

УДК 681.54+661.4

Д.В. Гиренко, А.А. Гиренко, А.Б. Величенко

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

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

Основным элементом технологии получения растворов гипохлорита натрия высокой чистоты для медицины и ветеринарии является автоматизированный электрохимический реактор, в котором синтез растворов осуществляется в последовательно соединенных электрохимических ячейках проточного типа без разделенного электродного пространства с титановым катодом и оксидным композиционным анодом. Одна установка позволяет получить 10 л/ч раствора, содержащего 1000 мг/л NaClO и менее 15 мг/л NaClO₃ (рН 8,5). Реактор оборудован системой автоматизированного контроля и управления работой, надежным силовым источником питания и автономным модулем подачи исходного раствора с заданной скоростью, выполненным на базе перистальтического насоса. Система контроля и управления обеспечивает жесткое соблюдение норм технологического регламента работы электролизера, что обеспечивает синтез растворов гипохлорита натрия заданного состава и высокой чистоты. Установки могут работать в параллельной схеме включения и управляться удаленно с операторской ЭВМ.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, электролиз, электрохимический реактор, автоматизация.

Введение

Растворы гипохлорита натрия (ГХН) проявляют высокую биологическую активность в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, большинства патогенных грибов, вирусов и простейших [1]. Активные компоненты таких растворов (гипохлорит ион и хлорноватистая кислота) способны снижать резистентность микрофлоры к антибиотикам, повышать их эффективность, нейтрализовать токсические метаболиты, представленные продуктами распада микробов, лейкоцитов и тканей, оказывать некролитическое действие и устранять нарушения микроциркуляции физиологических жидкостей [2]. 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 [3]. Растворы гипохлорита натрия практически не токсичны, не вызывают аллергических реакций, а их компоненты не накапливаются в организме человека и животных.

Большинство применяемых препаратов ветеринарного и медицинского назначения являются водными растворами с содержанием гипохлорита натрия до 1 г/л и хлорида натрия 4–30 г/л. Однако в составе растворов очень часто присутствуют крайне нежелательные примеси: хлориты, хлораты, хлорорганические соедине-

ния, ионы переходных металлов, появление которых обусловлено как недостатками технологии их получения [4–6], так и недостаточной чистотой исходных реагентов.

Препараты на основе водных растворов гипохлорита натрия должны отвечать требованиям высокой чистоты (отсутствие или минимально допустимая концентрация примесей органических и неорганических веществ, являющихся токсичными для животных и человека) и высокой стабильности (срок хранения при комнатных температурах должен составлять не менее 3–6 месяцев).

В настоящее время разработана технология получения высокочистых и стабильных растворов гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии [7]. Основным элементом технологической схемы является специально сконструированный электрохимический реактор, в котором происходит получение низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты. Каждый из реакторов является отдельным модулем, сконструированным, как для автономной работы, так и для работы в параллельной схеме включения в условиях промышленного производства. Такая концепция позволяет осуществлять получение растворов в необходимых количествах, а наличие нескольких одновременно работающих электролизеров существенно понижает вероятность полной остановки производственного цикла по причине проведения регламентного обслуживания или выхода из строя одного из них.

Конструкция электролизера включает три последовательно соединенные бездиафрагменные проточные электрохимические ячейки коаксиального типа (рис. 1). Трубчатый катод (90 см^2) выполнен из титана марки ВТ1-0, анод (60 см^2) представляет собой титановый стержень с композиционным оксидным покрытием на основе SnO_2 , дополнительно содержащим оксиды платиновой группы для обеспечения требуемой электрокаталитической активности и селективности анодного материала. Отсутствие мембраны в электрохимических ячейках упрощает и удешевляет конструкцию, уменьшает затраты электроэнергии, позволяет получать растворы гипохлорита натрия, не требующие дополнительной корректировки pH.

Электролизер снабжен надежным гальваностатическим силовым источником тока. Автономная система подачи электролита выполнена в виде отдельного модуля на базе специально сконструированного перистальтического насоса, в котором жидкость продавливается через эластичную трубку TYGON[®] XL-60, изготовленную из инертного полимерного материала, что исключает непосредственный контакт ра-

створа хлорида натрия с движущимися металлическими частями и обеспечивает необходимую его стерильность и чистоту. При этом исходный раствор может подаваться с точно заданной объемной скоростью.

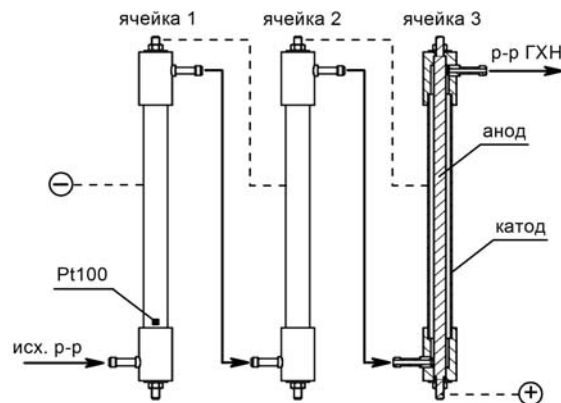


Рис. 1. Гидравлическая и электрическая схема последовательного включения электрохимических ячеек электролизера: транспортные потоки (сплошная линия); электрическая цепь (пунктирная линия); Pt100 – термосопротивление

При содержании в исходном растворе 9 г/л NaCl , токовой нагрузке 3 А и использовании трех проточных электрохимических ячеек одна установка позволяет получить 10 л/ч раствора, содержащего 1000 мг/л NaClO и менее 15 мг/л NaClO_3 (pH 8,5).

Работа первых прототипов электролизеров, не снабженных системой контроля и управления технологическими параметрами работы, в условиях лабораторного синтеза растворов ГХН выявила существенные недостатки такой конструкции. Эксплуатация электролизера требовала наличие квалифицированного персонала для обслуживания и непрерывного наблюдения за работой устройства. Отклонения параметров электролиза от заданных технологическим регламентом приводило к изменению требуемого состава растворов ГХН.

В связи с этим была поставлена задача создания электрохимического реактора синтеза растворов гипохлорита натрия, оборудованного системой автоматизированного контроля и управления его работой. При этом необходимо обеспечить возможность организации управления производственным участком до 30 параллельно работающих электролизеров с помощью удаленной операторской ЭВМ.

Результаты и обсуждение

Основные факторы воздействия, вследствие которых могут произойти отклонения параметров синтеза препарата от заданных технологическим регламентом, можно разделить на не-

сколько нижеперечисленных групп.

1. Параметры исходных растворов:

а – концентрация;

б – температура.

2. Параметры работы отдельных узлов реактора:

а – состояние электродов электрохимических ячеек;

б – работа перистальтического насоса;

в – работа силового блока питания электролизера.

Для максимального соблюдения норм технологического регламента работы электролизера, кроме контроля приведенных выше параметров необходимо обеспечить дополнительные уровни автоматизированного контроля и управления:

1 – времени работы установки в режиме получения растворов;

2 – заполнения системы исходным раствором перед началом работы и промывки дистиллированной водой в конце работы перед выключением установки;

3 – наличия исходного раствора;

4 – переполнения приемной емкости;

5 – наличия утечки электролита из гидравлических цепей электролизера и насоса;

6 – индикации текущих режимов электролиза (ток, суммарное напряжение на электролизере и напряжение на каждой из электрохимических ячеек);

7 – прекращения электролиза и отключения насоса в случае отклонения от заданных параметров работы установки или в случае возникновения других внештатных ситуаций с визуальной и звуковой сигнализацией (аварийный режим);

8 – дистанционного контроля и управления электролизерами с операторской ЭВМ.



Рис. 2. Прототип электрохимического реактора синтеза растворов гипохлорита натрия с внешним модулем насоса, оснащенный системой контроля и управления технологическими параметрами на базе микроконтроллера PIC16F876A

Система автоматизированного контроля и

управления работой электрохимического реактора разработана на базе микроконтроллера PIC16F876A компании Microchip-Technology. Установка снабжена шестью кнопками управления (F1–F6) на лицевой панели, звуковой и светодиодной сигнализацией и двухстрочным алфавитно-цифровым жидкокристаллическим дисплеем (ЖКД) с подсветкой (рис. 2).

Контроль параметров исходного раствора

Контроль исходного раствора сводится к мониторингу его концентрации и температуры. В зависимости от требований к получаемым растворам, концентрация хлорида натрия в исходном растворе обычно составляет 9 или 18 г/л. Приготовление такого раствора требует точного взвешивания сухой соли и растворения навески в заданном объеме воды. Для исключения влияния человеческого фактора система контроля проводит мониторинг концентрации исходного раствора на входе в электролизер по его электропроводности с учетом температуры. В гидравлическую схему между перистальтическим насосом и первым электрохимическим модулем встроена проточная кондуктометрическая ячейка, которая представляет собой стеклянную трубку внутренним диаметром 5 мм, с противоположно впаянными платиновыми проволочными микроэлектродами диаметром 0,25 мм и длиной 1–2 мм. Сам электрический преобразователь-кондуктометр выполнен в виде отдельного модуля. Измерение электропроводности производится на переменном токе частотой 170 Гц, сопротивление раствора преобразуется в сигнал напряжения постоянной полярности в диапазоне 100–3000 мВ, который измеряется контроллером. Контроль электропроводности исходного раствора осуществляется как после завершения заполнения электролизера исходным раствором перед началом работы, так и во время синтеза раствора ГХН. При отклонении напряжения на выходе преобразователя на ± 100 мВ, что соответствует отклонению в концентрации ± 500 мг/л, система выдает сообщение о необходимости корректировки концентрации исходного электролита и блокирует запуск, либо останавливает работу установки. Каждый преобразователь в паре с проточной кондуктометрической ячейкой настраивают по эталонному раствору NaCl при температуре 20°C, так чтобы на выходе был сигнал амплитудой 2000 ± 20 мВ. Контроллер оценивает текущую электропроводность раствора с учетом его температуры. Измерение температуры исходного раствора осуществляется преобразователем термосопротивления Pt100 с точностью $\pm 0,15^\circ\text{C}$, который закреплен через термопасту на внешней стороне титанового катода в месте подачи исходного раствора в первую ячейку (рис. 1).

Система одновременно осуществляет мониторинг температуры исходного раствора, которая должна находиться в пределах 15–25°C. При выходе за указанный диапазон контроллер выдает соответствующее предупреждение и блокирует работу электролизера в режиме синтеза растворов.

Если установка будет эксплуатироваться в условиях производства с аналитическим контролем каждой партии исходных растворов, то из ее конструкции может быть исключен кондуктометрический модуль. В этом случае дополнительный контроль концентрации исходного раствора, который позволяет избежать грубых ошибок в приготовлении растворов (более 10%), осуществляется посредством измерения напряжения на электролизере в процессе синтеза, т.к. суммарное напряжение при заданной силе тока электролиза зависит от концентрации раствора при неизменном состоянии электродов.

На рис. 3 приведена зависимость напряжения на трех последовательно соединенных проточных ячейках от концентрации NaCl в исходном растворе при силе тока 3 А. Для концентрации 9 г/л номинальное значение рабочего напряжения составляет $U_n = 13,7 \pm 0,1$ В. При заданных верхнем пороге напряжения $U_{max} = 14,1$ В и нижнем $U_{min} = 13,4$ В в случае отклонения концентрации более чем на 1 г/л происходит переход установки в аварийный режим.

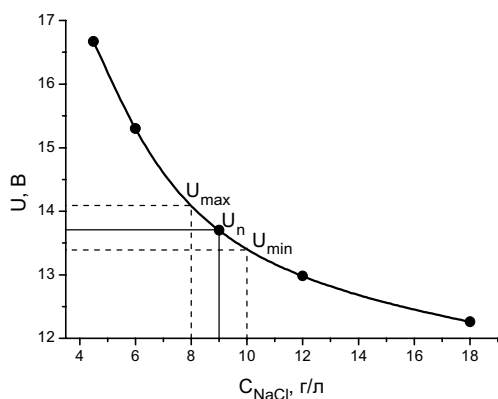


Рис. 3. Зависимость суммарного напряжения на трех последовательно соединенных проточных электрохимических ячейках от концентрации исходного раствора NaCl: ток 3 А; объемная скорость подачи раствора 10 л/ч; $t = 20^\circ\text{C}$

Состояние электрохимических ячеек

Оптимальным способом автоматизированного контроля состояния электрохимических модулей является мониторинг напряжения на каждой ячейке. Напряжение на бездиафрагменной электрохимической ячейке (U) при электролизе в гальваностатических условиях складывается из анодной ($\Delta\phi_A$) и катодной ($\Delta\phi_K$) поля-

ризации электродов, падения напряжения в объеме электролита (IR_Ω):

$$U = \Delta\phi_A + \Delta\phi_K + IR_\Omega.$$

При организации надежного токоподвода к электрохимическим ячейкам падение напряжения на контактах мало, и им можно пренебречь.

В процессе электролиза на аноде основными процессами являются синтез гипохлорита натрия и выделение кислорода, на катоде – выделение водорода, восстановление гипохлорит, хлорит и хлорат ионов [8–10]. Электродные процессы характеризуются поляризацией, величина которой зависит от плотности тока, состава электролита, температуры и состояния поверхности электрода. В процессе работы, как анода, так и катода происходит изменение состояния поверхности, что приводит к уменьшению электрокаталитической активности и росту перенапряжений протекающих электрохимических процессов. Из-за нежелательных примесей в воде и хлориде натрия вследствие подщелачивания приэлектродного пространства [11] может происходить отложение малорастворимых гидроксидов и карбонатов на поверхности титанового катода, что также приводит к росту катодной поляризации. Несмотря на то, что электрохимические проточные модули снабжены размерно-стабильным анодом (DSA), достаточно жесткие условия проведения электролиза (хлорид содержащие растворы и высокие анодные плотности тока) приводят к потере каталитической активности, окислению титановой подложки и, как следствие, существенному росту анодной поляризации и общего напряжения на ячейке. В результате изменения состояния поверхности электродов уменьшается концентрация гипохлорита натрия, растет содержание хлоратов, изменяется pH. Контроль за состоянием электрохимических модулей требует проведения лабораторного анализа каждой партии получаемых растворов ГХН, что возможно только в условиях промышленного или лабораторного синтеза. В условиях автономной работы установки, например в военно-полевых условиях, такой контроль является сложно реализуемым.

На рис. 4 показана зависимость напряжения на той же электрохимической ячейке с поочередно установленными тремя анодами различной степени деградации. Данная ячейка является первой из трех последовательно соединенных в проточном электролизере. Кривая 1 соответствует напряжению на ячейке с новым анодом. Видно, что при токовой нагрузке 3 А

напряжение на ячейке составляет $4,47 \pm 0,01$ В. Кривая 2 соответствует случаю с анодом, который начал терять свою электрокаталитическую активность. Напряжение на ячейке увеличилось на 100–110 мВ. Кривая 3 характеризует состояние ячейки с полностью деградировавшим анодом. Вследствие разрушения электрокаталитического покрытия и начала окисления титановой подложки анода напряжение на ячейке увеличилось на 400 мВ.

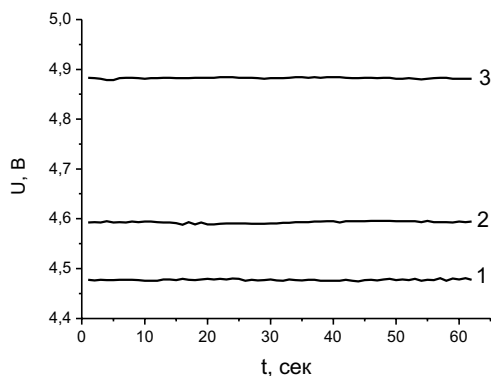


Рис. 4. Напряжение на первой из трех последовательно соединенных проточных электрохимических ячеек, снабженной анодом различной степени деградации: ток 3 А; объемная скорость подачи раствора (9 г/л NaCl) 10 л/ч; $t=20^{\circ}\text{C}$

Необходимо отметить, что аналогово-цифровой 10 разрядный преобразователь микроконтроллера PIC16F877A обеспечивает измерение напряжения с разрешением 4,8 мВ. Это обеспечивает мониторинг напряжений на ячейках с достаточной точностью.

В условиях электролиза на электрохимических ячейках наблюдается рост и колебание напряжения, которые вызваны изменением электропроводности раствора в межэлектродном пространстве вследствие его газонаполнения выделяющимся водородом и кислородом (рис. 5). Как видно из рисунка, на третьей из последовательно соединенных ячеек, где газонаполнение максимальное, наблюдается наибольшее напряжение и амплитуда его колебаний. Для каждой ячейки система контроля отслеживает верхний предел, выше которого в нормальном режиме работы напряжение не повышается. На рис. 5 эти пороги отмечены пунктирными линиями (U_1-U_3). Если напряжение на ячейке превышает заданный порог, то на лицевой панели загорается соответствующий каждой ячейке предупреждающий зеленый светодиод, а при отклонении на 100 мВ система переходит в аварийный режим.

Контроль работы перистальтического насоса
Контроль работы перистальтического на-

соса сводится к мониторингу частоты вращения его ротора. На вращающейся части насоса закреплен постоянный магнит, а датчиком является геркон, закрепленный на неподвижной части насоса. Если частота вращения вала изменится более чем на 10%, система выдает сообщение в виде мигания красного светодиода на лицевой панели. При полной остановке насоса система управления переводит электролизер в аварийный режим, сопровождаемый соответствующим сообщением на ЖКД и звуковым сигналом.

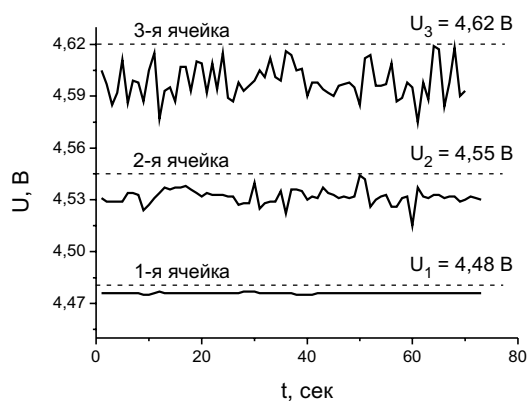


Рис. 5. Напряжения на последовательно соединенных ячейках в процессе электролиза раствора 9 г/л NaCl: ток 3 А; объемная скорость подачи раствора 9 л/ч; $t=20^{\circ}\text{C}$

Контроль параметров силового блока питания электролизера

Синтез растворов ГХН проводится в гальваностатическом режиме при заданной силе тока (обычно 2,0–3,5 А). Контроллер измеряет напряжение на шунте (0,5 Ом) из константановой проволоки, включенном последовательно в силовую цепь питания проточных электрохимических ячеек. На ЖКД в процессе электролиза постоянно выводится информация о силе тока в Амперах и суммарном напряжении на проточных электрохимических ячейках. При отклонении силы тока от заданной величины более чем на ± 200 мА контроллер отключает силовую цепь питания, перистальтический насос и переводит устройство в аварийный режим.

Контроль утечки электролита

На случай разгерметизации гидравлических цепей электролизера, проточных электрохимических ячеек и эластичной трубки перистальтического насоса в наиболее вероятных местах протекания установлены датчики утечки. Сенсорами являются два нержавеющей проволоочных электрода диаметром 0,5 мм длиной 30 мм, закрепленные параллельно на расстоянии 2–3 мм. При попадании раствора на сенсор в цепи датчика появляется постоянный ток, контроллер

фиксирует появление напряжения на последовательно соединенном с сенсором резисторе. Электролизер переводится в аварийный режим. При этом на экран ЖКД выводится соответствующее сообщение и звуковой сигнал.

Дополнительные функции системы автоматизации

Электрохимический реактор оснащен обнуляемым при выключении устройства счетчиком работы в режиме синтеза растворов, что важно для проведения регламентного обслуживания. Имеется возможность обнуления счетчика путем введения цифрового кода.

В установке реализовано заполнение по таймеру исходным раствором перед началом синтеза и промывка водой в конце работы устройства. Также предусмотрен длительный режим промывки, например, при проведении регламентной активации анодов путем промывки электрохимических ячеек 5% раствором азотной кислоты в течение 40–60 мин.

Система контролирует наличие исходного раствора во внешнем резервуаре. При этом используются данные с проточного кондуктометрического датчика. В случае опустошения емкости с исходным раствором насос начинает закачивать в систему воздух. Как только первая воздушная пробка достигает кондуктометрической ячейки, напряжение на выходе кондуктометрического преобразователя скачкообразно уменьшается с 2000 до 200–500 мВ и контроллер отключает устройство.

По принципу работы датчика утечки электролита при необходимости может быть организован датчик переполнения приемной емкости.

Программа управления контроллером была написана на языке PICBasic Pro (microEngineering Labs, Inc). Обобщенная блок-схема алгоритма работы микроконтроллера в системе контроля и управления электрохимическим реактором приведена на рис. 6.

Для организации контроля и управления производственным участком до 32 электролизеров с помощью удаленной операторской ЭВМ была разработана программа дистанционного управления и сбора информации о параметрах работы каждого устройства. Обмен данными между установками и ЭВМ осуществляется по одной двухпроводной линии связи (витой паре), соответствующей стандарту RS-485. Для реализации обмена, в основе которого лежит принцип дифференциальной передачи данных, со стороны микроконтроллера каждого электролизера был задействован дифференциальный приемопередатчик MAX485, а со стороны ЭВМ — MAX232. Разработанная программа дает возможность осуществлять управление как группой, так

и отдельной установкой, вести контроль и регистрацию всех параметров работы электролизера, что позволяет в автоматическом режиме заблаговременно выявить узлы, требующие обслуживания или замены еще до перевода устройства в аварийный режим. Это дает возможность дополнительного повышения надежности работы производства и получения растворов, максимально соответствующих заданным характеристикам.

Выводы

Для синтеза растворов гипохлорита натрия, которые могут применяться в медицине и ветеринарии, был создан прототип электрохимического реактора проточного типа, снабженный системой автоматизированного контроля и управления на базе микроконтроллера PIC16F876A компании Microchip-Technology. Разработанная программа, которую реализует контроллер, обеспечивает жесткое соблюдение норм технологического регламента работы электролизера, что обеспечивает получение растворов гипохлорита натрия высокой чистоты и заданного состава. Установки могут работать в параллельной схеме включения и управляться удаленно с операторской ЭВМ. Разработанная программа для ЭВМ позволяет осуществлять управление как группой, так и отдельной установкой, вести контроль и регистрацию всех параметров синтеза. Концепция организации производства по модульному принципу позволяет наладить получение растворов гипохлорита натрия с заданной производительностью, а наличие нескольких одновременно работающих электролизеров существенно повышает надежность производственного цикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арчаков А.И., Карузина И.И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии // Вестник АМН СССР. – 1988. – № 1. – С.14-28.
2. Сергиенко В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства // Эфферентная терапия. – 1996. – № 4. – С.28-31.
3. Гостищев, В.К., Федоровский Н.М. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии // Хирургия. – 1994. – № 4. – С.48-50.
4. Пат. 2110999 РФ, МПК А61К33/14, С25В1/14. Способ и устройство для получения высокочистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения / В.А. Гринберг, А.М. Скундин, Ю.Б. Хохлаков; заявитель и патентообладатель ООО «МЕДЭК». – № 97102640/14; заявл. 21.02.97; опубл. 20.05.98, Бюл. № 14. – 3 с.
5. Величенко А.Б., Гуренко Д.В., Лукьяненко Т.В. Ра-

створы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С.160-164.

6. Zerbini I., Ceretti E., Villarini M. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests // Water Research. – 2008. – № 42. – P.4075-4082.

7. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. Растворы гипохлорита натрия высокой чистоты для ветеринарии и медицины. Технология получения // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 1. – С.139-143.

8. 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.

9. 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.

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

11. Kuhn A.T., Chan C.Y. pH changes at near-electrode surfaces // J. Appl. Electrochem. – 1983. – Vol.13. – № 2. – P.189-207.

Поступила в редакцию 27.04.2015

AUTOMATED ELECTROCHEMICAL REACTOR FOR THE PRODUCTION OF SODIUM HYPOCHLORITE WEAK SOLUTIONS

D.V. Girenko, A.A. Gyrenko, A.B. Velichenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

An automated electrochemical reactor is the main technological element in the synthesis of high-purity sodium hypochlorite solutions for veterinary and medical applications. In the reactor the synthesis is carried out in a series of concatenated flow-type electrochemical cells with titanium cathode and composite oxide anode in an undivided electrode space. An individual electrochemical reactor allows obtaining 10 liters per hour of a solution containing 1000 mg/l NaClO and less than 15 mg/l NaClO₃ (at pH 8.5). The reactor is equipped with an automated system of data acquisition and control, a reliable power source and a self-contained module for solution feed at a given speed which is made on the basis of a peristaltic pump. The system of data acquisition and control provides a strict compliance with production procedures rates of the reactor operation that provides a synthesis of sodium hypochlorite with given composition and purity. The reactors can be operated in parallel mode and controlled remotely from an operator computer. A computer program was made to control a reactors group as well as a separate unit and to monitor and register all synthesis parameters.

Keywords: sodium hypochlorite; electrolysis; automated electrochemical reactor; electrochemical synthesis.

REFERENCES

1. Archakov A.I., Karuzina I.I. Okislenie chuzherodnykh soedinenii i problemy toksikologii [Oxidation of alien connections and toxicology problem]. Vestnik AMN SSSR, 1988, no. 1, pp. 14-28. (in Russian).

2. Sergienko V.I. Primenenie natriya gipohlorita, poluchennogo elektrokhimicheski v kachestve antimikrobnogo i ranozhivljajushhego sredstva [The use of sodium hypochlorite produced electrochemically as wound healing and antimicrobial agents]. Effertentnaia terapiia, 1996, no. 4, pp. 28-31. (in Russian).

3. Gostishhev V.K., Fedorovskii N.M. Nepryamaya elektrokhimicheskaja detoksikatsiya v kompleksnom lechenii gnojnykh zabollevanii v khirurgii [Indirect electrochemical detoxication in complex treatment of purulent diseases in surgery]. Khirurgiia, 1994, no. 4, pp. 48-50. (in Russian).

4. Grinberg V.A., Skundin A.M., Hohryakov Yu.B., Method and apparatus for producing high-purity sodium hypochlorite medical purpose. Patent RF, no. 9710264014, 1997.

5. Velichenko A.B., Girenko D.V., Lukyanenko T.V. Rasvory gipokhlorita natriya dla meditsyny i veterinarii [Sodium hypochlorite solutions for human and veterinary medicine]. Voprosy khimii i khimicheskoi technologii, 2006, vol. 6, pp. 160-164. (in Russian).

6. Feretti D., Zerbini I., Ceretti E. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests. Water Research, 2008, vol. 42, pp. 4075-4082.

7. Girenko D.V., Velichenko A.B. Rasvory gipokhlorita natriya vysokoi chistoty dlja veterinarii i medicyny. Tehnologiya polucheniya [High purity sodium hypochlorite solutions for veterinary and medicine: Production technology]. Voprosy khimii i khimicheskoi technologii, 2013, vol. 1, pp. 139-143. (in Russian).

8. Rudolf M., Rousar I., Krysa J. Cathodic reduction of hypochlorite during reduction of dilute sodium chloride solution. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, vol. 25, pp. 155-165.

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

10. Wu J.-K. Kinetics of the reduction of hypochlorite ion. Journal of the Electrochemical Society, 1987, vol. 134, pp. 1462-1467.

11. Kuhn A.T., Chan C.Y. pH changes at near-electrode surfaces. Journal of Applied Electrochemistry, 1983, vol. 13, pp. 189-207.