

**К. С. РУТКОВСЬКА, Г. Г. ТУЛЬСКИЙ, І. В. СІНКЕВИЧ, В. М. АРТЕМЕНКО**

### **ЗАСТОСУВАННЯ ГАЗОДИФУЗІЙНОГО КАТОДУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ ГІПОХЛОРИТУ НАТРІЮ**

Для гальмування катодного відновлення гіпохлорит іонів при електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію запропоновано змінити природу катодного процесу. За рахунок підводу до границі катод–електроліт кисню створюється можливість змінити природу катодного процесу з виділення водню на відновлення кисню. Зміна природи катодного процесу дозволить значно знизити різницю електродних потенціалів. Шляхом керування швидкістю подачі кисню гальмується підвід  $\text{ClO}^-$  до поверхні катоду. Процес електрохімічного відновлення кисню досліджено із застосуванням газодифузійного катоду при електролізі водних розчинів хлориду натрію. В якості поруватого катоду використовували графіт марки ПГ-50. Графітовий електрод активували обробкою в окислювачах для створення на його поверхні шару активних сполук вуглецю, та наносили оксиди нікелю методом термічного розкладу нітрату нікелю. Газодифузійний режим створювали шляхом подачі повітря до тильної поверхні поруватого катоду. Досліджено вплив матеріалу електроду на катодні поляризаційні залежності у водному розчині NaCl на поруватому графіті та на графіті, активованому нікелем, без подачі повітря, з помірною подачею повітря та подачі повітря з надлишком. Графіт, активований оксидами нікелю, показав більшу каталітичну активність у реакції відновлення кисню. Рівноважні потенціали графітового електроду без покриття та з активуючим покриттям досліджувались у водному розчині  $3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  NaCl. Одержані поляризаційні залежності на обох досліджуваних матеріалах доводять, що подача повітря в газодифузійний електрод змінює хід вольтамперної залежності. Значний зсув рівноважного потенціалу у негативний бік вказує на вплив адсорбційних процесів при формуванні подвійного електричного шару на границі електрод–електроліт. Заміна природи катодного процесу з виділення водню на відновлення кисню дозволяє збільшити вихід за струмом до 52 % і концентрацію NaClO до  $27 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Проаналізовано характер протікання катодного процесу відновлення кисню при зміні режиму подачі повітря. Проведений балансовий електрохімічний синтез гіпохлориту натрію протягом 10 годин довів ефективність запропонованого технічного рішення.

**Ключові слова:** газодифузійний електрод, електросинтез, деполаризація, гіпохлорит натрію, відновлення кисню, вольтамперна залежність.

**Е. С. РУТКОВСКАЯ, Г. Г. ТУЛЬСКИЙ, И. В. СИНКЕВИЧ, В. М. АРТЕМЕНКО**

### **ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОДИФУЗИОННОГО КАТОДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ**

Для торможения катодного восстановления гипохлорит ионов при электрохимическом синтезе гипохлорита натрия предложено изменить природу катодного процесса. За счет подвода к границе катод–электролит кислорода создается возможность изменения природы катодного процесса выделения водорода на восстановление кислорода. Изменение природы катодного процесса позволит значительно снизить разницу электродных потенциалов. Путем управления скоростью подачи кислорода тормозится подвод  $\text{ClO}^-$  к поверхности катода. Процесс электрохимического восстановления кислорода исследован с применением газодиффузионного катода при электролизе водных растворов хлорида натрия. В качестве пористого катода использовали графит марки ПГ-50. Графитовый электрод активировали обработкой в окислителях для создания на его поверхности слоя активных соединений углерода, и наносили оксиды никеля методом термического разложения нитрата никеля. Газодиффузионный режим создавали путем подачи воздуха к тыльной поверхности пористого катода. Исследовано влияние материала электрода на катодные поляризационные зависимости в водном растворе NaCl на пористом графите и графите, активированном никелем, без подачи воздуха, с умеренной подачей воздуха и подачей воздуха с избытком. Графит, активированный оксидами никеля, показал большую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Равновесные потенциалы графитового электрода без покрытия и с активующим покрытием исследовались в водном растворе  $3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  NaCl. Полученные поляризационные зависимости на исследуемых материалах доказывают, что подача воздуха в газодиффузионный электрод меняет ход вольтамперной зависимости. Значительный сдвиг равновесного потенциала в отрицательную сторону указывает на влияние адсорбционных процессов при формировании двойного электрического слоя на границе электрод–электролит. Замена природы катодного процесса по выделению водорода на восстановление кислорода позволяет увеличить выход по току до 52 % и концентрацию NaCl до  $27 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Проанализирован характер протекания катодного процесса восстановления кислорода при изменении режима подачи воздуха. Проведенный балансовый электрохимический синтез гипохлорита натрия в течение 10 часов доказал эффективность предложенного технического решения.

**Ключевые слова:** газодиффузионный электрод, электросинтез, деполаризация, гипохлорит натрия, восстановление кислорода, вольтамперная зависимость.

**K. S. RUTKOVSKA, G. G. TUL'SKIY, I. V. SENKEVICH, V. M. ARTEMENKO**

### **APPLICATION OF A GAS DIFFUSION CATHODE IN ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SODIUM HYPOCHLORITE**

During the electrochemical synthesis of sodium hypochlorite, it was proposed to change the nature of the cathode process to eliminate the cathode reduction of hypochlorite ions. Changes in the nature of the cathode process from hydrogen evolution to oxygen reduction are created by supplying oxygen to the cathode-electrolyte interface. Changing the nature of the cathode process will significantly reduce the difference in electrode potentials. By controlling the rate of oxygen supply, the supply of  $\text{ClO}^-$  to the cathode surface is inhibited. The process of electrochemical oxygen reduction was investigated using a gas diffusion cathode in the electrolysis of aqueous solutions of sodium chloride. Graphite mark PG-50 was used as a porous cathode. The graphite electrode was activated by treatment in oxidizing agents to create a layer of active carbon compounds on its surface. Nickel oxides were deposited by thermal decomposition of nickel nitrate. Gas diffusion mode was created by supplying air to the back surface of the porous cathode. The effect of the electrode material on the cathode polarization dependences in an aqueous solution of NaCl on porous graphite and graphite activated by nickel without air supply, with moderate air supply and air supply with excess, is investigated. Graphite, activated by nickel oxides, showed great catalytic activity in the oxygen reduction reaction. The equilibrium potentials of a graphite electrode without coating and with an activating coating were investigated in an aqueous solution  $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl. The obtained polarization dependences on the materials under study prove that the air supply to the gas diffusion electrode changes the course of the current-voltage dependence. A significant shift of the equilibrium potential in the negative direction indicates the influence of adsorption processes in the formation of a double electric layer at the electrode-electrolyte interface. Replacing the nature of the cathode process of hydrogen evolution by oxygen reduction allows increasing the current efficiency up to 52 % and NaCl concentration up to  $27 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . The nature of the flow of the cathode oxygen reduction process when changing the mode of air supply is analyzed. The balance electrochemical synthesis of sodium hypochlorite for 10 hours proved the effectiveness of the proposed technical solution.

**Keywords:** a gas diffusion electrode, electrosynthesis, depolarization, hydrochlorite sodium, oxygen recovery, current-voltage dependence.

© К. С. Рутковська, Г. Г. Тульський, І. В. Сінкевич, В. М. Артеменко, 2018

**Вступ.** Водні розчини гіпохлориту натрію широко використовуються для дезінфекції [1–5], знезараження та дезодорування в комунальній сфері, медицині [5], сільському господарстві [6], на виробництві.

Причиною низької концентрації  $\text{NaClO}$  [6], що виробляється електрохімічним методом, є відновні процеси при бездіафрагмовому електролізі водних розчинів хлориту натрію [3, 4]. Існуючі на теперішній час методи гальмування катодного відновлення  $\text{ClO}^-$  шляхом додавання сполук кальцію, магнію та хрому не завжди є допустимі.

Вирішити проблему катодного відновлення  $\text{ClO}^-$  [7–10], без забруднення кінцевих розчинів гіпохлориту натрію, можливо при зміні природи катодного процесу з виділення водню на відновлення підведеного до границі катод–електроліт кисню. Зміна природи катодного процесу дозволить значно знизити різницю електродних потенціалів, та керуючі швидкістю подачі кисню вдасться перешкоджати підводу  $\text{ClO}^-$  до поверхні катоду.

**Методика експерименту.** Для перебігу на катоді відновлення кисню використовували газодифузійний катод зі спеціальним струмопідводом (рис. 1). Такий електрод володіє добре розвинутою реакційною поверхнею, що дозволить підвищити продуктивність процесу електролізу, і високою каталітичною активністю протікання цільового процесу [11].

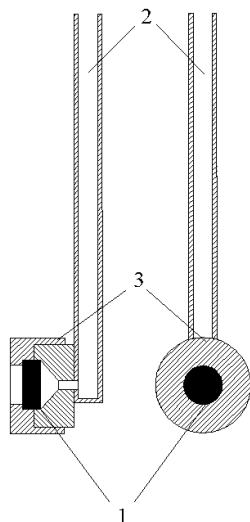


Рис. 1 – Схема газодифузійного графітового катоду:  
1 – графітовий циліндричний катод; 2 – струмо- і газопідвод; 3 – накидна гайка

В якості поруватої основи використовували графіт марки ПГ-50. Газодифузійний катод складався з титанового струмо і газопідводу (рис. 1) та графітового електроду, закріпленого в струмо- і газопідводі. Графітовий електрод циліндричної форми (рис. 1) мав діаметр 15 мм і товщину 5 мм. З тильної сторони графітового електроду була організована подача кисню від повітряного компресора з можливістю керування об'ємом повітря, що подається [11].

Вольтамперні залежності отримували за допомогою імпульсного потенціостата ПІ-50-1. Швидкість

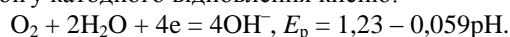
розгортки потенціалу 10 мВ/с. Полярizaційні дослідження проводили в електрохімічній комірці при кімнатній температурі. Катод – газодифузійний, анод – титан з оксидним титаново рутенійовим покриттям (ОРТА). Графітовий електрод активували обробкою в окислювачах для створення на його поверхні шару активних сполук вуглецю, та наносили методом термічного розкладу нітрату нікелю оксиди нікелю [12].

Електрод порівняння – хлоридсрібний. Всі значення потенціалів перераховані щодо водневого електроду.

Електрохімічний синтез гіпохлориту натрію проводили у без діафрагмовому електролізері при температурі 290 К у 3 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{NaCl}$  із застосуванням активованого катоду при відсутності газодифузійного режиму, та з використанням подачі повітря через газодифузійний катод. Анод – ОРТА.

Визначення змісту  $\text{NaClO}$  проводили йодометричним методом, заснованим на окисненні йодиду калію. Йод, який виділявся, титрували розчином тіосульфату натрію.

**Результати дослідження.** При подачі повітря до поверхні поруватого катоду створюються умови для перебігу катодного відновлення кисню:



Було досліджено вплив матеріалу електроду на катодні полярizaційні залежності у водному розчині  $\text{NaCl}$  на поруватому графіті та на графіті, активованому нікелем, без подачі повітря (рис. 2, кр. 1, 1'), з помірною подачею повітря (рис. 2, кр. 2, 2') та подачі повітря з надлишком (рис. 2, кр. 3, 3'). На обох досліджуваних матеріалах подача повітря в газодифузійний електрод змінює хід вольтамперної залежності.

Вольтамперна залежність для всіх досліджуваних катодних матеріалів має дві ділянки. Перша ділянка розташовується в діапазоні потенціалів від рівноважного до  $-0,3 \dots -0,4$  В. Друга ділянка розташована при більш негативних потенціалах.

Рівноважні потенціали для досліджуваних графітового електроду без покриття та з активуючим покриттям у водному розчині 3 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{NaCl}$  при 290 К склали: 0,07 В та 0,314 В відповідно.

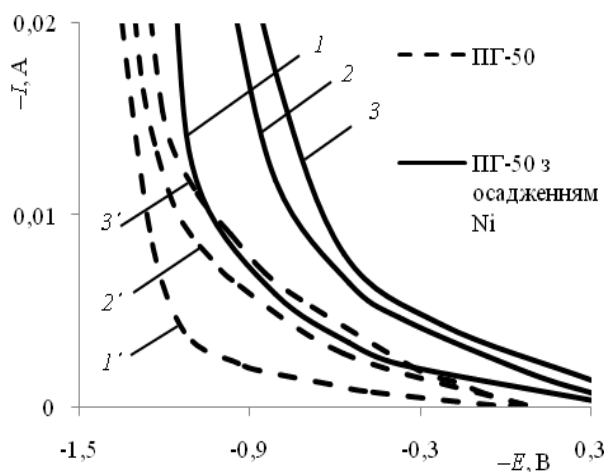


Рис. 2 – Катодні полярizaційні залежності у водному розчині  $\text{NaCl}$  – 3 моль·дм<sup>-3</sup>

Стандартний потенціал кисневої реакції, для наведених умов складає біля 1,01 В. Значний зсув рівноважного потенціалу у негативний бік вказує на вплив адсорбційних процесів при формуванні подвійного електричного шару на границі електрод-електроліт.

Стандартний потенціал водневої реакції, для наведених умов складає біля  $-0,42$  В. Тому, для ділянки першого діапазону потенціалів можлива реалізація тільки кисневої реакції.

При катодній поляризації зростає густина струму відновлення кисню. З'являється перехідна ділянка сумісного відновлення кисню і виділення водню. графіт, активований оксидами нікелю показав більшу каталітичну активність у реакції відновлення кисню.

Однак, оксиди нікелю оказали каталітичну дію не тільки на реакцію відновлення кисню, а і на виділення водню.

Найбільш чітко перехід від першої ділянки до другої спостерігається для вольт амперних залежностей на ПГ-50 без подачі повітря. У цьому випадку відновлюється кисень, розчинений у водному розчині. Різка зміна ходу вольт амперних залежностей пов'язана з витісненням адсорбованого кисню з поверхні графітового катоду молекулами води, при потенціалах, що є більш негативними за 1,1 В.

При подачі повітря через газодифузійний катод збільшується кількість кисню, адсорбованого на поверхні катоду. Робота катоду у газодифузійному режимі ускладнює потрапляння молекул води на поверхню катоду. Струм відновлення кисню, в газодифузійному режимі, підвищується в 2...2,5 рази (рис. 2).

Активізація поверхні ПГ-50 оксидами нікелю сприяє підвищенню швидкості електрохімічних процесів на катоді. На першій ділянці струм відновлення кисню, без подачі повітря зріс у 3 рази. Що добре узгоджується з даними по спорідненості кисню до оксидів нікелю. Струм відновлення кисню на активованому катоді, в газодифузійному режимі, підвищується в 2 рази, у порівнянні з неактивованим (рис. 2).

Для кількісного підтвердження можливості заміни природи катодного процесу з виділення водню на відновлення кисню було проведено балансовий електрохімічний синтез гіпохлориту натрію із застосуванням активованого катоду (рис. 3, кр. 1) при відсутності газодифузійного режиму, та з використанням подачі повітря через газодифузійний катод (рис. 3, кр. 2).

У першому випадку, вихід за струмом гіпохлориту натрію поступово знижується до досягнення граничної концентрація  $\approx 14$  г·дм<sup>-3</sup> NaClO.

При подачі повітря у газодифузійний електрод концентрація гіпохлориту натрію перевищує аналогічні показники першого випадку. гранична концентрація NaClO склала  $\approx 27$  г·дм<sup>-3</sup>, при обраному газодифузійному режимі.

Одержані результати вказують на гальмування підводу іонів ClO<sup>-</sup> до поверхні катоду, що сприяє зниженню втрат ClO<sup>-</sup> за рахунок їх катодного відновлення.

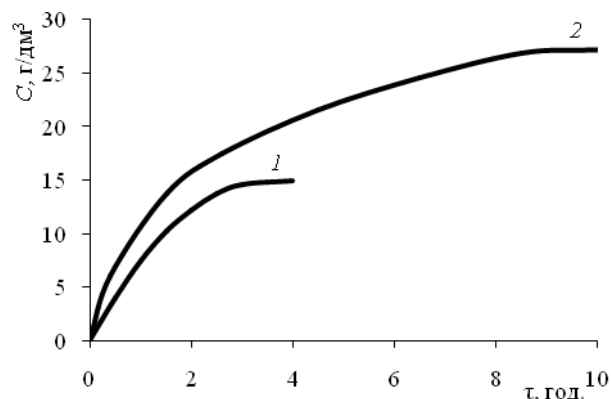


Рис. 3 – Залежності концентрації гіпохлориту натрію від часу електролізу при  $j = 0,2$  А/см<sup>2</sup>;  $T = 290$  К; 3 моль·дм<sup>-3</sup> NaCl

**Висновки.** Показано, що використання газодифузійного катоду дозволяє загальмувати процес катодного відновлення гіпохлорит іонів. Вихід за струмом через 3 години електролізу, за рахунок використання газодифузійного катоду, зріс з 29 % до 52 %, що позитивно вплинуло на питомі витрати електроенергії.

Струм відновлення кисню, в газодифузійному режимі, підвищується в 2 рази при застосуванні поруватого графітового катоду марки ПГ-50, активованого нікелем.

Змінюючи режими подачі повітря в газодифузійному катоді можна керувати протіканням сумісних катодних процесів. за рахунок активації поверхні графітового газодифузійного катоду гранична концентрація NaClO збільшилась з 14 до 27 г·дм<sup>-3</sup>.

Таким чином, проведений балансовий електрохімічний синтез гіпохлориту натрію протягом 10 годин довів ефективність запропонованого технічного рішення.

#### Список літератури

1. Гиренко Д. В., Николенко Н. В., Величенко А. Б. Электролиз разбавленных растворов NaCl в присутствии гидрокарбоната натрия в электролизере с диафрагмой // Вопр. химии и хим. технологии. 2015. № 3. С. 4–9.
2. Гиренко Д. В., Вашкевич Е. Ю., Николенко Н. В. Определение микроколичеств хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения // Вопр. химии и хим. технологии. – 2016. № 2. С. 24–29.
3. Гиренко Д. В., Пилецкая А. А., Величенко А. Б. Электролиз низкоконтцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. № 3. С. 199–204.
4. Гиренко Д. В., Величенко А. Б. Синтез низкоконтцентрированных растворов гипохлорита натрия в электролизерах без разделения межэлектродного пространства / Д. В. Гиренко, А. Б. Величенко // Вопр. химии и хим. технологии. 2018. № 4. С 82–91.
5. Величенко А. Б., Гиренко Д. В., Лукьяненко Т. В. Растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии // Вопр. химии и хим. технологии. 2006. № 6. Р. 160–164.
6. Zhang J., Oloman C. W. Electro-oxidation of carbonate in aqueous solution on a platinum rotating ring disk electrode // J. Appl. Electrochem. 2005. Vol. 35. P. 945–953.
7. Jung Y. J., Baek K. W., Oh B. S. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies // Water Res. 2010. Vol. 44. P. 5345–5355.

8. Sizeneva I., Kondrashova N. B., Val'tsifer V. A. Spontaneous decomposition of industrially manufactured sodium hypochlorite solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2005. No. 78. P.541–545.
9. Горбачов А. К. Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: Підручник / За ред. д-ра техн. наук, проф. Б. І. Байрачного. Х.: ВАНТ «Видавництво «Прапор»», 2002. – 254 с.
10. Kratajic N., Nakic V., Spasojevic M. Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anodic membrane // Journal of Applied Electrochemistry. 1991. Vol. 21. № 7. P. 637–641.
11. Staser J. A., Gorenssek M. B., Weidner J. W. *Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer*. Journal of the Electrochemical Society, 2010, Vol. 6 (157), pp. 952 – 958
12. Tul'skiy G. Electrochemical synthesis of hydrogen with depolarization of the anodic process / G. Tul'skiy, A. Tul'skaya, L. Skatkov, V. Gomozov, S. Deribo // Electrochemical Energy Technology. De Gruyter, 2016. № 2. P. 13–16.
5. Velichenko A. B., Girenko D. V., Lukyanenko T. V. Rastvory gipokhlorita natriya dl'ya meditsiny i veterinarii [Sodium hypochlorite solutions for human and veterinary medicine]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2018, no. 4, pp. 82–91.
6. Zhang J., Oloman C. W. Electro-oxidation of carbonate in aqueous solution on a platinum rotating ring disk electrode // J. Appl. Electrochem. – 2005. – Vol. 35. – P. 945–953.
7. Jung Y. J., Baek K. W., Oh B. S. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies // Water Res. 2010. Vol. 44. P. 5345–5355.
8. Sizeneva I., Kondrashova N. B., Val'tsifer V. A. Spontaneous decomposition of industrially manufactured sodium hypochlorite solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2005. No. 78. P. 541–545.
9. Gorbachev A. K. *Texnichna elektrokhimiya. Ch. I. Elektrokhimichni vyrobnyctva khimichnykh produktiv: Pidruchnyk* [Technical electrochemistry. P. I. Electrochemical production of chemical products: Textbook] / Pod red. prof. B. I. Bajrachniy, Kharkiv: «Publishing «Flag»», 2002. 254 p.
10. Kratajic N., Nakic V., Spasojevic M. Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anodic membrane // Journal of Applied Electrochemistry. 1991. Vol. 21. № 7. P. 637–641.
11. Staser J. A., Gorenssek M. B., Weidner J. W. *Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer*. Journal of the Electrochemical Society, 2010, Vol. 6 (157), pp. 952–958.
12. Tul'skiy G. Electrochemical synthesis of hydrogen with depolarization of the anodic process / G. Tul'skiy, A. Tul'skaya, L. Skatkov, V. Gomozov, S. Deribo // Electrochemical Energy Technology. De Gruyter, 2016. № 2. P. 13–16.

#### References (transliterated)

1. Girenko D. V., Nikolenko N. V., Velichenko A. B. *Elektroliz razbavlenykh rastvorov NaCl v prisutstvii gidrokarbonata natriya v elektrolizere s diafragmoy* [The electrolysis of dilute NaCl solutions in the presence of sodium hydrocarbonate in an electrolytic cell with a diaphragm]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2015, no. 3, pp. 4–9.
2. Girenko D. V., Vashkevich H. Yu., Nikolenko N. V., *Opredeleeniye mikrokolichestv khloratov v rastvorakh gipokhlorita natriya* [Determination of chlorate trace amounts in sodium hypochlorite solutions]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2016, no. 2, pp. 24–29.
3. Girenko D. V., Piletska A. O., Velichenko A. B. *Elektroliz nizkokontsentririvannykh rastvorov khlorida natriya v elektrolizere s nerazdelennym elektrodnyim prostranstvom. Vliyaniye kontsentratsii NaCl* [Electrolysis of sodium chloride dilute solutions in an undivided cell. NaCl concentration influence]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2013, no. 3, pp. 199–204.
4. Girenko D. V., Velichenko A. B. *Sintez nizkokontsentririvannykh*

Надійшла (received) 18.10.18.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Рутковська Катерина Сергіївна (Rutkovskaya Ekaterina Sergeevna, Rutkovska Katerina Sergeevna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0460-1906>; e-mail: [rutkovskaya9@gmail.com](mailto:rutkovskaya9@gmail.com).

**Тульський Геннадій Георгійович (Tul'skiy Gennadiy Georgievich, Tul'skiy Gennadiy Georgievich)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2662-8333>; e-mail: [tgg@kpi.kharkov.ua](mailto:tgg@kpi.kharkov.ua).

**Сінкевич Ірина Валеріївна (Senkevich Irina Valerievna, Senkevich Irina Valerievna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6089-0266>; e-mail: [ivsaam@gmail.com](mailto:ivsaam@gmail.com).

**Артеменко Валентина Мефодіївна (Artemenko Valentina Mefodievna, Artemenko Valentina Mefodievna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3698-2347>; e-mail: [artemenko.postbox@gmail.com](mailto:artemenko.postbox@gmail.com).