₂ and Pt electrodes under the high potential region has been investigated. It has been showed that the oxidation efficiency of thiocyanate-ion depends on electrolyze conditions (pH of solution, the reagent concentration) and the electrode material. There is proposed the participation of active oxygen forms in the SCN⁻ electrolytic oxidation besides his direct oxidation on the anode.

Keywords: PbO₂ electrode, Pt electrode, electrochemical oxidation, thiocyanate-ion, cyanide-ion, active oxygen forms.
