

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГИПОХЛОРИТА И ХЛОРАТА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Рассмотрено влияние различных факторов на закономерности синтеза растворов гипохлорита натрия для ветеринарных и медицинских целей в стационарном электролизере с неразделенным электродным пространством. Для получения растворов с минимальной концентрацией хлората необходимо проводить электролиз раствора NaCl (9 г/л) в электролизере без мембраны с композиционным анодом Ti/SnO₂-IrO₂ и катодом из Ni или стали при близких анодных и катодных плотностях тока в интервале температур 15–25⁰С и минимальной интенсивности перемешивания электролита.

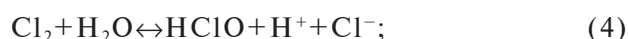
Растворы гипохлорита натрия (ГХН) проявляют высокую биологическую активность в отношении многих бактерий, большинства патогенных грибов, вирусов и простейших [1–3]. Благодаря этим свойствам растворы ГХН находят широкое применение в качестве антисептических средств для наружного и местного применения, а также для прямой детоксикации организма при внутривенном применении [2]. Большинство используемых препаратов ветеринарного и медицинского назначения являются водными растворами с содержанием гипохлорита натрия до 1 г/л и хлорида натрия 5–20 г/л.

Применение растворов гипохлорита натрия в медицине и ветеринарии возможно только при соблюдении довольно жестких требований: растворы не должны содержать растворенных хлоритов, хлоратов и перхлоратов; их рН должен находиться в пределах 7,5–8,5; длительный срок хранения без существенного изменения состава и биологической активности. Получение высокочистых растворов гипохлорита натрия в промышленных условиях является достаточно сложной задачей, которая может быть решена только электрохимическим методом путем электролиза растворов хлорида натрия в электролизерах с разделенным и неразделенным электродным пространствами [4]. Оба способа имеют свои преимущества и недостатки. Отсутствие мембраны упрощает и удешевляет конструкцию электролизера, однако, при этом происходит потеря части гипохлорита натрия из-за его восстановления на катоде [5,6]. Использование мембраны существенно усложняет конструкцию электролизера и увеличивает расход электроэнергии, но позволяет получать растворы с бо-

лее высокой концентрацией активного хлора. При этом в анодной области происходит существенное понижение рН (рН<2) за счет протекания реакции выделения кислорода (1) и окисления хлорид ионов с образованием основного продукта хлорноватистой кислоты (гипохлорит иона) и генерацией ионов водорода (2):



Хлорноватистая кислота может образовываться в результате протекания реакции диспропорционирования (4) образующегося на аноде молекулярного хлора [7–9]:



По способности к конпропорционированию хлорноватистая кислота значительно отличается от остальных кислородсодержащих кислот хлора. В отличие от них концентрация HClO при подкислении растворов, содержащих даже относительно небольшие количества ионов хлора, быстро уменьшается. Константа равновесия реакции (4) относительно низкая и при комнатной температуре составляет $2 \cdot 10^{-3}$ [10,11]. Анализ возможных химических превращений в растворах гипохлорита, протекающих при явном или косвенном участии протонов, показывает, что зависимость форм существования активного хлора (АХ) от рН раствора описывается преимущественно равновесиями процессов (4) и (5). Результаты расчетов составов растворов хлорноватистой кислоты в зависимости от рН для

концентрации хлорид-ионов 9 г/л представлены на рис. 1. При $\text{pH} < 2$ активный хлор в водном растворе хлорида натрия находится практически полностью в виде растворенного молекулярного хлора. Такие растворы непригодны для непосредственного применения в ветеринарии и медицине.

Проведение электролиза без мембраны лишено описанного недостатка. Получаемые при этом растворы имеют $\text{pH} = 7,5 - 9,0$ и активный хлор находится в форме хлорноватистой кислоты и гипохлорит ионов. Такие растворы обладают максимальной биологической активностью [12]. Единственным недостатком данного способа синтеза является некоторое уменьшение концентрации (потеря) активного хлора из-за возможности восстановления его на катоде. Однако, оптимальная организация процесса электролиза (выбор анодного и катодного материалов, величины и соотношение анодных и катодных плотностей тока, конструкции ячейки, скорости протока электролита и т.д.) может позволить не только минимизировать потери активного хлора, но и повысить эффективность синтеза растворов гипохлорита натрия, свести до минимума содержание нежелательных хлорита и хлората.

Методика эксперимента

Все растворы готовили из хлорида натрия марки «х.ч.» на бидистиллированной воде, полученной в стеклянном бидистилляторе. Кинетические измерения проводили в двух стационарных ячейках с разделенным и неразделенными электродными пространствами.

Ячейка с разделенным электродным пространством объемом 2×300 мл выполнена из полиметилметакрилата с диффузионной полиэтиленовой мембраной Daramic HP 200 с пористостью 60% и удельным сопротивлением $55 \cdot 10^{-3}$ Ом·см². Ячейка с неразделенными электродными пространствами объемом 300 см³ выполнена из стекла и снабжена водяной рубашкой для термостатирования раствора. Электроды поляризовали при помощи источника постоянного тока Б5-43. Перемешивание осуществляли с помощью компактной электрической мешалки. Площади электродов указаны на рисунках.

Для того чтобы исключить влияние катодных процессов на интерпретацию кинетических данных по накоплению кислородсодержащих соединений хлора в объеме раствора, испытания электрокаталитической активности анодов проводились в ячейке с диафрагмой в условиях поддержания pH в анодном пространстве на уровне 8,0–8,5. Требуемое значение pH анолита поддерживали путем добавления с необходимой объемной скоростью раствора 2 М NaOH.

Концентрацию гипохлорита, хлорита и хлората

натрия в получаемых растворах определяли методом йодометрии, описанным в [13]. В данной работе для удобства анализа результатов эксперимента концентрация растворенного молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона приведена в пересчете на гипохлорит натрия. Необходимо отметить, что довольно часто суммарное содержание хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорита представляют в виде концентрации «активного хлора», т.е. массы хлора, которая способна выделить из раствора KI такое же количество йода, что и 100 г анализируемого вещества. При этом $1 \text{ г/л AX} = 1,05 \text{ г/л NaClO}$.

Основными требованиями к электродным материалам при электрохимическом синтезе растворов гипохлорита натрия является их высокая активность по отношению к реакциям, приводящим к образованию хлорноватистой кислоты и гипохлорита и минимальная активность к образованию хлоритов и хлоратов. Такие аноды должны обладать высоким ресурсом работы, устойчивостью к реверсу тока, коррозионной стойкостью в хлоридных растворах и не содержать опасных для человека и животных элементов. Четыре типа анодов были взяты в качестве базовых: металлическая платина, платинированный титан с поверхностным содержанием платины 4 мг/см², Ti/TiO₂-RuO₂, Ti/SnO₂-IrO₂.

Платинированный титан

Поверхность титанового образца предварительно подвергали механической обработке, затем обезжиривали при комнатной температуре в растворе 5 М КОН после чего в течение 20 мин поверхность протравливали при 80°C в 8 М HCl. Платинирование проводили при температуре 70°C и плотности тока 30 мА/см² из электролита: 25 г/л K₂PtCl₆; 100 г/л NaNO₂; 20 мл раствора аммиака (0.915 г/см³). Поверхностное содержание платины составляло 4 мг/см².

Оксидно-рутениевые-титановые аноды

(Ti/TiO₂-RuO₂), с мольным соотношением RuO₂:TiO₂=30:70, получали согласно стандартной методике [14] путем пиролитического разложения раствора, содержащего гидроксохлорид рутения и хлорид титана.

Оксидно-оловянно-иридиевый анод

(Ti/SnO₂-IrO₂) получали путем пиролитического разложения раствора, который готовили путем растворения в молярном соотношении 1:3 SnCl₄·5H₂O и IrCl₃·3H₂O в н-бутаноле и соляной кислоте. Раствор наносили с помощью кисти на предварительно подготовленную поверхность титана. Каждый слой просушивался при 70–80°C, затем проводили термообработку 10 мин при 450°C. Окончательно электрод обрабатывался в течение 20 мин при температуре 500°C.

Результаты и обсуждение

рН растворов гипохлорита натрия

Отсутствие в электролизере мембраны, разделяющей электродные пространства существенно усложняет интерпретацию кинетических данных в связи с тем, что кроме процессов, протекающих на аноде и в объеме, необходимо еще учитывать вклад катодных реакций. При этом на состав получаемых растворов помимо основных факторов (материал анода, анодная плотность тока, исходная концентрация, температура) оказывают влияние дополнительные факторы: материал катода, соотношение площадей анода и катода, величина объемной плотности тока. Как показано ранее [15], при электролизе разбавленных растворов хлорида натрия наличие мембраны приводит к понижению рН анолита до величины 1,5–2,5, что создает условия для существования активного хлора в виде Cl_2 . При электролизе низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в ячейке без разделения электродных пространств величина рН раствора в течение первых 20–30 мин электролиза увеличивается до 8,0–8,4 и далее практически не изменяется (рис. 1). Значение рН при этом определяется, в основном, материальным балансом гидроксид ионов, образующихся на катоде, и ионов гидроксония на аноде, а также протеканием гомогенных химических реакций с участием соединений хлора [16]. При этом наиболее существенное влияние на рН растворов оказывают два фактора: природа материала анода и величина анодной плотности тока. Чем выше выход по току активного хлора на анодном материале, тем выше значение рН получаемых растворов. Повышение анодной плотности тока также приводит к некоторому росту рН.

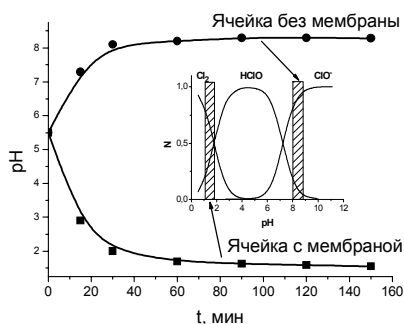


Рис. 1. Изменение рН во времени при электролизе в ячейке без мембраны и в анодном пространстве при электролизе с диффузионной мембраной. Объем электролита 250 мл, $i_a=40$ мА/см², анод – Pt (4 см²), катод – Ti (8 см²), перемешивание. Диаграмма распределения мольных долей хлора, молекул хлорноватистой кислоты и гипохлорит-ионов при $C(NaCl)=9$ г/л (0,15 М)

Для установления в процессе электролиза

рН раствора на уровне 8,0–8,5 необходимо сообщить объемное количество электричества не менее 1200 Кл/л. В проточных системах с небольшим межэлектродным расстоянием (до 5 мм), где электролиз ведется с высокой объемной плотностью тока (более 500–1000 А/л) такое стационарное значение рН устанавливается достаточно быстро в течении 1–2 с.

Материал анода

Как следует из рис. 2, максимальная скорость образования активного хлора в пересчете на NaClO наблюдается на электроде с активным покрытием Ti/TiO₂-RuO₂. Анод Ti/SnO₂-IrO₂ демонстрирует несколько меньшую активность и самые низкие выходы по току наблюдались на платинированном титане. Для всех типов анодов наблюдается некоторое уменьшение выхода по току гипохлорита натрия во времени (рис. 2), что обусловлено, в основном, его дальнейшим превращением в хлорат [16].

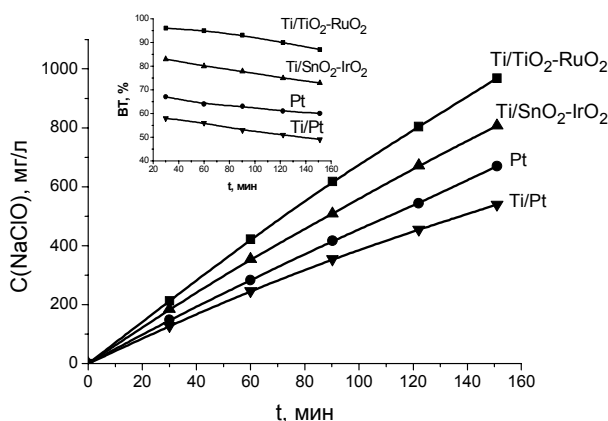
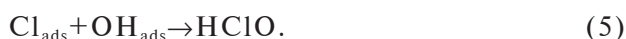


Рис. 2. Влияние материала анода на концентрацию и выход по току гипохлорита натрия при электролизе раствора 9 г/л NaCl в ячейке с разделенным электродным пространством в условиях поддержания рН анолита.

Ток 80 мА, площадь анода 2 см², рН=8,0–8,5

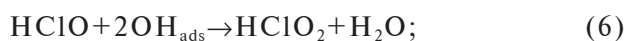
Основными процессами на аноде в данных условиях являются реакция выделения кислорода и окисление хлорид ионов. Согласно существующим представлениям [17–19] в области высоких анодных потенциалов процессы анодного окисления протекают с участием адсорбированных на поверхности электрода частиц радикального типа OH_{ads} , O_{ads} и Cl_{ads} . Эти частицы принимают участие в образовании кислородсодержащих соединений хлора. Одним из наиболее вероятных механизмов образования хлорноватистой кислоты является химическая рекомбинация:



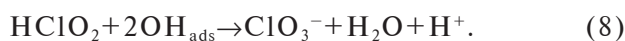
Наиболее вероятное протекание приведенной реакции может иметь место при близком

соотношении степеней заполнения поверхности частицами OH_{ads} и Cl_{ads} . В условиях роста степени заполнения поверхности частицами Cl_{ads} , например, при повышении концентрации Cl^- , вероятность протекания реакции (5) должна уменьшаться, и гипохлорит натрия может образовываться, в основном, по реакциям (3) и (4).

Накопление в растворе примесей ClO_3^- вероятнее всего происходит через стадию образования хлористой кислоты:



Последующее превращение, которой в хлорат является быстрой реакцией [20,21]. Данная стадия может быть представлена как еще одна реакция с переносом кислорода:



В результате протекания быстрой реакции (8) в области высоких анодных потенциалов некоторая доля молекул хлористой кислоты (HClO_2) не успевает десорбироваться с поверхности электрода и превращается в хлорат.

Десорбирующаяся с поверхности электрода, хлористая кислота в растворе диссоциирует с образованием хлорит ионов, которые вступают в быструю реакцию с образованием хлоратов (9) [20,22], что может быть еще одним объяснением причины отсутствия хлоритов в объеме раствора:



Образование хлоратов может протекать, как в результате последовательного превращения адсорбированных на поверхности кислородсодержащих соединений хлора, так и анодного окисления растворенного активного хлора. В первом случае накопление хлоратов в растворе должно наблюдаться с самого начала электролиза без индукционного периода, что можно наблюдать на рис. 3. Во втором случае должно происходить уменьшение во времени выхода по току гипохлорита и рост выхода по току хлората. Подобная закономерность наблюдается на рис. 2, 3. Таким образом, проведение длительного электролиза будет приводить к потере активного хлора и дополнительному образованию хлоратов.

Как следует из рис. 3, на динамику образования хлората природа электродного материала не оказывает существенного влияния. Однако $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ и Ti/Pt имеют несколько более высокую каталитическую активность по отношению к реакции образования хлората, на что

указывает рост $\text{VT}(\text{ClO}_3^-)$ во времени с большей скоростью.

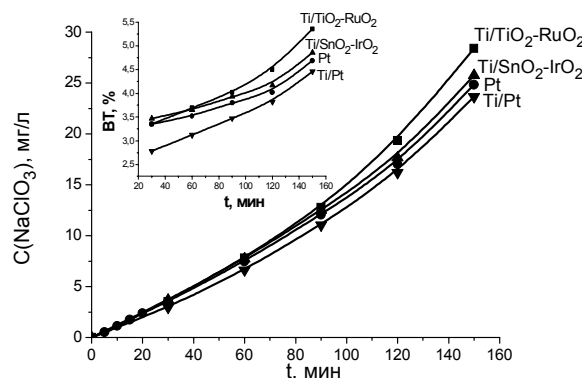


Рис. 3. Влияние материала анода на концентрацию и выход по току хлората натрия при электролизе раствора 9 г/л NaCl в ячейке с разделенным электродным пространством в условиях поддержания pH анолита. Ток 80 мА, площадь анода 2 см², pH=8,0–8,5

Аноды с активным покрытием $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ продемонстрировали максимальную активность по отношению, как к реакции синтеза гипохлорита натрия, так и образования хлората. Однако активные покрытия подобного типа имеют главный недостаток – низкую коррозионную устойчивость при электролизе низкоконцентрированных растворов NaCl [23,24]. Электроды с активным слоем $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2$ лишены подобного недостатка [24] и, несмотря на меньшую активность по отношению к реакции синтеза гипохлорита натрия, являются более предпочтительными для использования в качестве анодов при получении растворов NaClO.

Материал катода. Соотношение анодной и катодной плотностей тока

Как показано ранее [16], при прочих равных условиях проведения процесса, наличие мембраны и поддержание постоянного значения pH (8,0–8,5) анолита позволяет получать растворы, содержащие гипохлорита натрия в среднем на 40%, а хлората натрия на 55% больше, чем при электролизе в ячейке без мембраны. Таким образом, использование электролизеров с диффузионной мембраной, очевидно, является не целесообразным с точки зрения чистоты получаемых растворов активного хлора. Протекание катодного процесса при синтезе гипохлорита натрия без сепаратора является дополнительным механизмом управления содержанием образующегося нежелательного хлората. Выбор материала катода, катодной и объемной плотности тока может позволить добиться условий, при которых степень катодного восстановления хлората будет существеннее, чем гипохлорита. Это позволит получать растворы с

меньшей концентрацией хлората.

При электролизе раствора 9 г/л NaCl в ячейке без мембраны при $i_a=40$ мА/см² и $i_k=20$ мА/см² в условиях перемешивания электролита материал катода не оказывает существенного влияния на скорость накопления гипохлорита натрия в растворе. Однако материал катода оказывает заметное влияние на объемную концентрацию ClO_3^- (рис. 4). Минимальная скорость накопления хлората в объеме раствора, а, следовательно, максимальная скорость его восстановления наблюдается при использовании в качестве катода Ni и легированной никелем нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Максимальная концентрация хлората в объеме, а, следовательно, минимальная скорость восстановления хлората наблюдается на катоде из Ti. Полученные нами данные хорошо согласуются с [26], где авторы указывают на кинетическую природу процесса восстановления и сильную зависимость скорости восстановления ClO_3^- от природы материала катода.

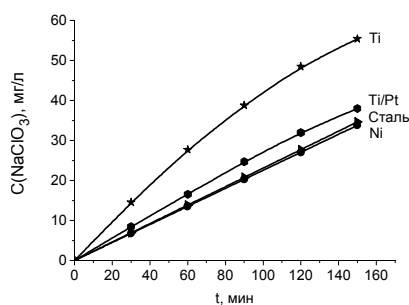


Рис. 4. Зависимость концентрации хлората натрия во времени при электролизе с различным катодом в ячейке без диафрагмы. Анод – Pt (4,5 см²), материал катода (9,0 см²) указан на рисунке; $i_a=40$ мА/см², $i_k=20$ мА/см²; исходный раствор – 9 г/л NaCl (250 мл, 20°C); перемешивание

При увеличении катодной плотности тока (путем уменьшения площади катода при неизменной площади анода) наблюдается некоторый рост в объеме концентрации гипохлорита. Причиной могут быть разные Тафелевские наклоны протекающих процессов, а также рост поверхностного заполнения H_{ads} , что должно приводить к уменьшению вероятности непосредственного разряда HClO на электроде. [26]. Для всех рассмотренных материалов величина катодной плотности тока не оказывает существенного влияния на содержание хлорат-ионов. С увеличением катодной плотности тока скорость восстановления ClO_3^- растет и концентрация хлората в растворе незначительно уменьшается. При изменении плотности тока в 5 раз выход по току хлората изменяется в пределах 1% при среднем значении $\text{ВТ}(\text{NaClO}_3)=3-4\%$.

Влияние температуры

Изменение температуры в интервале 15–45 °С не оказывает существенного влияния на динамику образования гипохлорита натрия при электролизе в ячейке с неразделенным электродным пространством. Повышение температуры приводит к незначительному уменьшению концентрации активного хлора и более существенному концентрации хлората в объеме раствора. Необходимо отметить, что понижение температуры ниже 15°C перестает влиять на скорость накопления гипохлорита и хлората в растворе. Литературные данные по влиянию температуры на концентрацию гипохлорита и хлората при электролизе в ячейке без мембраны носят противоречивый характер. Например, в [27] с ростом температуры наблюдается понижение концентрации хлората, а авторы [28] наблюдали рост выхода по току гипохлорита с ростом температуры, в [29] описывается экстремальная зависимость скорости накопления гипохлорита с максимумом при 313 К. Такой неоднозначный характер влияния температуры связан с различной температурной зависимостью скоростей анодных и катодных процессов, которая определяется многими факторами: природой материала и соотношением площадей катода и анода, гидродинамическим режимом проведения электролиза, концентрацией хлорида натрия, способом организации электролиза (проточная или стационарная система).

Влияние гидродинамических условий проведения электролиза

При электролизе раствора хлорида натрия в ячейке с разделенным электродным пространством перемешивание анолита приводит к резкому (в 2,5 раза) уменьшению концентрации хлората и росту (примерно в 1,5 раза) содержания гипохлорита натрия в объеме по сравнению с проведением электролиза без перемешивания. Необходимо отметить, что изменение интенсивности перемешивания практически не оказывает влияния на содержание активного хлора и хлората. Такая закономерность указывает на участие в процессе образования хлората незакрепленных на поверхности электрода промежуточных кислородсодержащих соединений хлора, например, HClO и HClO_2 . Перемешивание раствора приводит к отводу этих соединений в объем, что приводит к существенному уменьшению их поверхностной концентрации и, как следствие, к уменьшению скорости анодного образования ClO_3^- .

Проведение электролиза в ячейке без мембраны в условиях перемешивания электролита приводит, к некоторому росту концентрации хлората и незначительному уменьшению скорости накопления в объеме гипохлорита натрия. Чем дольше протекает электролиз, тем эффект уменьшения концентрации АХ при росте ин-

тенсивности перемешивания становится более выраженным. Ионы ClO^- довольно легко восстанавливаются на катоде, и способны окисляться на аноде с образованием хлората, [30–32]. Как показано выше, основной вклад в уменьшение ВТ активного хлора во времени вносит его восстановление на катоде и незначительный вклад – окисление на аноде. Так как анодное превращение гипохлорита не зависит от интенсивности перемешивания, то несущественное уменьшение его концентрации с ростом скорости перемешивания раствора в ячейке без мембраны указывает на диффузионный характер катодного превращения ClO^- , что хорошо согласуется с [30–32].

Таким образом, хотя гидродинамические условия проведения процесса в электролизере без мембраны не оказывают существенного влияния на кинетику накопления хлората и гипохлорита в растворе, для понижения содержания хлората процесс целесообразно проводить при минимальной скорости движения электролита.

Выводы

Для получения растворов с максимальной концентрацией гипохлорита натрия и минимальной концентрацией хлората необходимо проводить электролиз раствора NaCl (9 г/л) в электролизере без мембраны с композиционным анодом $\text{Ti/SnO}_2\text{-IrO}_2$ и катодом из Ni или стали при близких анодных и катодных плотностях тока в интервале температур 15–25^oС и минимальной скорости движения электролита относительно электродов. При проведении в течение 90 мин. электролиза изотонического раствора NaCl в электролизере периодического действия с неразделенным электродным пространством с использованием Ni катода и $\text{Ti/SnO}_2\text{-IrO}_2$ анода, при анодной и катодной плотностях тока 40 mA/cm^2 и объемной плотности тока 650 mA/l можно получить раствор, содержащий 500 mg/l гипохлорита натрия и менее 20 mg/l хлората натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арчаков А.И., Карузина И.И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии // Вестник АМН СССР. – 1988. – № 1. – С.14-28.
2. Гостищев, В.К., Федоровский Н.М. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии // Хирургия. – 1994. – № 4. – С.48-50.
3. Сергиенко, В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства // Эфферентная терапия. – 1996. – № 4. – С.28-31.
4. Гринберг В.А., Скундин А.М., Тусева Е.К. Электролиз особо чистых растворов гипохлорита натрия меди-

цинского назначения // Электрохимия. – 1997. – Т.33. – № 5. – С.624-628.

5. Production of sodium hypochlorite in an electrolyser equipped with a ceramic membrane / Bashtan S.Yu., Goncharuk V.V., Chebotareva R.D., Belyakov V.N., Linkov V.M. // Desalination. – 1999. – Vol.126. – P.77-82.

6. Krstajic N., Nakic V., Spasojevic M. Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anionic membrane // J. of Applied Electrochemistry. – 1991. – Vol.21. – № 7. – P.637-641.

7. The study of the electrooxidation of chloride at $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ electrode using CV and radiotracer techniques and evaluating by electrochemical kinetic simulation methods / Tomcsanyi L., De Battisti A., Hirschberg G., Varga K., Liszi J. // Electrochimica Acta. – 1999. – Vol. 44. – P.2463-2472.

8. Product and and by-product formation in electrolysis of dilute chloride solutions Polcaro A. M., Vacca A., Mascia M., Ferrara F. // J Appl Electrochem. – 2008. – Vol.38. – P.979-984.

9. Czarnetzki L.R., Janssen L.J. Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ anode // Journal of Applied Electrochemistry. – 1992. – Vol.22. – № 4. – P.315-324.

10. Carrell Morris The Acid Ionization Constant of HOCl from 5 to 35 // The Journal of Physical Chemistry. – 1966. – Vol.70. – № 12. – P.3798-3805.

11. Спектрофотометрическое определение констант диссоциации хлорноватистой кислоты при различных температурах / Осинска-Таневска С.М., Быняева М.К., Мищенко К.П., Флис И.Е. // Журн. прикл. химии. – 1963. – Т.36. – №. 6. – С.1212-1217.

12. Effects of a Low Concentration Hypochlorous Acid Nasal Irrigation Solution on Bacteria, Fungi, and Virus / Hyun Jik Kim, Jeung-Gweon Lee, Ju Wan Kang, Hyung-Ju Cho, Hyun Su Kim, Hyung Kwon Byeon, Joo-Heon Yoon // The Laryngoscope. – 2008. – Vol.118. – Issue 10. – P.1862-1867.

13. Величенко А.Б., Плаксиенко И.Л., Лукьяненко Т.В. Определение кислородсодержащих соединений хлора (I,III,V) в препаратах ветеринарного и медицинского назначения на основе гипохлорита натрия // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С.14-18.

14. Gerrard, W.A., Steele B.C.H. Microstructural Investigations on Mixed $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ Coatings // Journal of Applied Electrochemistry. – 1978. – Vol.8. – P.417-425.

15. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с разделенным электродным пространством // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 2. – С.121-127.

16. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С.199-204.

17. Trasatti S., Lodi G. Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxides in S. Trasatti (Ed.) // Electrodes of conductive metallic oxides. Part B. – Amsterdam: Elsevier, Chapter 10, 1981.

18. Trasatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of

oxygen and chlorine // *Electrochim. Acta.* – 1984. – Vol.29. – № 11. – P.1503-1512.

19. *Chang H., Johnson D.C.* Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions – Chronoamperometric and voltammetric studies of the nucleation and electrodeposition of beta-lead dioxide at a rotated gold disk electrode in acidic media, // *J. Electrochem. Soc.* – 1989. – Vol.136. – № 2. – P.17-22.

20. *Siddiqui M.S.* Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate // *Water Research.* – 2006. – Vol.30. – № 9. – P.2160-2170.

21. *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 / Yeon Jung Jung, Ko Woon Baek, Byung Soo Oh, Joon-Wun Kang // *Water research.* – 2010 – Vol.44. – Issue: 18. – P.5345-5355.

22. *Czarnetzki, L.R., Janssen L.J.J.* Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO₂-TiO₂ anode // *J. of Applied Electrochemistry.* – 1992. – Vol.22. – № 4. – P.315-324.

23. *Cornell, Ann, Bo Ha.* Ruthenium Based DSA in Chlorate Electrolysis // *Critical Anode Potential and Reaction Kinetics.* – 2003. – Vol.48. – P.473-481.

24. *Trasatti S.* Electrocatalysis: Understanding the Success of DSA® // *Electrochimica Acta.* – 2000. – Vol.45. – P.2377-2385.

25. *Booth J.S., Hamzah H., Kuhn A.T.* Chlorate formation and reduction in undivided hypochlorite cells // *Electrochimica*

Acta. – 1968. – Vol.25. – P.1347-1350.

26. *Modern Aspects of Electrochemistry* / White R.E., Bockris J.O'M., Conway B.E. (eds.). – New York: Plenum Press. – 1986. – Vol.18. – 374 p.

27. *On the electrolysis* of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate / S. Neodo, D. Rosestolato, S. Ferro, A. De Battisti // *Electrochimica Acta.* – 2012. – Vol.80. – P.282-291.

28. *Kelsall G. H.,* Hypochlorite electro-generation. I. A parametric study of a parallel plate electrode cell // *J. Appl. Electrochem.* – 1984. – Vol.14. – P.177-186.

29. *Rengarajan V., Sozhan G., Narasimham K.C.* Influence factors in the electrolytic production of sodium hypochlorite // *Bulletin of Electrochemistry.* – 1996. – Vol.12. – P.327-328.

30. *On the electrolysis* of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate / S. Neodo, D. Rosestolato, S. Ferro, A. De Battisti // *Electrochimica Acta.* – 2012. – Vol.80. – P.282-291.

31. *Tasaka A., Tojo T.* Anodic Oxidation Mechanism of Hypochlorite Ion on Platinum Electrode in Alkaline Solution // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – Vol.132. – № 8. – P.1855-1859.

32. *Wu Jiann-Kuo* Kinetics of the Reduction of Hypochlorite Ion // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – Vol.134. – № 6. – P.1462-1467.

Поступила в редакцию 24.02.2014