

*Д.В. Гиренко*

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ В БЕЗДИАФРАГМЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

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

В присутствии  $\text{NaHCO}_3$  происходит буферизация рН приэлектродных пространств и, как следствие, увеличение скорости восстановления кислорода на катоде с генерацией пероксида водорода. Буферизация прианодного пространства приводит к росту поверхностной концентрации кислородсодержащих частиц радикального типа  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , что способствует появлению в растворе пероксикарбонат аниона  $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$  или карбонат анион-радикала  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ . Образование относительно долгоживущих перекисных соединений переносит долю поверхностных электродных процессов в объем раствора, что приводит к уменьшению концентрации активного хлора и дополнительному накоплению хлоратов. Уже при концентрации 0,02 М  $\text{NaHCO}_3$  содержание хлоратов возрастает в 2,5–3,0 раза по сравнению с исходным раствором. Таким образом, для получения растворов гипохлорита натрия, содержащих минимально возможное количество хлоратов необходимо использовать исходные растворы, не содержащие карбонатов, гидрокарбонатов и растворенного диоксида углерода или проводить предварительную их декарбонизацию.

**Ключевые слова:** гипохлорит натрия, хлорат натрия, кинетика, электролиз, синтез.

Основными требованиями к растворам гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии является их высокая чистота (отсутствие хлоритов и минимальная концентрация хлоратов), а также рН на уровне 7,5–8,5. 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 или неразделенным электродным пространством. Оба способа имеют свои преимущества и недостатки. Наличие диафрагмы усложняет и удорожает конструкцию электролизера, но позволяет получать растворы с максимально возможной концентрацией активного хлора (АХ). Кроме того, при электролизе в электролизере с разделенным электродным пространством происходит резкое понижение рН анолита, что приводит к насыщению раствора хлором. Такие растворы без дополнительной корректировки их кислотности не могут быть использованы в медицине и ветеринарии. Отсутствие диафрагмы удешевляет и упрощает конструкцию электролизера, получаемые растворы имеют кислотность близкую к оптимальной и не требуют обычно существенной корректиров-

ки рН, однако, при этом происходит потеря части гипохлорита из-за его восстановления на катоде [1].

Следует отметить, что синтез низкоконтрированных растворов гипохлорита натрия является весьма чувствительным процессом присутствию неорганических микропримесей. Наиболее целесообразным, с этой точки зрения, является использование для приготовления исходных растворов хлорида натрия высокой чистоты и бидистиллированной воды. Однако для получения растворов гипохлорита натрия в не лабораторных условиях применение бидистиллированной воды не является оправданным в виду высокой ее стоимости. В зависимости от назначения синтезируемых растворов гипохлорита натрия, исходные растворы  $\text{NaCl}$  могут готовиться на воде получаемой методом обратного осмоса, ионообменной адсорбции, а также на природной артезианской или гидрокарбонатно-хлоридно-натриевой воде. Необходимо отметить, что даже в самой чистой в воде всегда содержатся в том или ином количестве гидрокарбонат и растворенный углекислый газ, концентрация которого может достигать от 1 до 30 мг/л в зависимости от условий хранения, места и способа водоподготовки [2]. Если очис-

тка проводится классическим способом, включающим адсорбцию на активированных углях и катионитах, то в такой подготовленной воде будут содержаться гидрокарбонаты, и их содержание будет зависеть исходной временной жесткости.

Таким образом, целью работы является изучение влияния добавки гидрокарбоната натрия на закономерности получения растворов гипохлорита натрия в бездиафрагменном электролизере.

#### Методика эксперимента

Все эксперименты проводились в бездиафрагменной ячейке сделанной из полиметилметакрилата толщиной 8 мм. Объем электролита составлял 250 см<sup>3</sup>. Анодом служила платина площадью 4,4 см<sup>2</sup>, а катодом – никелевая пластина (8,8 см<sup>2</sup>). Перемешивание осуществляли с помощью компактной электрической мешалки. рН растворов определяли иономером универсальным ЭВ-74. Электроды поляризовали от источника постоянного тока Б5-43. Перемешивание осуществляли компактной электрической мешалкой.

Все растворы готовили на бидистиллированной воде, хлорида и гидрокарбоната натрия марки «х.ч.».

Концентрацию гипохлорита, хлорита и хлората натрия в получаемых растворах определяли методом йодометрии, описанным в [3]. В данной работе для удобства анализа результатов эксперимента концентрация растворенного молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона приведена в пересчете на гипохлорит натрия.

Выход хлората натрия (ВП, %) рассчитывали по формуле:

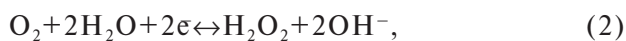
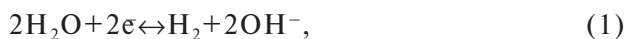
$$\text{ВП} = \frac{n \cdot 60 \cdot F \cdot V \cdot w_i}{M_i \cdot I \cdot t} 100\% ,$$

где n=6 для NaClO<sub>3</sub>; w<sub>i</sub> – концентрация NaClO<sub>3</sub> в растворе, г/л; t – время электролиза, мин; V – объем электролита, л; F=26,8 А·ч; M<sub>i</sub> – молярная масса NaClO<sub>3</sub>, г/моль; I – сила тока электролиза, А.

#### Результаты и обсуждение

При электролизе низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в ячейке без диафрагмы в течение первых 10 минут электролиза, в зависимости от условий проведения процесса (концентрация NaCl, объемная и электродные плотности тока, материал электродов [4]), рН увеличивается до 7,5–8,2 и далее практически не изменяется (рис. 1). Значение рН при этом определяется, в основном, количеством образо-

вавшихся к данному моменту времени гидроксид ионов на катоде и ионов гидроксония на аноде. В процессе электролиза на катоде протекает основная реакция выделения водорода (1) и реакция восстановления выделяющегося на аноде кислорода, который существует, как в растворенном виде, так и виде газовой эмульсии (2–3):



Подкисление анодного пространства обусловлено протеканием реакции выделения кислорода (4), а также реакциями образования кислородсодержащих соединений хлора (6–10):



$$E = 1,51 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]} - \frac{2,303RT}{2F} \text{pH} ; \quad (6)$$



$$E = 1,63 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{[\text{HClO}]^2}{P_{\text{Cl}_2}} - \frac{2,303RT}{F} \text{pH} ; \quad (7)$$



$$E = 1,64 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{[\text{HClO}_2]}{[\text{HClO}]} - \frac{2,303RT}{F} \text{pH} ; \quad (8)$$

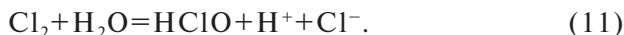


$$E = 1,73 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{[\text{ClO}_2^-]}{[\text{HClO}]} - \frac{3 \cdot 2,303RT}{2F} \text{pH} ; \quad (9)$$

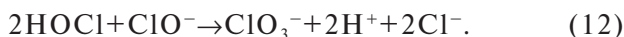


$$E = 1,21 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-]}{[\text{HClO}_2]} - \frac{3 \cdot 2,303RT}{2F} \text{pH} . \quad (10)$$

Образование молекулярного хлора (5) не приводит непосредственно к изменению рН анолита, однако, при взаимодействии с водой он диспропорционирует с образованием хлорноватистой кислоты и генерацией протона:



При pH 5–8, когда в растворе одновременно находятся хлорноватистая кислота и гипохлорит ион, может протекать медленная при комнатных температурах реакция диспропорционирования:



Для применения растворов гипохлорита натрия в медицине и ветеринарии их pH должен находиться в диапазоне 7,5–8,5. Проведение электролиза в электролизере без диафрагмы, таким образом, является самым простым, с точки зрения реализации, способом получения растворов с необходимым уровнем pH.

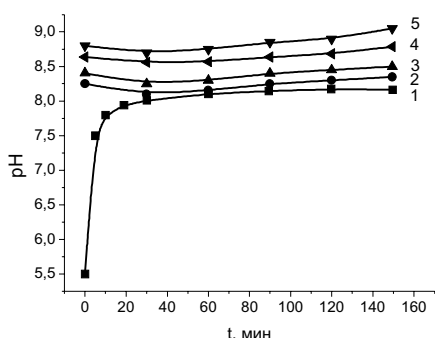


Рис. 1. Изменение pH раствора при электролизе в ячейке без диафрагмы раствора 9 г/л NaCl (1)+X NaHCO<sub>3</sub>, где X: 0,05 М (кривая 2); 0,07М (кривая 3); 0,1 М (кривая 4); 0,2 М (кривая 5). Анодная плотность тока 40 мА/см<sup>2</sup>, температура 20°С

Присутствие добавки гидрокарбоната натрия в исходном растворе хлорида натрия при электролизе в ячейке без диафрагмы может позволить повысить его буферную емкость и при необходимости скорректировать pH. Повышение pH до 8,5–9,0 улучшает стабильность растворов в процессе хранения, а также несколько усиливает их бактерицидные свойства [5]. Однако введение NaHCO<sub>3</sub> приводит к уменьшению скорости накопления активного хлора и существенному росту скорости накопления хлората: в 3,0–3,5 раза для 0,05 М и в 4,0–4,5 раза для 0,1 М NaHCO<sub>3</sub> (рис. 2–3). Вероятнее всего, это явление не является следствием изменения pH раствора, т.к. при концентрации бикарбоната 0,01–0,05 М pH электролита не существенно отличается от фонового. Введение гидрокарбоната в ячейку без диафрагмы начинает оказывать заметное влияние на pH раствора только при концентрациях более 0,07 М (рис. 1).

При электролизе разбавленного раствора NaCl в электролизере с неразделенным электродным пространством выход по току кислоро-

да составляет 40–60%. Часть выделяющегося кислорода растворяется в электролите и восстанавливается на катоде. Согласно [7], для pH=5–12 катодное восстановление кислорода протекает через образование пероксида водорода по реакциям (2) и (3). Реакция (2) быстрее реакции (3) и пероксид водорода накапливается в объеме раствора [8]. Как было показано ранее [4], дополнительный обдув катода генерируемым на аноде кислородом приводит к понижению концентрации гипохлорита и росту концентрации хлората в объеме раствора. Образующаяся перекись водорода, вероятно, приводит к дополнительному накоплению хлоратов при проведении процесса в электролизере без диафрагмы.

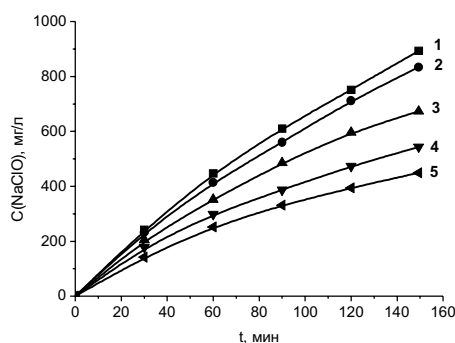


Рис. 2. Зависимость концентрации NaClO во времени при электролизе раствора 9 г/л NaCl (кривая 1) в ячейке без диафрагмы в присутствии NaHCO<sub>3</sub>: 0,05 М (кривая 2); 0,07 М (кривая 3); 0,1 М (кривая 4); 0,2 М (кривая 5). Анодная плотность тока 40 мА/см<sup>2</sup>; катодная плотность тока 20 мА/см<sup>2</sup>; температура 20°С

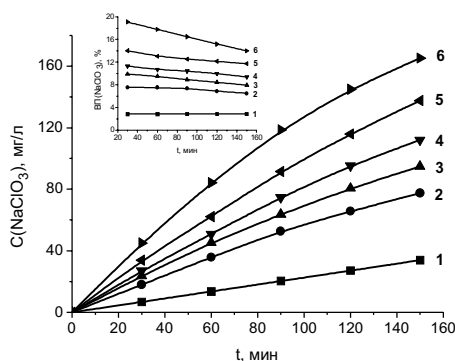


Рис. 3. Зависимость концентрации и выхода NaClO<sub>3</sub> во времени при электролизе раствора 9 г/л NaCl (кривая 1) в ячейке без диафрагмы в присутствии NaHCO<sub>3</sub>: 0,02 М (кривая 2); 0,05 М (кривая 3); 0,07 М (кривая 4); 0,1 М (кривая 5); 0,2 М (кривая 5). Анодная плотность тока 40 мА/см<sup>2</sup>; температура 20°С

При введении бикарбоната натрия в раствор добавка оказывает буферизирующее действие, как в объеме раствора, так и в электродных пространствах [6]. Например, присутствие в объе-

ме  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  приводит к уменьшению и одновременной стабилизации рН в прикатодном пространстве на уровне 9,3–9,6 по сравнению с фоновым раствором 0,5 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (рН=6), где рН приэлектродного слоя в условиях катодной поляризации повышается до 10,5–10,8. Необходимо отметить, что скорость катодного восстановления кислорода является рН-зависимой реакцией и ее скорость растет с увеличением концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в приэлектродном слое. Понижение рН прикатодного пространства приводит к увеличению скорости образования пероксида водорода. На увеличение скорости восстановления кислорода в присутствии карбонатов и  $\text{CO}_2$  указывается также в [9].

Даже при низких концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  М) потенциал реакции (13) является более положительным, чем потенциалы полуреакций (8)–(10) (рис. 4).

$$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1,776 \text{ В};$$

$$E = 1,776 + \frac{2,303RT}{2F} \lg[\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}. \quad (13)$$

Окисление гипохлорита и хлорноватистой кислоты пероксидом водорода можно представить следующими уравнением:



Дальнейшее превращение хлорита в хлорат может протекать в избытке гипохлорит иона в результате быстрой объемной реакции (15) [10]:



О возможности протекания суммарной реакции (14) и (15) также делается предположение в [11].

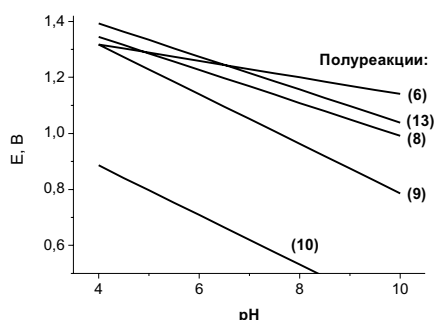
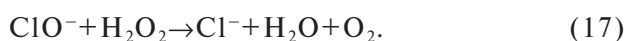
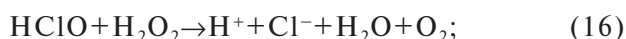
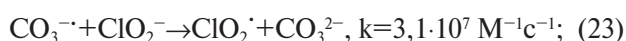
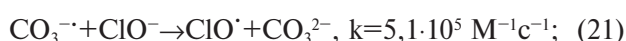


Рис. 4. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от рН (диаграмма Пурбе) для полуреакций (6), (8), (9), (10) и (13). Концентрации форм:  $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-5}$  М;  $[\text{HClO}]=10^{-3}$  М;  $[\text{Cl}^-]=0,15$  М;  $[\text{HClO}_2]=[\text{ClO}_2^-]=10^{-5}$  М;  $[\text{ClO}_3^-]=10^{-4}$  М

Полуреакции (9) и (10) имеет самую сильную зависимость от рН (рис. 4.). При росте рН раствора и увеличении концентрации гидрокарбоната натрия протекание реакции (14) становится еще более вероятным направлением образования хлорита, а затем и хлората натрия. Сравнение потенциалов реакции (13) и реакции (10) указывает также на возможность окисления пероксидом водорода  $\text{HClO}_2$  до  $\text{ClO}_3^-$ . В то же время при рН > 6,5 пероксид водорода может выступать в качестве восстановителя хлорноватистой кислоты: начинает протекать реакция (21), а затем (22), что приводит к дополнительной потере активного хлора в растворе.



Еще одним объяснением эффекта влияния добавки гидрокарбоната натрия на скорость накопления активного хлора и хлората в процессе электролиза низкоконцентрированных растворов  $\text{NaCl}$  является возможность образования на аноде продуктов окисления  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  соединений пероксидного типа — пероксикарбонат аниона  $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$  или карбонат анион-радикала  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ . Буферизация прианодного пространства приводит к росту поверхностной концентрации кислородсодержащих частиц радикального типа  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , что способствует образованию долгоживущих карбонат-радикалов [11–13]:



Образующиеся карбонат-радикалы отводятся в объем, увеличивая тем самым время жизни поверхностных кислородсодержащих частиц и уменьшая вероятность их превращения в молекулы кислорода. Особенно это важно, когда электрохимическое окисление АХ протекает в условиях диффузионной кинетики и благодаря этому поверхностная реакция частично переносится в объем электролита, что и приводит к дополнительной потере активного хлора и росту концентрации хлората натрия.

На возможность протекания реакций (18)–(24) указывает тот факт, что при проведении электролиза растворов NaCl в электролизере с разделенным электродным пространством при принудительном поддержании pH анолита на уровне 8,0–8,2 в присутствии незначительных концентраций гидрокарбоната натрия 0,001–0,005 М или в условиях продувки CO<sub>2</sub> наблюдается более чем трехкратный рост скорости накопления хлоратов в объеме при одновременном уменьшении скорости накопления гипохлорита.

#### Выводы

Введение гидрокарбонат иона в качестве добавки приводит к уменьшению скорости накопления гипохлорита и росту скорости образования хлоратов при электролизе раствора 9 г/л NaCl в электролизере с неразделенными электродными пространствами. В присутствии NaHCO<sub>3</sub> происходит буферизация приэлектродных пространств и, как следствие, увеличение скорости восстановления кислорода на катоде с образованием пероксида водорода и образование на аноде пероксикарбонат аниона C<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> или карбонат анион-радикала CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>. Генерирование относительно долгоживущих перекисных соединений приводит к потере части активного хлора и дополнительному накоплению хлоратов в растворе. Таким образом, для получения растворов гипохлорита натрия, содержащих минимально возможное количество хлоратов необходимо использовать исходные растворы, не содержащие карбонатов, гидрокарбонатов и растворенного диоксида углерода или проводить предварительную их декарбонизацию, например, методом ионообменной адсорбции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rudolf M., Rousar I., Krysa J. Cathodic reduction of hypochlorite during reduction of dilute sodium chloride solution // J. Appl. Electrochem. – 1995. – Vol.25. – P.155-165.
2. The measurement of dissolved and gaseous carbon dioxide concentration / Zosel J., Oelbner W., Decker M. at all // Measur. Sci. Technol. – 2011. – Vol.22. – P.1-45.
3. 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.
4. 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.121-127.
5. Granum P.E., Magnussen J. The effect of pH on hypochlorite as disinfectant // International Journal of Food

Microbiology. – 1987. – Vol.4. – P.183-186.

6. Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell / C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin, B. Tribollet // J. Appl. Electrochem. – 1997. – Vol.27. – P.482-492.
7. Newman J., Thomas-Alyea K.E. *Electrochemical Systems*, NJ: John Wiley & Sons, 2004. – 647 p.
8. King F., Litke C.D., Tang Y. Effect of interfacial pH on the reduction of oxygen on copper in neutral NaClO<sub>4</sub> solution // J. Electroanal. Chem. – 1995. – Vol.384. – P.105-113.
9. Vega J.A., Mustain W.E. Effect of CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> on oxygen reduction in anion exchange membrane fuel cells // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol.55. – P.1638-1644.
10. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins / Garcia-Villanova R.J., Dantas Leite M.V.O., Hierro J.M.H., Alfageme S.C., Hernandez C.G. // Science of the Total Environment. – 2010. – Vol.408. – P.2616-2620.
11. Siddiqui M.S. Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate // Water Research. – 2006. – Vol.30. – № 9. – P.2160-2170.
12. 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.
13. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution // J. Phys. and Chem. Ref. Data. – 1988. – Vol.17. – P.1027-1284.

Поступила в редакцию 10.10.2014

#### INFLUENCE OF SODIUM BICARBONATE ADDITIVES ON THE SYNTHESIS OF SODIUM HYPOCHLORITE IN A NON-DIAPHRAGM ELECTROLYSIS CELL

D.V. Girenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

*In this work, we studied the effect of the addition of sodium bicarbonate on the kinetics of the synthesis of sodium hypochlorite from 0.15 M NaCl solution in an electrolytic cell with undivided electrode spaces. In the presence of NaHCO<sub>3</sub>, pH buffering occurs in near-electrode spaces, and, as a result, the rate of oxygen reduction on the cathode increases with the generation of hydrogen peroxide. Buffering of the near-anode space leads to an increase in the surface concentration of oxygen-containing particles of radical type OH<sub>ads</sub> which promotes the emergence of peroxy-carbonate anion C<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> or carbonate anion-radical CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> in the solution. The formation of relatively long-lived peroxy-compounds results in transferring the part of the electrode surface processes to the bulk solution that reduces the concentration of active chlorine and the additional accumulation of chlorate. At the NaHCO<sub>3</sub> concentration of 0.02 M, the chlorate content increases 2.5–3.0 times as compared with the initial solution. Thus in order to prepare hypochlorite solutions with the smallest possible amount of chlorate, it is necessary to use initial solutions which are free from carbonates, bicarbonates, and dissolved carbon dioxide, or to carry out the preliminary decarbonization.*

**Keywords:** sodium hypochlorite; sodium chlorate; kinetics; electrochemical synthesis.

#### REFERENCES

1. Rudolf M., Rousar I., Krysa J. Cathodic reduction of hypochlorite during reduction of dilute sodium chloride solu-

- tion. *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, pp.155-165.
2. Zosel J., Oelbner W., Decker M. The measurement of dissolved and gaseous carbon dioxide concentration. *Measur. Sci. Technol.*, 2011, vol. 22, pp. 1-45.
3. Velichenko A.B., Plaksienko I.L., Lukyanenko T.V. Opredelenie kislorodsoderzhaschikh soedineniy khloro (I,III,V) v preparatakh veterinarnogo i meditsinskogo naznacheniya na osnove gipokhlorita natriya [Determination of chlorine(I, III, V) oxygen compounds in veterinary and medical preparations based on sodium hypochlorite]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2006, vol. 6, pp. 14-18. (in Russian).
4. Girenko D.V., Piletskaya A.A., Velichenko A.B. Elektroliz nizekotsentrirovannykh rastvorov khlorida natriya v elektrolizere s nerazdelennym elektrodnyim prostranstvom. Vliyanie kontsentratsii NaCl [Electrolysis of a dilute solution of sodium chloride in an electrolytic cell with an undivided electrode space. Effect of NaCl concentration]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 3, pp. 121-127. (in Russian).
5. Granum P.E., Magnussen J. The effect of pH on hypochlorite as disinfectant. *Int. J. Food Microbiol.*, 1987, vol. 4, pp. 183-186.
6. Deslouis C., Frateur I., Maurin G., Tribollet B. Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, vol. 27, pp. 482-492.
7. Newman J., Thomas-Alyea K.E., *Electrochemical Systems*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2004. 647 p.
8. King F., Litke C.D., Tang Y. Effect of interfacial pH on the reduction of oxygen on copper in neutral NaClO<sub>4</sub> solution. *J. Electroanal Chem.*, 1995, vol. 384, pp. 105-113.
9. Vega J.A., Mustain W.E. Effect of CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> on oxygen reduction in anion exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 1638-1644.
10. Garcia-Villanova R.J., Dantas Leite M.V.O., Hierro J.M.H., Alfageme S.C. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins. *Sci. Total Environ.*, 2010, vol. 408, pp. 2616-2620.
11. Siddiqui M.S. Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate. *Water Research*, 2006, vol. 30, pp. 2160-2170.
12. 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, pp. 945-953.
13. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, vol. 17, pp. 1027-1284.