

УДК 544.65+661.43

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

ЭЛЕКТРОЛИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ С НЕРАЗДЕЛЕННЫМ ЭЛЕКТРОДНЫМ ПРОСТРАНСТВОМ. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ NaCl.

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

При электролизе растворов хлорида натрия в электролизере без разделенного электродного пространства наблюдается уменьшение выхода по току активного хлора во времени вследствие восстановления его на катоде и окисления на аноде с образованием ClO_3^- . Показано, что на концентрацию гипохлорита и хлората влияет также процесс катодного восстановления кислорода. Образующийся при этом пероксид водорода вступает в реакцию с гипохлоритом, что приводит к понижению концентрации активного хлора и дополнительному росту концентрации ClO_3^- в растворе.

В последние два десятилетия существенно повысился интерес к водным растворам гипохлорита натрия в качестве медицинских и ветеринарных препаратов. Растворы гипохлорита натрия не вызывают аллергических реакций, их компоненты не накапливаются в организме человека и животных. В настоящее время в клинической практике растворы гипохлорита натрия нашли широкое применение в качестве дезинфицирующих средств, антисептических (асептических, антибактериальных) средств [1], также для прямой детоксикации организма в качестве препарата для внутривенного применения [2]. Применение растворов гипохлорита натрия в качестве средств для внутривенной инфузии предъявляет высокие требования к препарату. Растворы должны иметь рН=7,5–8,8 и не должны содержать кислородсодержащих соединений хлора в степенях окисления больше +1. Необходимо отметить, что получить высокочистые растворы гипохлорита натрия в нелабораторных условиях задача достаточно сложная и осуществима только электрохимическим методом [3]. Электролиз растворов хлорида натрия может проводиться в электролизерах с разделенным и неразделенным электродным пространством. Оба способа имеют свои достоинства и недостатки. Отсутствие мембраны упрощает и удешевляет конструкцию электролизера, однако при этом происходит потеря гипохлорита натрия из-за его восстановления на катоде [4,5]. Наличие мембраны позволяет получать растворы с более высокой концентрацией активного хлора, однако существенное уменьшение рН в анодном пространстве и, как следствие, образование моле-

кулярного хлора [7] требует применение дорогостоящих ионселективных мембран или принятия других мер по поддержанию рН анолита на уровне 7,5–8,8. Таким образом, использование мембраны существенно усложняет конструкцию стационарного, а особенно проточного электролизера, где требует применение двух насосов и системы дозирования раствора щелочи или католита в анодное пространство.

В данной работе рассмотрены основные кинетические закономерности синтеза раствора гипохлорита натрия в электролизере без разделенного электродного пространства с целью определения оптимальных условий проведения процесса, при которых возможно получение растворов с максимальной концентрацией гипохлорита и минимальной концентрацией хлората и хлорита натрия. Для установления целесообразности использования диффузионной мембраны при получении раствора гипохлорита натрия проведено сравнение кинетики синтеза активного хлора в электролизере с разделенным электродным пространством и электролизе без разделенного электродного пространства.

Методика эксперимента

Все растворы готовили на бидистиллированной воде из хлорида натрия марки «х.ч.». Кинетические измерения проводили в ячейке без разделенного электродного пространства. Объем электролита 250 см³. Анодом служила платина площадью 4,4 см², а катодом — никелевая пластина (8,4 см²). Электроды поляризовали с помощью источника постоянного тока Б5-43. Перемешивание осуществляли с помощью компактной электри-

ческой мешалки.

Концентрацию гипохлорита, хлорита и хлората натрия в получаемых растворах определяли методом йодометрии, описанным в [6]. В данной работе для удобства анализа результатов эксперимента концентрация растворенного молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона приведена в пересчете на гипохлорит натрия. Суммарное содержание хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорита часто определяют в виде концентрации «активного хлора» (АХ), т.е. массу хлора, которая способна выделить из раствора KI такое же количество йода, что и 100 г анализируемого вещества. При этом $C(АХ) = 1,05C(NaClO)$.

Выход по току (ВТ) гипохлорита и хлората натрия определяли по формуле:

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

где $n=2$ для $NaClO$ и $n=6$ для $NaClO_3$; w_i – концентрация $NaClO$ или $NaClO_3$ в растворе, г/л; t – время электролиза, мин; V – объем электролита, л; $F=26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$; M_i – молярная масса $NaClO$ или $NaClO_3$, г/моль; I – сила тока, А.

Результаты и обсуждения

Отсутствие в электролизере мембраны разделяющей электродные пространства существенно усложняет интерпретацию экспериментальных данных в связи с тем, что кроме процессов, протекающих на аноде и в объеме необходимо учитывать вклад катодных реакций. При электролизе растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством на состав получаемых растворов помимо основных факторов (материал анода, анодная плотность тока, исходная концентрация, температура) будут оказывать влияние дополнительные факторы: материал катода, соотношение площадей анода и катода, объемная плотность тока. Как показано ранее [7] при электролизе разбавленных растворов хлорида натрия наличие мембраны приводит к быстрому понижению рН анолита до величины 1,5–2,5, что создает условия для образования на аноде молекулярного хлора. При электролизе низкоконтцентрированных растворов хлорида натрия в ячейке без разделения электродных пространств величина рН в течение первых 25–30 минут электролиза увеличивается до 8,0–8,4 и далее практически не изменяется (рис. 1). Значение рН при этом определяется, в основном, количеством образовавшихся к данному моменту времени гидроксид ионов на катоде и ионов гидроксония на аноде. В начальный период электролиза на катоде протекает реакция выделения водорода (1) и реакция восстановления выделяющегося на аноде кислорода (2–3), в ходе которых на один затра-

ченный электрон образуется один гидроксид ион:

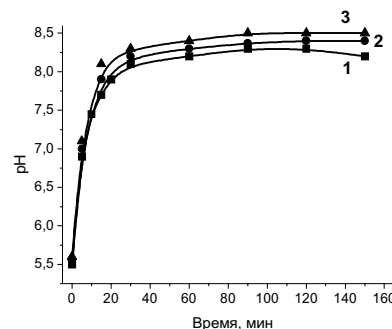
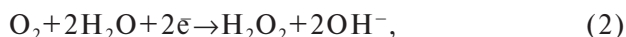
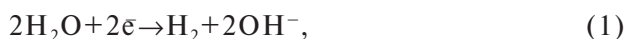
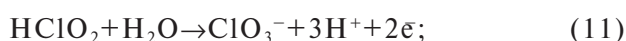
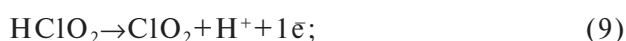
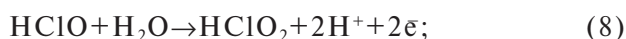
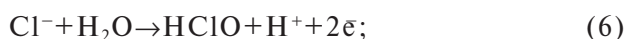


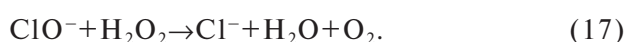
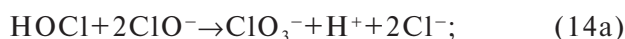
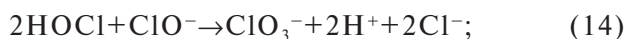
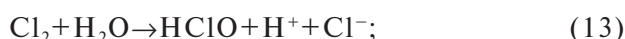
Рис. 1. Динамика изменения рН раствора (250 см³) при электролизе в ячейке с неразделенным электродным пространством. Концентрация NaCl: 9 г/л (кривая 1); 18 г/л (2) и 27 г/л (3). Анод Pt (4,4 см²); катод Ni (8,8 см²); анодная плотность тока 40 мА/см², температура 20°С

На аноде протекают реакции выделения кислорода, окисления хлорид-ионов (5,6) и возможные реакции дальнейшего окисления кислородсодержащих соединений хлора (+1,+2,+3):



В объеме раствора молекулярный хлор гидролизует с образованием хлорноватистой кислоты и генерацией протона (13); хлорноватистая кислота медленно взаимодействует с гипохлорит-ионом с образованием хлората (14,14а) [5,8,9,10]; образующийся на катоде пероксид водорода (2) способен окислять гипохлорит-ионы до хлорит-ионов (15) [11,26], которые быстро превращаются

в хлораты (16) [8,12,26]; пероксид водорода способен восстанавливать в щелочной и нейтральной среде гипохлорит с образованием кислорода в возбужденном синглетном состоянии (17) [13,14,26]:



Основными в начальный период электролиза являются реакции (1,4,5,6,13). Для реакции (4) на один затраченный электрон образуется один ион гидроксония, а вот для реакций, где образуется хлорноватистая кислота (5,13 или их суммарная 6) на два затраченных электрона образуется один ион гидроксония. В образующемся растворе устанавливается равновесие (18), где при $\text{pH}=5,0-7,5$ преобладает хлорноватистая кислота (HClO), а при $\text{pH}>7,5$ гипохлорит ионы ClO^- [7,15]:



Таким образом, образование слабой ($\text{pK}_a=7,5$ [16]) хлорноватистой кислоты в результате протекания реакции (6) является причиной роста pH в начальный период электролиза, а установление равновесия (18) и возможное протекание реакций (10,11) приводит к последующей стабилизации pH раствора на уровне 8,1–8,4. Согласно [17], причиной повышения и стабилизации pH на уровне $9,55 \pm 0,15$ при электролизе 10 литров раствора NaCl (15–30 г/л) на аноде ОРТА и стальном катоде в проточном электролизере ($i_A=10-40 \text{ A/cm}^2$) является десорбция небольшого количества молекулярного хлора вместе с кислородом в начальные моменты времени, когда pH близок к нейтральному и хлор медленно взаимодействует с водой. Однако мы не обнаружили следов хлора в выделяющемся анодном газе. Вероятно, это связано с тем, что в [17] электролиз раствора NaCl проводили при очень высокой плотности тока и выделяющийся с высокой скоростью газ не успевал абсорбироваться раствором.

Увеличение концентрации NaCl приводит к незначительному повышению pH раствора до 8,4. Необходимо отметить, что при $\text{pH}=8,0$ в растворе находится примерно 25 моль% HClO и 75 моль% ClO^- , а при $\text{pH}=8,5-10$ моль% HClO и 90 моль% ClO^- . При концентрации NaCl 9 г/л наблюдается самый низкий ВТ активного хлора, как в началь-

ный период, так и в течение всего электролиза (рис. 2). Низкий ВТ активного хлора обуславливает установление более низкого значения pH в ходе электролиза (рис. 1). Наличие экстремума на зависимости pH – время для раствора 9 г/л NaCl может быть вызвано некоторым обеднением раствора по Cl^- , которое достигает 7% от исходной концентрации к 150-й минуте электролиза.

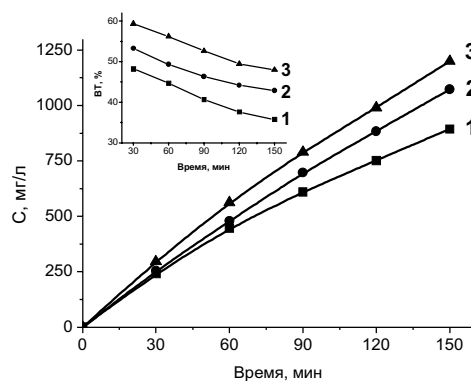


Рис. 2. Зависимость концентрации АХ и ВТ(АХ) при проведении электролиза раствора $X \text{ NaCl}$ в ячейке с неразделенным электродным пространством. X , г/л: 1 – 9; 2 – 18; 3 – 27. Объем электролита 250 см^3 ; анод Pt ($4,4 \text{ см}^2$); катод Ni ($8,8 \text{ см}^2$); анодная плотность тока 40 mA/cm^2 , температура 20°C

Уменьшение общего ВТ активного хлора в течение электролиза может происходить вследствие: уменьшения скорости образования АХ по реакциям (6,7,13); окисления ClO^-/HClO на аноде (8,8a); протекания химических реакций с участием HClO и ClO^- в объеме (14-17); восстановления АХ на катоде. Основной вклад в уменьшение ВТ(АХ) во времени при электролизе в ячейке с неразделенным электродными пространством вносят процессы, которые протекают на катоде. На это указывает эксперимент, проведенный в ячейке с диффузионной мембраной [7], где объем анолита и остальные условия электролиза соответствовали условиям электролиза для неразделенного пространства (рис. 3). При этом pH анолита поддерживали на уровне 8,2 путем добавления раствора 1 M NaOH со скоростью 6 мл/мин. Поддержание постоянного значения pH исключает изменение кинетики анодных и объемных реакций, вследствие подкисления анолита [7]. Изоляция катода предотвращает реакции восстановления АХ и возможное образование пероксида водорода (2), и уменьшение концентрации АХ вследствие протекания реакций (14,16). Как следует из рис. 3 (кривая 2), зависимость концентрации АХ во времени практически совпадает с теоретической (пунктирная прямая). Незначительное уменьшение ВТ(АХ) при электролизе с диафрагмой указывает на возможность его окисления на аноде до ClO_3^- и десорбции летучей хлорноватистой кис-

лоты из раствора. Рассмотрение материального баланса показывает, что 70–85% убыли концентрации активного хлора, рассчитанной относительно скорости его образования в первые 30 минут электролиза (до 20–30 мин всегда наблюдается линейная зависимость $C(\text{AX})$ –время), идет на образование хлората по реакциям (8,8а,15). Изоляция катода приводит к росту скорости образования ClO_3^- во времени и, соответственно, росту его ВТ (рис. 4). Форма кривой 2 на рис. 4 также указывает на связь концентрации NaClO_3 с концентрацией активного хлора в растворе – при повышении концентрации АХ в растворе растет и скорость образования хлората. Этот вывод согласуется с [18] где показано, что скорость образования хлората пропорциональна концентрации гипохлорита натрия в растворе.

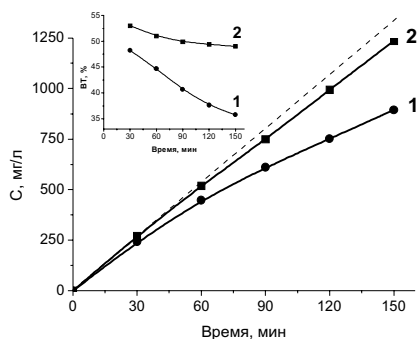


Рис. 3. Зависимость концентрации и ВТ АХ во времени при проведении электролиза раствора 9 г/л NaCl в ячейке с неразделенным (кривая 1) и в ячейке с разделенным электродным пространством (кривая 2) в условиях поддержания постоянного рН=8,2 анолита. Объем электролита и анолита 250 см³; анод Pt (4,4 см²); катод Ni (8,8 см²); анодная плотность тока 40 мА/см², температура 20°C

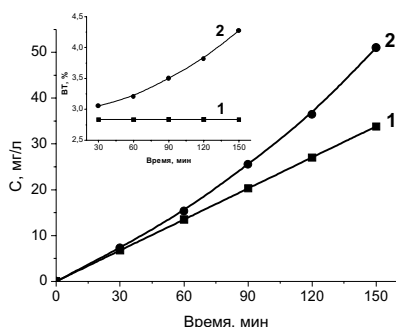


Рис. 4. Зависимость концентрации и ВТ NaClO_3 во времени при проведении электролиза раствора 9 г/л NaCl в ячейке с неразделенным (кривая 1) и в ячейке с разделенным электродным пространством (кривая 2) в условиях поддержания постоянного рН=8,2 анолита. Объем электролита и анолита 250 см³; анод Pt (4,4 см²); катод Ni (8,8 см²); анодная плотность тока 40 мА/см², температура 20°C

Сравнение кинетики образования активного

хлора и хлората натрия при электролизе в ячейке с разделенным и неразделенным электродным пространством показывает, что наличие мембраны и поддержание постоянного значения рН анолита позволяет получить раствор, содержащий гипохлорита натрия в 1,38, а хлората натрия в 1,52 раза больше, чем при электролизе без мембраны. Таким образом, получение растворов гипохлорита натрия при стационарном режиме электролиза в ячейке с диффузионной мембраной не является целесообразным. Протекание катодного процесса при проведении синтеза гипохлорита натрия без сепаратора является дополнительным механизмом влияния на концентрацию образующегося нежелательного хлората. Выбор материала катода, изменение катодной и объемной плотности тока может позволить добиться компромисса между уменьшением концентрации образующегося гипохлорита и хлората натрия.

Повышение концентрации NaCl в растворе оказывает лишь незначительное влияние на суммарную концентрацию хлорноватистой кислоты и гипохлорита натрия. Это указывает на протекание синтеза активного хлора в кинетической области. При этом изменение анодной плотности тока приводит к пропорциональному изменению концентрации АХ в растворе. Однако более существенное влияние содержание NaCl оказывает на концентрацию образующегося хлората: при увеличении концентрации NaCl в три раза содержание АХ растет в 1,3 раза, а хлората в два раза. Для 9 и 18 г/л NaCl зависимость концентрации ClO_3^- во времени практически линейна и ВТ не зависит от времени (рис. 5). При электролизе раствора 27 г/л NaCl концентрация хлората становится более существенной и поле двух часов электролиза превышает 60 мг/л, при этом ВТ(ClO_3^-) начинает уменьшаться во времени. Уменьшение ВТ хлората, может быть, связано с ростом скорости восстановления ClO_3^- на катоде при повышении его

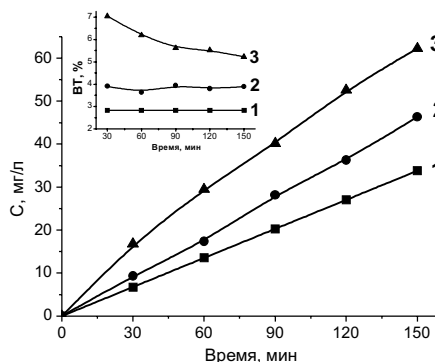


Рис. 5. Зависимость концентрации NaClO_3 и ВТ(NaClO_3) при проведении электролиза раствора X г/л NaCl в ячейке с неразделенным электродным пространством. X, г/л: 1 – 9; 2 – 18; 3 – 27. Объем электролита 250 см³; анод Pt (4,4 см²); катод Ni (8,8 см²); анодная плотность тока 40 мА/см², температура 20°C

концентрации в объеме.

Для демонстрации влияния катодного восстановления кислорода на концентрацию АХ и хлората был проведен эксперимент в электролизере без разделенного электродного пространства круглого сечения с мешалкой по центру. Электроды располагали параллельно стенкам ячейки и ориентировали вдоль потока жидкости. В ходе эксперимента изменяли взаимное расположение анода и катода. В первом опыте катод располагали непосредственно за анодом так, чтобы кислородный газовый шлейф, формирующийся на аноде, омывал катод (рис. 6). Такие условия являются максимально благоприятными для катодного восстановления кислорода с образованием пероксида водорода по реакции (2). Во втором опыте катод и анод находился диаметрально противоположно друг другу. Расположение катода в непосредственной близости за анодом приводит к уменьшению концентрации АХ и росту концентрации хлората в объеме электролита (рис. 6). Уменьшение концентрации АХ может быть связано, как с увеличением скорости электрохимического восстановления на катоде, так и с взаимодействием гипохлорит иона с пероксидом водорода по реакции (15) или (17). Увеличение концентрации хлората может быть объяснено с позиции возможности протекания реакции взаимодействия ClO^- с H_2O_2 по реакции (15) и реализацией последующей быстрой реакции (16), продуктом которой является ClO_3^- [8,12,13,26].

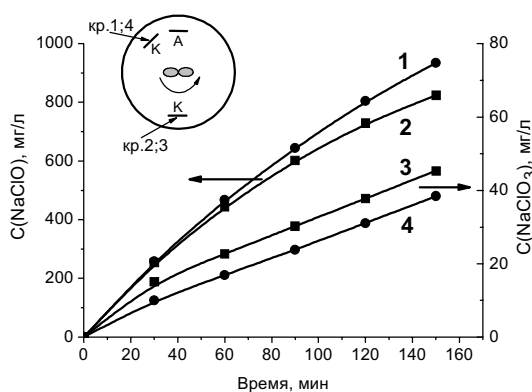


Рис. 6. Влияние взаимного расположения электродов на концентрацию NaClO (1;2) и NaClO_3 (3;4) при электролизе раствора 9 г/л NaCl в ячейке без разделенного пространства. Объем электролита 250 см^3 ; анод Pt ($4,4 \text{ см}^2$); катод Ni ($8,8 \text{ см}^2$); анодная плотность тока 40 мА/см^2 , температура 20°C

Увеличение интенсивности перемешивания электролита приводит к увеличению концентрации хлората и уменьшению концентрации активного хлора. Чем дольше протекает электролиз, тем эффект уменьшения концентрации АХ при росте скорости вращения мешалки становится более выраженным — скорость накопления АХ во вре-

мени уменьшается существеннее. Ионы ClO^- довольно легко восстанавливаются на катоде, и способны окисляться на аноде с образованием хлората, причем оба процесса протекают обычно в условиях диффузионной кинетики [19–24]. Как показано выше, основной вклад в уменьшение ВТ активного хлора во времени вносит его восстановление на катоде и незначительный вклад — окисление на аноде. Тот и другой процесс, являясь диффузионным, увеличивает свою скорость с увеличением скорости принудительной конвекции. Необходимо отметить, что скорость восстановления гипохлорита натрия на катоде не зависит от рН раствора в интервале рН=5–11 [20].

Диффузионный характер процесса окисления гипохлорита на аноде [20,21] объясняет рост концентрации хлората при увеличении интенсивности перемешивания электролита, причем концентрация ClO_3^- увеличивается пропорционально интенсивности конвекции. При самой низкой скорости перемешивания ВТ(ClO_3^-) практически не изменяется во времени. При более высокой интенсивности перемешивания уменьшение ВТ(ClO_3^-) носит более существенный характер, вероятно, вследствие увеличения скорости восстановления хлората на катоде. Считается [18,25], что скорость катодного восстановления хлората является кинетически контролируемым электрокаталитическим процессом, однако, в наших условиях концентрация хлората не превышает $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, что делает возможным его протекание в диффузионной области.

Выводы

При электролизе низкоконцентрированных растворов NaCl в электролизере без разделенного электродного пространства в течение первых 20–30 мин, вследствие образования хлорноватистой кислоты, происходит рост и дальнейшая стабилизация рН электролита на уровне 8,0–8,4. Увеличение концентрации хлорида натрия приводит к росту рН, увеличению содержания активного хлора и более существенному увеличению концентрации хлората. Выход по току АХ в процессе электролиза уменьшается, как за счет частичного его восстановления на катоде, так и благодаря окислению на аноде с образованием ClO_3^- . Эти процессы носят диффузионный характер, благодаря чему при увеличении интенсивности перемешивания электролита увеличивается концентрация хлората и уменьшается концентрация АХ. На концентрацию АХ и хлората оказывает влияние реакция катодного восстановления кислорода. Образующийся при этом пероксид водорода вступает в реакцию с гипохлорит ионом, что приводит к дополнительному увеличению содержания ClO_3^- в растворе.

Сравнение кинетики образования активного хлора и хлората натрия при электролизе на платиновом аноде в ячейке с разделенным и неразде-

ленным электродным пространством показало, что использование диффузионной мембраны не позволяет повысить чистоту растворов гипохлорита натрия: с ростом концентрации гипохлорита натрия концентрация хлората натрия растет существенно.

Таким образом, для получения растворов с максимальной концентрацией гипохлорита натрия и минимальной концентрацией хлората необходимо проводить электролиз раствора NaCl концентрацией 9–18 г/л в электролизере без мембраны при минимальной скорости движения электролита и взаимном расположении электродов, исключая прямое попадание выделяющегося кислорода на катод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергиенко В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства // Эфферентная терапия. – 1996. – Т.2. – № 4. – С.28-31.
2. Гостищев В.К., Федоровский Н.М. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии // Хирургия. – 1994. – № 4. – С.48-50.
3. Гринберг В.А., Скундин А.М., Тусева Е.К. Электролиз особо чистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения // Электрохимия. – 1997. – Т.33. – № 5. – С.624-628.
4. 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.
5. 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.
6. Определение кислородсодержащих соединений хлора (I,III,V) в препаратах ветеринарного и медицинского назначения на основе гипохлорита натрия / Величенко А.Б., Плаксиенко И.Л., Лукьяненко Т.В. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С.14-18.
7. Гуренко 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.
8. 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.
9. Scott K.A comment on the mechanism of anodic chlorate formation // Electrochimica Acta. – 1987. – Vol.32. – № 1. – P.47-49.
10. Ponto L. High efficiency hypochlorite generation // J. Appl. Electrochem. – 1983. – Vol.13. – P.307-315.
11. Термодинамический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Захаров Р.И., Тищенко А.П., Кравченко А.В. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С.127-133.
12. 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.
13. Hydroxyl radical from the reaction between hypochlorite and hydrogen peroxide / Castagna R., Eiserich J.P., Budamagunta M.S., Stipa P., Cross C.E., Proietti E., Voss J.C., Greci L. // Atmospheric Environment. – 2008. – Vol.42. – P.6551-6554.
14. Maetzke A., Jensen S.J.K. Reaction paths for production of singlet oxygen from hydrogen peroxide and hypochlorite // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol.425. – P.40-43.
15. Экологически безопасные кислородсодержащие окислители и их роль в защите человека от техногенных и биологических загрязнений / В.П. Стусь, А.В. Кравченко, В.С. Кублановский, А.Б. Величенко: Монография. – Днск: ООО «Акцент ПП». – 2012. – 331 с.
16. Morris J.C. The Acid Ionization Constant of HOCl from 5 to 35° // The Journal of Physical Chemistry. – 1966. – Vol.70. – № 12. – P.3798-3805.
17. 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.
18. Booth J.S., Hamzah H., Kuhn A.T. Chlorate formation and reduction in undivided hypochlorite cells // Electrochimica Acta. – 1968. – Vol.25. – P.1347-1350.
19. 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.
20. Czarnetzki L., Janssen L.J.J. Electrochemical oxidation of hypochlorite at platinum anodes, Electrochimica Acta. – 1988. – Vol.33. – P.561-566.
21. Hammar L., Wranglun G. Cathodic and anodic efficiency losses in chlorate electrolysis // Electrochimica Acta. – 1964. – Vol.9. – № 1. – P.1-16.
22. 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.
23. Wu Jiann-Kuo Kinetics of the Reduction of Hypochlorite Ion // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol.134. – № 6. – P.1462-1467.
24. Hine F., Yasuda M. Studies on the Cathodic Reaction in the Diaphragm-Type Chlorine Cell // J. Electrochem. Soc. – 1971. – Vol.118. – № 1. – P.170-173.
25. Nylén L., Cornell A. Effects of electrolyte parameters on the iron-steel cathode potential in the chlorate process // J. Appl. Electrochem. – 2009. – Vol.39. – P.71-81.
26. Siddiqui M.S. Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate // Water Research. – 2006. – Vol.30. – № 9. – P.2160-2170.

Поступила в редакцию 19.04.2013