

Д.В. ГИРЕНКО, канд. хим. наук, доц., УДХТУ, Днепропетровск,
А.Б. ВЕЛИЧЕНКО, д-р хим. наук, проф., УДХТУ, Днепропетровск

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Основным элементом технологии получения растворов гипохлорита натрия высокой чистоты является электрохимический реактор, в котором синтез растворов гипохлорита натрия осуществляется в последовательно соединенных электрохимических ячейках проточного типа с титановым катодом и оксидным композиционным анодом без разделенного электродного пространства. Устройство снабжено микропроцессорной системой контроля параметров его работы и автономным модулем подачи исходного раствора, выполненным на базе перистальтического насоса. При токовой нагрузке 2,0 А и исходной концентрации хлорида натрия 9 г/л одна установка, которая содержит две последовательно включенные ячейки, позволяет получить 8,2 л/ч раствора с $\text{pH} = 8,5$, содержащего 540 мг/л NaClO и 3,2 мг/л NaClO_3 .

Ключевые слова: гипохлорит натрия, электролиз, медицина, ветеринария.

Введение. Растворы гипохлорита натрия (ГХН) проявляют высокую биологическую активность в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, большинства патогенных грибов, вирусов и простейших [1 – 3]. 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 [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 применяемых препаратов ветеринарного и медицинского назначения являются водными растворами с содержанием гипохлорита натрия до 1 г/л, хлорида натрия 4 – 30 г/л. Однако в составе растворов очень часто присутствуют крайне нежелательные примеси: хлориты, хлораты, хлорорганические соединения, ионы переходных металлов, появление которых обусловлено как недостатками технологии их получения [4 – 6], так и недос-

© Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко, 2014

таточной чистотой исходных реагентов. Хлораты являются физиологически-ми ядами крови [7] и являются наиболее вероятной сопутствующей примесью при получении растворов гипохлорита натрия. Действуя как яды крови, они переводят гемоглобин в метгемоглобин и вызывают распад красных кровяных телец.

Таким образом, 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 должен составлять не менее 3 – 6 месяцев при температурах, близких к комнатной).

В настоящий момент растворы ГХН для медицины и ветеринарии получают непосредственно на месте их потребления из готовой лекарственной формы «Натрия хлорид, изотонический раствор для инъекций 0,9 %» путем электролиза с помощью аппаратов ЭДО-4 и его современного аналога ДЭО-01-МЕДЭК, которые были разработаны Институтом электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН совместно с НИИ физико-химической медицины МЗ РФ и ООО "Медэк". Однако данные устройства имеют целый ряд недостатков: низкая чистота и стабильность состава получаемых растворов: концентрация получаемых растворов может существенно изменяться не только в течение срока службы аппарата, но даже в течение одного рабочего дня; в растворах содержание хлората натрия бывает сопоставимо с концентрацией гипохлорита натрия [4, 6]. Данные устройства имеют низкую производительность и незначительный срок хранения растворов без существенного изменения состава и свойств (не более 30 суток в холодильнике). Технико-экономические показатели таких приборов также являются неудовлетворительными. Так, например, при стоимости ДЭО-01-МЕДЭК в России около 3500 USD (2013 год), его производительность составляет всего 1,5 л/час антисептического средства (для удобства сравнения, расчет производительности сделан по раствору, содержащему $1,0 \text{ г/дм}^3$ гипохлорита натрия).

Цель работы, постановка задачи. Таким образом, основным препятствием на пути активного применения медицинских и ветеринарных препаратов на основе гипохлорита натрия, является отсутствие эффективной технологии производства высокочистых и стабильных растворов. Проведенное изучение состояния проблемы позволяет заключить, что конечный потребитель должен получать готовый препарат, прошедший определенные стадии

контроля его качества и имеющий достаточно продолжительный срок хранения без использования различных стабилизаторов устойчивости. Однако это возможно только при наличии соответствующей технологии в условии промышленного получения подобных растворов. Для решения поставленной задачи необходимо создать основной элемент технологической схемы – установку (электрохимический реактор), в которой происходит синтез низконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты с минимально возможным содержанием хлоратов.

Материалы исследования. Исходные растворы готовились из хлорида натрия марки «х.ч.» и воды подготовленной методом промышленного обратного осмоса.

Концентрацию гипохлорита, хлорита и хлората натрия в получаемых растворах определяли методом йодометрии, описанным в [8]. 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 $C_{AX} = 1,05 C_{NaClO}$.

Выход продукта (ВП) для гипохлорита и хлората натрия в проточном электрохимическом реакторе рассчитывали по формуле:

$$ВП = \frac{z \cdot F \cdot V \cdot w}{n \cdot M \cdot I} 100\% ,$$

где $z = 2$ для $NaClO$ и $z = 6$ для $NaClO_3$; w – концентрация $NaClO$ или $NaClO_3$ в растворе, г/л; V – производительность электрохимического реактора, л/ч; n – число последовательно соединенных электрохимических ячеек; $F = 26,8$ А·ч; M – молярная масса $NaClO$ или $NaClO_3$, г/моль; I – сила тока, А.

Результаты исследований. Конструкция электрохимического реактора. Основой технологии получения растворов гипохлорита натрия, являются специально разработанные электрохимические реакторы-электролизеры (рис. 1). Каждый из них является отдельным модулем, сконструированным, как для автономной работы, так и для работы в параллельной схеме включения. Такая концепция позволяет наладить выпуск растворов в необходимых



Рис. 1 – Установка для синтеза низкокцентрированных растворов гипохлорита натрия, оборудованная микроконтроллерной системой управления и контроля технологических параметров

конструкцию, уменьшает затраты электроэнергии, позволяет получать растворы гипохлорита натрия не требующие дополнительной корректировки pH. Получаемые растворы имеют $\text{pH} = 8,0 - 8,5$. Такой уровень pH является оптимальным, как с точки зрения их биологической активности, так и их устойчивости.

Электролизер снабжен надежным гальваностатическим источником тока, автономной системой подачи электролита, выполненной в виде отдельного модуля на базе специально сконструированного перистальтического насоса, микропроцессорной системой управления и контроля параметров работы установки. В перистальтическом насосе жидкость продавливается через эластичную трубку, изготовленную из инертного пищевого материала, что исключает непосредственный контакт раствора хлорида натрия с движущимися металлическими частями и обеспечивает необходимую его стерильность и чистоту. При этом исходный раствор может подаваться с точно заданной объемной скоростью. В первых моделях электролизеров, специально сконструированный компактный перистальтический насос был интегрирован в один корпус вместе с электрохимическими ячейками, блоком питания, системой управления и контроля. Однако, первые два года эксплуатации таких устано-

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, в зависимости от требований к получаемым растворам, 2 или 3 последовательно соединенные бездиафрагменные проточные электрохимические ячейки коаксиального типа (рис. 2). Катод выполнен из титана марки ВТ1-0, анод изготовлен из титанового стержня покрытого композиционным покрытием на основе диоксида олова. Отсутствие мембраны в электрохимических ячейках упрощает и удешевляет

вок в опытной технологической схеме производства ветеринарного препарата Ветокс-1000 на ООО "Бровафарма" выявили недостаток такой концепции. Дело в том, что перистальтический насос требует периодического обслуживания каждые 800 – 1000 часов работы. Такая профилактика предполагает исключение электролизера из технологической схемы на срок от нескольких часов, если обслуживание может быть произведено на месте, до двух-трех дней, при наличии сервисного центра в другом городе. Для сокращения времени отсутствия установки в технологической цепочке при плановом техническом обслуживании насос был вынесен в виде отдельного модуля из основного корпуса реактора (рис. 1). Такое изменение конструкции позволило существенно повысить надежность работы установки в непрерывном режиме производства, посредством замены обслуживаемого насоса резервным.

Специально разработанная микропроцессорная система управления и контроля работой установки позволяет:

1. В процессе работы проводить мониторинг основных параметров электролиза: сила тока, напряжение на каждой и суммарное напряжение на всех электрохимических ячейках;

2. Контролировать работу перистальтического насоса;

3. Осуществлять контроль за протеканием растворов из гидравлических цепей электролизера;

4. При отклонении параметров работы электролиза от заданных или возникновении других внештатных ситуаций система производит автоматический перевод электролизера в аварийный режим с отключением насоса и силового источника постоянного тока. Переход в аварийный режим сопровождается звуковой и световой сигнализацией и соответствующим сообщением на жидкокристаллическом дисплее о причине проблемы;

5. Осуществлять программируемое промывание электролизера перед началом работы исходным раствором NaCl, после окончания – водой. В данном режиме на жидкокристаллический дисплей выводится информация о ходе промывки;

6. Осуществлять контроль за временем работы электролизера в основном режиме, что важно для проведения регламентного обслуживания и учета объема произведенного данным устройством раствора;

7. Объединить до 25 электролизеров в сеть и передавать все данные о работе каждого устройства на компьютер в программу контроля и сбора данных.

Оптимизация режимов получения растворов. При конструировании электролизера за основу была взята электрохимическая ячейка проточного типа с коаксиальным расположением катода (85 см^2) и анода (60 см^2), устройство которой приведено на рис. 2.

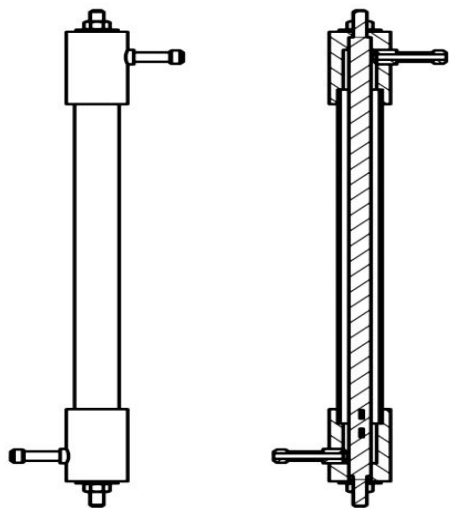


Рис. 2 – Бездиафрагменная проточная электрохимическая ячейка коаксиального типа

В связи с тем, что разрабатываемый электролизер создавался как элемент технологической схемы получения растворов гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии необходимо, чтобы синтезируемые растворы имели минимально возможное содержание хлоритов и хлоратов натрия. Производительность электролизера и химический состав получаемых растворов в процессе работы электрохимического реактора зависит от нескольких факторов: скорости подачи исходного электролита и концентрации в нем NaCl , силы тока электролиза, числа последовательно соединенных электрохимических ячеек и температуры.

В качестве критерия для оптимизации параметров работы электролизера было взято два параметра – концентрация NaClO и соотношение концентраций гипохлорита/хлората натрия. Необходимо отметить, что хлоритов в получаемых растворах не обнаружено. Это согласуется с данными для электролиза в непроточных электролизерах и объясняется способностью ClO_2^- легко окисляться на аноде до хлората, восстанавливаться на катоде до Cl^- и вступать в быструю реакцию с избытком гипохлорита [9,10,11]:



Таким образом, изменяя параметры электролиза и конфигурацию электролизера можно добиться максимальной концентрации NaClO при минимальной концентрации NaClO_3 .

На рис. 3 приведена зависимость отношения концентраций $\text{ClO}^-/\text{ClO}_3^-$ от производительности электролизера при различном числе последовательно соединенных электрохимических ячеек. Как следует из рисунка, при любом числе ячеек объемная скорость протока электролита практически не оказывает влияние на соотношение концентраций $\text{ClO}^-/\text{ClO}_3^-$.

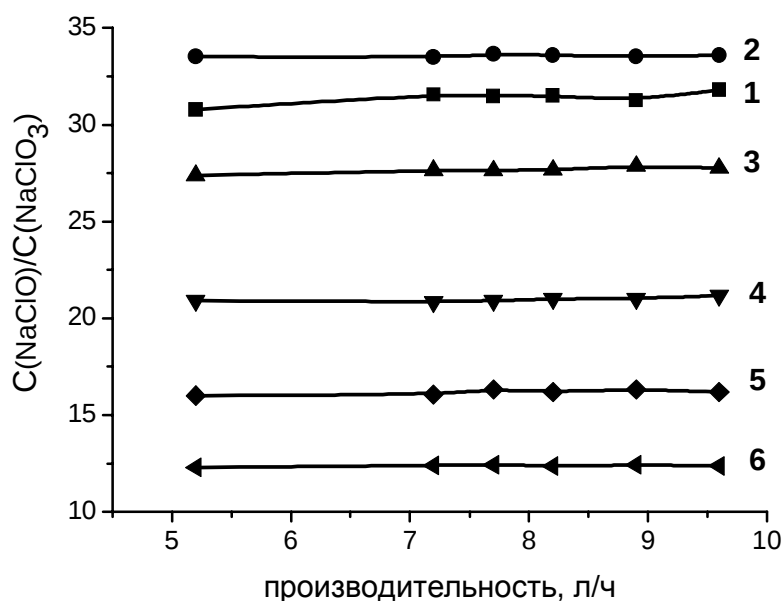


Рис. 3 – Влияние объемной скорости потока раствора 9 г/л NaCl через электролизер на отношение концентраций $C(\text{NaClO})/C(\text{NaClO}_3)$. Сила тока 3 А. Число ячеек в электролизере указано на рисунке.

При увеличении скорости подачи исходного раствора происходит пропорциональное уменьшение концентрации гипохлорита натрия. Например, при увеличении объемной скорости потока в 1,85 раза (с 5,2 до 9,6 л/ч) концентрация гипохлорита и хлората натрия уменьшается в 1,85 раза для любого числа последовательно соединенных ячеек. Несмотря на то, что увеличение скорости подачи электролита способствует уменьшению разогрева и газонаполнения межэлектродного пространства это практически не сказывается на кинетике образования гипохлорита и хлората – происходит просто разбавление получаемого раствора. Такая закономерность позволяет в широком диапазоне корректировать концентрацию гипохлорита натрия на выходе из электролизера при заданной его производительности по NaClO не изменяя при этом соотношение $\text{ClO}^-/\text{ClO}_3^-$. В некоторых случаях это может быть полезным, например, при автономной работе устройства вне технологической цепочки на месте потребления растворов.

Для фиксированной объемной производительности устройства и токовой нагрузке в таблице 1 приведены кинетические параметры работы электролизера укомплектованного различным числом ячеек. Увеличение числа ячеек, с одной стороны, приводит к увеличению концентрации гипохлорита натрия при одновременном уменьшении выхода его по току, а с другой стороны, к еще более существенному росту концентрации и выхода по току хлората натрия. При этом наблюдается некоторый рост pH и температуры рас-

твора получаемого раствора.

Таблица 1 – Зависимость параметров работы электролизера от числа ячеек при электролизе раствора 9 г/л NaCl с объемной скорости подачи 8,2 л/ч и начальной температурой электролита 20 °С; сила тока 3 А.

Число ячеек	C(NaClO), мг/л	ВП(NaClO), %	C(NaClO ₃), мг/л	ВП(NaClO ₃), %	pH	T, °С
1	416	81,8	13	5,4	8,35	20,3
2	776	76,3	23	4,7	8,5	21,5
3	1123	73,6	41	5,6	8,7	22,0
4	1282	63,0	66	6,8	8,75	22,8
5	1497	58,9	92	7,6	8,75	24,5
6	1594	52,2	129	8,9	8,8	25,0

Повышение исходной концентрации NaCl оказывает незначительное влияние на соотношение $\text{ClO}^-/\text{ClO}_3^-$ при числе ячеек более трех и более существенное при числе ячеек менее трех (рис. 4).

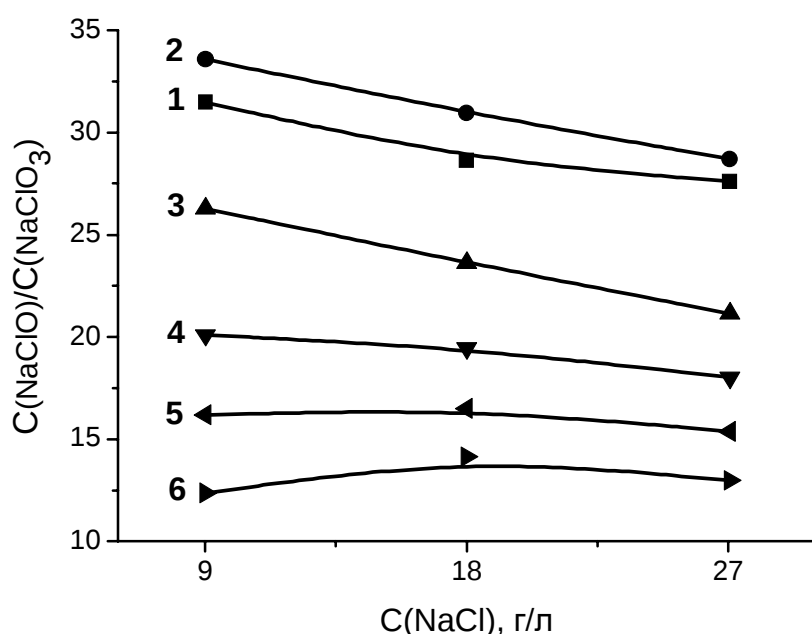


Рис. 4 – Влияние концентрации NaCl на отношение концентраций $C(\text{NaClO})/C(\text{NaClO}_3)$. Сила тока 3 А. Объемная скорости протока электролита 8,2 л/ч. Число ячеек в электролизере указано на рисунке.

мерность наблюдается и при электролизе в стационарном электролизере без диафрагмы: повышение концентрации NaCl в растворе оказывает незначительное влияние на концентрацию гипохлорита натрия, однако, оказывает

Анализ экспериментальных данных показывает, что для электролизера с тремя ячейками повышение концентрации NaCl с 9 до 27 г/л приводит к незначительному росту содержания гипохлорита с 1123 до 1175 г/л (в 1,05 раза), и более существенному хлората натрия с 41 до 61 г/л (в 1,5 раза) (табл. 1 и 2). Дальнейшее увеличения числа электрохимических ячеек нивелирует этот эффект. Подобная закономерность

более существенное влияние на концентрацию образующегося хлората [11]. Как следует из рис. 3 – 4, проведение электролиза раствора 9 г/л хлорида натрия в электролизере с двумя проточными ячейками позволяет получать растворы гипохлорита натрия с максимальным соотношением концентраций $\text{ClO}^-/\text{ClO}_3^-$.

Таблица 2 – Зависимость параметров работы электролизера от числа ячеек при электролизе раствора 27 г/л NaCl с объемной скорости подачи 8,2 л/ч и начальной температурой электролита 20 °С; сила тока 3 А.

Число ячеек	C(NaClO), мг/л	ВП(NaClO), %	C(NaClO ₃), мг/л	ВП(NaClO ₃), %	pH	T, °C
1	487	95,8	17	7,0	8,2	20,5
2	860	84,6	31	6,4	8,45	21,0
3	1175	77,0	61	8,4	8,6	21,5
4	1476	72,6	82	8,5	8,8	22,0
5	1720	67,6	116	9,6	8,85	22,7
6	1905	62,4	147	10,1	8,9	23,5

При увеличении сила тока электролиза наблюдается увеличение концентрации гипохлорита и еще более существенное хлората натрия. Зависимость содержания NaClO_3 от величины силы тока тем существеннее, чем меньше ячеек последовательно установлено в электролизере. Так, при использовании двух ячеек и изменении силы тока с 2 до 4 А концентрация гипохлорита увеличивается в 1,9 раза, а хлората в 10 раз; для 6-ти ячеек эти значения будут составлять соответственно 1,8 и 5. Такая сильная зависимость скорости образования NaClO_3 от плотности тока при электролизе в последовательно соединенных проточных ячейках играет положительную роль для получения растворов с минимальной концентрацией хлоратов.

Как следует из рис. 5 понижение силы тока электролиза приводит к значительному скачкообразному росту соотношения концентраций $\text{ClO}^-/\text{ClO}_3^-$. При токовой нагрузке 2 А и использовании двух проточных ячеек при объемной скорости протока 8,2 л/ч можно получить раствор, содержащий 540 мг/л NaClO и 3,2 мг/л NaClO₃ (pH = 8,5). Выход по току гипохлорита и хлората натрия будет составлять 79 % и 1 % соответственно (табл. 3). Согласно существующим методикам [2, 12], для детоксикации организма в крупные периферические вены целесообразно вводить раствор с концентрацией гипохлорита натрия не превышающей 300 мг/л. При разбавлении раствора 540 г/л NaClO до концентрации 300 мг/л концентрация NaClO₃ будет составлять не

более 2 мг/л. Если растворы гипохлорита натрия предназначены не для внутривенного применения, то допускается более высокое содержание хлората в растворе.

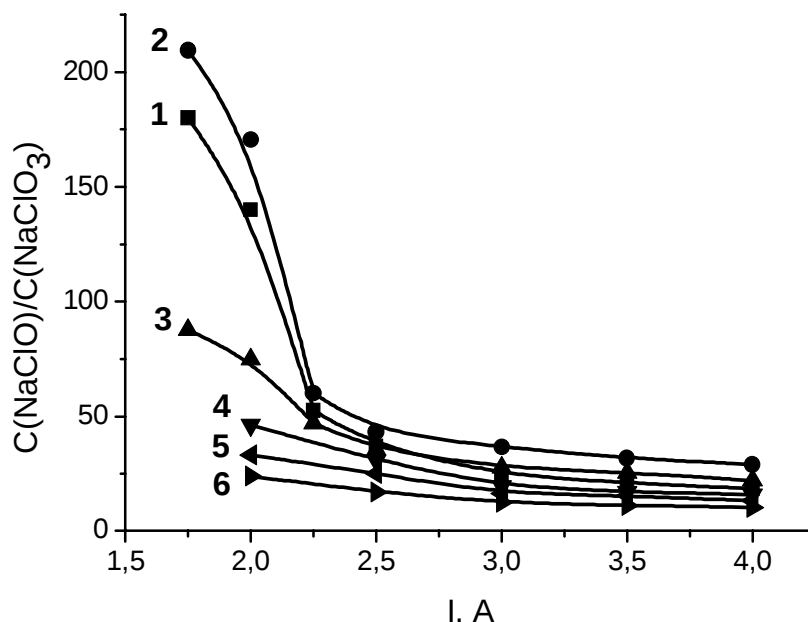


Рис. 5 – Влияние силы тока электролиза на отношение концентраций $C(\text{NaClO})/C(\text{NaClO}_3)$. Концентрация NaCl 9 г/л. Объемная скорости протока электролита 8,2 л/ч. Число ячеек в электролизере указано на рисунке.

Таблица 3 – Зависимость параметров работы электролизера от числа ячеек при электролизе раствора 9 г/л NaCl с объемной скорости подачи 8,2 л/ч и начальной температурой электролита 20 °С; сила тока 2 А.

Число ячеек	$C(\text{NaClO})$, мг/л	ВП(NaClO), %	$C(\text{NaClO}_3)$, мг/л	ВП(NaClO_3), %	pH	T, °C
1	263	77,6	1,6	0,99	8,2	20,2
2	535	78,9	3,2	1	8,5	20,5
3	742	73,0	9,9	2,04	8,55	21,0
4	963	71,0	23,1	3,57	8,65	21,6
5	1095	64,6	33,1	4,10	8,7	22,2
6	1241	61,1	42,9	4,43	8,8	22,8

При этом наиболее целесообразно применение в технологической цепочке электрохимических реакторов с тремя проточными ячейками настроенных на скорость протока 9 л/ч и ток электролиза 3 А. В этом случае электролизер будет производить раствор, содержащий 1000 мг/л NaClO и 30 мг/л NaClO_3 .

Выводы.

Сконструирован электрохимический реактор модульного типа с последовательно соединенными проточными электрохимическими ячейками коаксиального типа с неразделенным электродным пространством, который является основным элементом технологии получения высокочистых растворов натрия гипохлорита для медицины и ветеринарии. Управление устройством и контроль параметров его работы производится с помощью микроконтроллерной системы. Подача электролита осуществляется с постоянной скоростью при помощи насоса перистальтического типа.

При токовой нагрузке 2 А и использовании двух проточных ячеек одна установка позволяет получить 8,2 л/ч раствора, содержащего 540 мг/л NaClO и 3,2 мг/л NaClO₃ (рН = 8,5). Выход по току гипохлорита и хлората натрия при этом составляет 79 % и 1 % соответственно. Установка успешно прошла стадии лабораторных и опытных испытаний, доказав свою высокую рентабельность и эффективность. В настоящий момент зарегистрирован ветеринарный препарат Ветокс-1000, выпуск которого освоен на ООО "Бровафарма", Бровары.

Список литературы: 1. Арчаков А.И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии / А.И. Арчаков, И.И. Карузина // Вестник АМН СССР. – 1988. – № 1. – С. 14 – 28. 2. Гостищев В.К. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии / В.К. Гостищев, Н.М. Федоровский // Хирургия. – 1994. – № 4. – С. 48 – 50. 3. Сергиенко В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства / В.И. Сергиенко // Эфферентная терапия. – 1996. – № 4. – С. 28 – 31. 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. Хохряков; заявитель и патентообладатель ООО "МЕДЭК". – № 97102640/14; заявл. 21.02.97; опубл. 20.05.98, Бюл. №14. 5. Величенко А.Б. Химический состав и стабильность растворов, полученных в электролизерах СТЭЛ / А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, Д.В. Гиренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 150 – 155. 6. Величенко А.Б. Растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии / [А.Б. Величенко, Д.В. Гиренко, Т.В. Лукьяненко и др.] // Вопр. химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 160 – 164. 7. Feretti D. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests / [I. Zerbini, E. Ceretti, M. Villarini et al] // Water Research. – 2008. – № 42. – P. 4075 – 4082. 8. Величенко А.Б. Определение кислородсодержащих соединений хлора (I, III, V) в препаратах ветеринарного и медицинского назначения на основе гипохлорита натрия / [А.Б. Величенко, И.Л. Плаксиенко, Т.В. Лукьяненко и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С. 14 – 18. 9. Siddiqui M.S. Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate / M.S. Siddiqui // Water Research. – 2006. – Vol. 30, № 9. – P. 2160 – 2170. 10. Czarnetzki L.R. Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO₂ – TiO₂ anode / L.R. Czarnetzki, L.J.J. Janssen // J. of Applied Electrochemistry. – 1992. – Vol. 22, № 4. – P. 315 – 324.

11. Гиренко Д.В. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl / Д.В. Гиренко, А.А. Пилецкая, А.Б. Величенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С. 121 – 127.
12. Лопаткин Н.А. Эфферентные методы в медицине / Н.А. Лопаткин, Ю. М. Лопухин. – М.: Медицина, 2006. – 234 с.

Bibliography (transliterated): 1. Archakov A.I. Oxidation of foreign compounds and the problems of toxicology / A.I. Archakov, I.I. Karuzina // Bulletin of Academy of Medical Sciences of the USSR. – 1988. – № 1. – P. 14 – 28. 2. Gostishev V.K. Indirect electrochemical detoxication in the holiatry of festering diseases in surgery / V.K. Gostishev, N.M. Fedorovskiy // Surgery. – 1994. – № 4. – P. 48 – 50. 3. Sergienko V.I. The use of sodium hypochlorite produced electrochemically as wound healing and antimicrobial agents / V.I. Sergienko // The Efferent Therapy. – 1996. – № 4. – P. 28 – 31. 4. Pat. 2110999 RF, MPK A61K33/14, C25B1/14. Method and apparatus for producing high-purity sodium hypochlorite medical purpose / V.A. Grinberg, A. M. Skundin, Yu.B. Hohryakov; applicant and patent holder LLC "MEDEK". – № 97102640/14; declared 21.02.1997; published. 20.05.1998, Bul. № 14. 5. Velichenko A.B. Chemical composition and stability of solutions obtained in STEL electrolyzers / A.B. Velichenko, T.V. Lukyanenko, D.V. Girenko // Questions of chemistry and chemical engineering. – 2006. – № 6. – P. 150 – 155. 6. Velichenko A.B. Sodium hypochlorite solutions for human and veterinary medicine / [A.B. Velichenko, D.V. Girenko, T.V. Lukyanenko at all] // Questions of chemistry and chemical engineering. – 2006. – № 6. – P. 160 – 164. 7. Feretti D. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests / [Feretti D., I. Zerbini, E. Ceretti at all] // Water Research. – 2008. – No 42. – P. 4075–4082. 8. Velichenko A.B. Determination of chlorine oxygen compounds (I, III, V) in remedy based on sodium hypochlorite for veterinary and human medicine use / [A.B. Velichenko, I.L. Plaksienko, T.V. Lukyanenko at all] // Questions of chemistry and chemical engineering. – 2006. – № 6. – P. 14 – 18. 9. Siddiqui M.S. Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate // Water Research. – 2006. – Vol. 30, № 9. – P. 2160 – 2170. 10. Czarnetzki, L.R. Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO₂–TiO₂ anode / L.R. Czarnetzki, L.J.J. Janssen // J. of Applied Electrochemistry. – 1992. – Vol. 22, № 4. – P. 315 – 324. 11. Girenko D.V. Electrolysis of a dilute solution of sodium chloride in an electrolytic cell with an electrode undivided space. Effect of concentration of NaCl / D.V. Girenko, A.A. Piletskaya, A.B. Velichenko // Questions of chemistry and chemical engineering. – 2013. – № 3. – P. 121– 127. 12. Lopatkin N.A The Efferent methods in medicine / N.A. Lopatkin, Yu.M. Lopuhin. – Moscow: «Medicine», 2006. – 234 p.

Поступила (Received) 24.05.14