

## УНИВЕРСАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СБЕРЕЖЕНИЯ ПРИРОДЫ

В.М. Бахир, А.Г. Погорелов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук, г. Пущино

### Аннотация:

В статье экспериментально обоснованы основы технологии электрохимического синтеза и последующего использования в разнообразных технологических процессах метастабильных веществ вместо традиционных химических реагентов. Во взаимосвязи рассмотрены принципиальные особенности технических систем для синтеза электрохимически активированных растворов, очистки и кондиционирования воды, а также для производства на месте применения важнейших продуктов химической промышленности, таких, как хлор, каустическая сода, концентрированная хлорноватистая кислота, надсерная кислота с примерами создания и применения соответствующих электрохимических устройств и технологий, являющихся основным элементом новых экологически чистых химических производств.

### Ключевые слова:

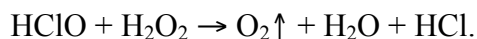
Электрохимическая активация, вода, растворы, анолит, католит, метастабильность, электрохимический реактор, хлор, каустическая сода, соляная кислота, надсерная кислота, озон, водорода пероксид, водород, СТЭЛ, ИЗУМРУД, АКВАХЛОР, АКВАТРОН, диафрагма, мембрана, электроды, окислительно-восстановительный потенциал, окисление, восстановление.

Основной тенденцией развития современных технологий является приближение к процессам, имеющим место в Природе, то есть, к процессам, которые протекают на микроуровне и характеризуются отсутствием опасных отходов.

Одним из научно-технических направлений, реализующих эту тенденцию в различных областях, является универсальная технология, именуемая электрохимической активацией [1-29]. Сущность электрохимической активации состоит в эффекте временного сохранения приэлектродной средой **реплики свойств и параметров** физико-химического процесса, протекающего в двойном электрическом слое поляризованного электрода электрохимической системы. Термин «реплика» использован в связи с тем, что ни чрезвычайно большие отклонения параметров от равновесных значений, ни способность длительно сохранять аномальную реакционную способность, катализировать химические и биохимические реакции, влиять на структурные свойства материалов при фазовых переходах и другие свойства, - не могут полностью охарактеризовать весь комплекс физико-химических и энергетических трансформаций метастабильной приэлектродной субстанции.

Известно **свойство** изолированной (удаленной из электрохимической системы) приэлектродной среды обеспечивать длительное сосуществование веществ – антагонистов, в частности пероксида водорода и хлорноватистой кислоты, полученных из разбавленного раствора хлорида натрия (0,5 – 1,0 г/л) при плотности тока свыше 1000 А/м<sup>2</sup> у поляризованного инертного (обменивающегося с электролитом только электронами) анода [2 - 6]. При моделировании этого

процесса химическим путем – смешиванием растворов пероксида водорода и хлорноватистой кислоты, происходит взаимонейтрализация в соответствии с реакцией:



Это кардинальное различие между свойствами электрохимически полученного раствора и его химической моделью становится объяснимым, если учесть, что при образовании веществ – антагонистов в двойном электрическом слое (ДЭС) электрода – в его диффузной и плотной частях, где напряженность электрического поля варьирует от нескольких сотен тысяч до нескольких десятков миллионов вольт на сантиметр, – происходит их мгновенная гидратация в электрическом поле с одновременным формированием структурно-энергетических комплексов защиты от взаимоуничтожения. Плотные ионно-гидратные оболочки, сохраняющие структурную организацию, приобретенную в момент образования в электрическом поле высокой напряженности, препятствуют взаимодействию активно действующих веществ (АДВ) – антогонистов при хранении раствора.

Время релаксации по данному свойству исчисляется часами и днями – в зависимости от условий синтеза и последующего хранения.

Практическое использование эффекта длительного сохранения в разбавленном водном растворе хлорида натрия продуктов анодного окисления, представленных веществами – антагонистами, обеспечивает микробиологическую безопасность лечебных учреждений России и других стран, где более двадцати лет применяются установки типа СТЭЛ различных модификаций и под различными торговыми названиями [30]. На рис. 1 показаны первые модели установок СТЭЛ производительностью по Анолиту АНК (коммерческое название) от 10 до 1000 литров в час.



Рис. 1. Установки СТЭЛ различной производительности по анолиту, слева направо: 10 л/ч (1991), 20 л/ч (1992), 60 л/ч (1994), 1000 л/ч (1995).

В настоящее время каждая больница Москвы и С-Петербурга имеет одну или несколько электрохимических установок СТЭЛ, которые производят экологически чистый моющий, дезинфицирующий и стерилизующий раствор, уничтожающий все известные виды микроорганизмов – бактерии, микобактерии, вирусы, грибы, споры, в том числе возбудителей особо опасных инфекций – холеры, чумы, сибирской язвы, туляремии. Этот раствор является абсолютно безвредным для макроорганизмов, поскольку фагоцитирующие клетки иммунной системы

вырабатывают подобную по составу метастабильную смесь оксидантов-антагонистов. Следует попутно заметить, что в лечебные учреждения России, начиная приблизительно с 2010 года, поступают преимущественно поддельные установки СТЭЛ, которые в лучшем случае производят гипохлоритные растворы, лишь формально соответствующие методическим указаниям по содержанию активного хлора.

Активнодействующие вещества (АДВ) оригинальных электрохимически активированных растворов, полученных в оригинальных установках СТЭЛ – смесь оксидантов, эквивалентная по составу той, которая образуется в организмах живых существ при фагоцитозе (уничтожении инородных субстанций фагоцитами). При деградации раствор оксидантов последнего поколения (2014 год, коммерческое наименование АНОЛИТ АНК СУПЕР) превращается в пресную воду с общей минерализацией менее одного грамма в литре. Электрохимически активированные antimicrobial растворы, к которым микрофлора не способна выработать резистентность, безвредные для человека и животных, экологически чистые, универсальные и безопасные при любых формах применения (орошение, погружение, протирание, замачивание, аэрозоль, пена, лед) используются во многих странах в различных областях человеческой деятельности. Например, в начале двухтысячных годов Мемориальным Институтом “Battelle” (США) разработана технология деkontaminации электрохимически активированным анолитом морских пехотинцев США (Marine Corps Systems Command) после выхода из зон микробиологического или химического заражения. Из научного отчета микробиологической лаборатории этого Института следует, что анолит АНК при концентрации АДВ 0,03% уничтожает споры сибирской язвы за одну секунду, в то время как для достижения такого же результата раствору гипохлорита натрия с концентрацией АДВ в 15 раз большей требуется не менее 30 минут. Эти результаты подтверждены и российскими компетентными научными организациями. На рис. 2 показаны полевые испытания установки СТЭЛ в мобильном исполнении производительностью по анолиту АНК 2500 литров в час.



Рис. 2. Морские пехотинцы отрабатывают на полигоне развертывание мобильной установки «Decontamination Generator» с реактором из элементов ПЭМ-3 (МБ-11), заполнение анолитом АНК резиноканевых резервуаров и обработку военнослужащих, их снаряжения и оружия в палатке, где смонтированы душевые системы. Атланта, США, 2001.

Длительное сохранение приэлектродной средой реплики **параметров** электрохимического процесса на поляризованном электроде в применении к различным технологическим процессам

исследовалось в период 1982 – 1999 годов на различных жидкостях и газах: дистиллированной воде, минеральном масле, прямогонном бензине, водных и неводных растворах органических и неорганических соединений, газообразных хлоре, водороде, гелии [1-6, 13, 14]. Тогда же были определены пути практического применения обнаруженных эффектов в различных технологиях, в том числе, в нефтехимической промышленности (пиролиз прямогонного бензина, очистка нефти и нефтепродуктов от серы), в металлургии и горнохимической промышленности (закалка сталей, извлечение металлов из руд и шлаков), в машиностроении (приготовление и регенерация смазочно-охлаждающих жидкостей, создание бессточных гальванических производств с регенерацией химических агентов) и др. Однако, основной инструмент технологии – электрохимический реактор, над совершенствованием конструкции которого автор работает много лет, в то время не был пригоден к широкому использованию в промышленном производстве. Технология промышленного производства – это, в общем случае, совокупность способов, приемов, инструментов и последовательности изготовления продукции, обеспечивающая рациональное использование энергии, труда, времени и материалов. Рациональное и эффективное сочетание всех этих составляющих для каждого из многих тысяч потенциально реализуемых с применением электрохимической активации технологических процессов, способно при наименьших финансовых и временных затратах сделать производство безопасным для природы и людей при одновременном повышении качества продукции. В 2016 году создано новое поколение электрохимических реакторов – элементов МБ и, соответственно, электрохимических систем на их основе с общим собирательным наименованием АКВАТРОН [30]. На рис. 3 показаны элементы МБ нового поколения и электрохимический реактор из элементов МБ.



Рис. 3 Элементы МБ по ТУ 3614-015-77350578-2016 и электрохимический реактор из элементов МБ.

Технические и технологические параметры элементов МБ поколения 2016 года вполне соответствуют критериям широкой промышленной применимости, что подтверждается первыми практическими испытаниями.

В рамках работы по гранту РФФИ в 2016 году была разработана лабораторная установка АКВАТРОН-16-500Л для синтеза электрохимически активированного анолита и католита дистиллированной воды, электрохимический реактор которой представлен элементом МБ нового поколения. Наряду с биологическими экспериментами, основанными на применении электрохимически активированных субстанций и предусмотренными программой работ гранта РФФИ, выполнены исследования собственно процесса синтеза анолита и католита дистиллированной воды и сделана попытка перенести полученные результаты на более широкий круг явлений, связанных с созданием

искусственно индуцированной ионоселективности в неактивных керамических ультрафильтрационных диафрагмах из оксида алюминия в альфа-форме. Названные диафрагмы являются главной частью проточных электрохимических модульных элементов МБ поколения 2016 года.

Экспериментами по исследованию рН и окислительно – восстановительного потенциала (ОВП) дистиллированной воды, подвергнутой электрохимическому воздействию у поверхности положительного и отрицательного электродов электрохимической системы, проводимыми в течение многих лет [1-14], установлено, что рН и ОВП анолита и католита дистиллированной воды приобретают аномальные значения в сравнении со значениями, которые рассчитаны на основе законов электролиза, а также значениями, полученными моделированием кислотно-щелочных свойств анолита и католита путем ввода в исходную дистиллированную воду кислоты и щелочи. На рис. 4 приведены результаты экспериментов по исследованию параметров электрохимически активированной дистиллированной воды, полученной при помощи установки АКВАТРОН-16-500Л. В качестве исходной во всех опытах использовалась дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72 со следующими параметрами: массовая концентрация остатка после выпаривания исследованных образцов воды, полученных в трех различных лабораториях, мг/дм<sup>3</sup> - в пределах от 3,5 до 4,8 мг/дм<sup>3</sup>; удельная электрическая проводимость при 25 °С - от 3,8 до 4,6 мкСм/см; рН от 5,8 до 6,2; окислительно – восстановительный потенциал, измеренный с помощью платинового электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения, от +215 до + 340 мВ.

Измерение рН и ОВП производили рН-метром PH FE20 (METTLER-TOLEDO), удельной электропроводимости воды – кондуктометром FP-30 – STANDARD (METTLER-TOLEDO).

В установке АКВАТРОН-16-500Л, в отличие от известных электрохимических систем для получения анолита и католита дистиллированной воды [1], использовался проточный электрохимический модульный элемент МБ-11Т-01, ультрафильтрационная диафрагма которого выполнена из химически чистого оксида алюминия в альфа-форме. Однородность структуры и физико-химических свойств диафрагмы позволили исключить электромиграцию продуктов электрохимических реакций из вспомогательной в рабочую электродную камеру элемента МБ за счет одинаковой для каждого микроучастка фильтрующей поверхности скорости фильтрации под действием перепада давления на диафрагме (от 0,5 до 1,8 бар) и электрического поля, регулирующего химические компоненты фильтрационного потока в диафрагме.

Охлаждаемые электроды элемента МБ-11Т-01 обеспечивали постоянство температуры воды, протекающей через электродные камеры в пределах 22 плюс-минус 3 °С. Сила тока поддерживалась в пределах от 0,038 до 0,041 А при напряжении 360 – 390 вольт в различных экспериментах. Удельное количество электричества, затраченное на электрообработку воды в катодной или анодной камерах элемента МБ составляло от 40 до 45 Кл/л, то есть, исходя из законов электролиза, более чем в десять раз превышало теоретическое, которое требовалось для полного электрохимического превращения растворенных в воде веществ – электролитов.

Измерения рН, ОВП и электропроводности производились в течение 2 – 3 минут после прекращения процесса электрохимической обработки. Время каждого измерения не превышало 5 минут.

В результате параметры католита: рН = 10,3 – 10,5, ОВП = минус 795 – минус 800 при температуре 20 – 25 °С. Удельная электропроводность 4,8 – 5,6 мкСм/см.

Параметры анолита: рН = 3,8 – 4,0; ОВП сразу после получения - от плюс 350 до плюс 400 мВ; после слабого перемешивания в колбе в течение 10 – 15 минут - от плюс 1050 до плюс 1100 мВ при температуре 20 – 25 °С. Удельная электропроводность - 3,2 – 3,5 мкСм/см.

Эти результаты отражены на рис. 4, где в координатах рН – ОВП показаны как исходные значения этих параметров, так и полученные в результате катодной и анодной обработок. В верхней и нижней

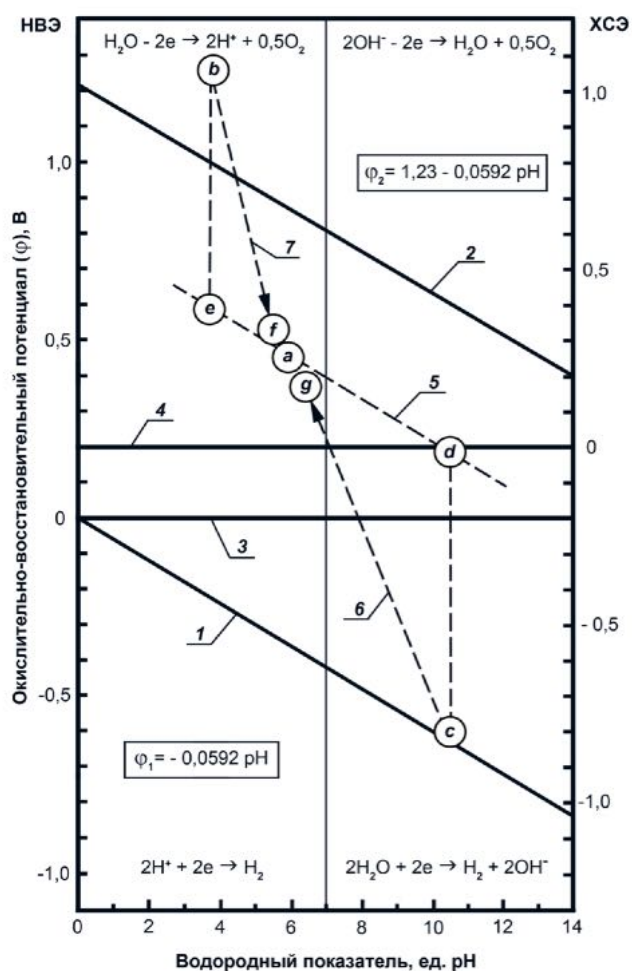


Рис. 4. Соотношение рН и ОВП при электрохимическом и химическом регулировании параметров дистиллированной воды. Условные обозначения: 1 и 2 – потенциалы восстановления воды на инертном катоде ( $\varphi_1 = -0,0592 \text{ рН}$ ) и окисления на инертном аноде ( $\varphi_2 = 1,23 - 0,0592 \text{ рН}$ ) соответственно; 3 и 4 - нулевые линии шкал водородного (НВЭ) и хлорсеребряного (ХСЭ) электродов сравнения; 5 – направление изменения рН и ОВП при химическом регулировании параметров воды; а – исходные значения параметров дистиллированной воды; b и c – параметры анолита и католита соответственно; d и e – параметры химических моделей католита и анолита соответственно; f и g – параметры анолита и католита после окончания релаксации соответственно.

частях графика показаны химические реакции разложения воды, характерные для окислительных и восстановительных процессов на инертных (обменивающихся только электронами с приэлектродной средой) электродах в зависимости от рН. Также показаны параметры анолита и католита после окончания периода релаксации (около 72 часов в закрытых сосудах). Буквами «е» и «d» отмечены области химического моделирования рН свежеполученных католита и анолита соответственно. Моделирование католита производилось вводом микродобавок гидроксида натрия в исходную дистиллированную воду в количестве от 6,0 до 6,5 мг/л. Для моделирования анолита использовали микродобавки соляной кислоты в количестве от 3,9 до 4,2 мг/л. Замена соляной кислоты на серную не приводила к существенным отклонениям. Необходимо отметить значительное превышение электропроводности модельных растворов в сравнении со своими «аналогами»: 36 - 40 мкСм/см у химической модели анолита против 3,2 – 3,5 мкСм/см у реального анолита и 34 - 36 мкСм/см у химической модели католита против 4,8 – 5,6 мкСм/см у реального католита соответственно.

Объяснение этого факта обусловлено изменением

сил межионного взаимодействия в результате неравновесного электрохимического униполярного воздействия. Известно, что величину сил межионного взаимодействия в водных растворах электролитов характеризует коэффициент  $\gamma$  в уравнении, связывающем активность ионов  $\alpha$  в растворе с их концентрацией  $c$ :  $\alpha = \gamma \cdot c$ . Активность ионов  $\alpha$  – это эффективная концентрация иона, соответственно которой он участвует во всех химических реакциях в растворе. Коэффициент активности  $\gamma$  показывает, во сколько раз активность иона отличается от его истинной концентрации в растворе сильного электролита. В разбавленных растворах ( $c < 10^{-4}$  моль/л), к которым относится дистиллированная вода, концентрации ионов малы и межионное взаимодействие практически отсутствует, поэтому  $\gamma = 1$  и активности ионов очень близки их молярным концентрациям:  $\alpha = c$ .

Ничтожное количество стабильных продуктов электролиза в дистиллированной воде позволяет исследовать релаксационные процессы без их мешающего влияния, но требует особых условий электрохимического воздействия, обеспечивающих соприкосновение возможно большего количества микрообъемов потока воды с поверхностью электрода и отсутствие поступления в обрабатываемую воду продуктов электрохимических реакций из камеры противэлектрода за счет электромиграции. Увеличение концентрации ионов электролитов в исходной воде от нескольких десятков до нескольких сотен миллиграммов в литре во много раз усиливает “активационную” составляющую реакционной способности анолита и католита за счет вариации коэффициента активности в пределах, близких к единице, соответственно усиливая технологическое значение активированной воды.

Анализ приведенных теоретических данных и результатов практического эксперимента показывает, что электрохимическое неравновесное воздействие способно в десятки раз изменять реакционную способность (активность) ионов в растворах без изменения их концентрации.

Достигнутые в процессе электрохимического воздействия значения рН соответствуют равновесным концентрациям щелочи и кислоты, во много раз превышающими содержание солей в воде, из которых данные щелочи и кислоты могли быть получены. Значения же ОВП выходят за пределы возможностей химического моделирования при данной электропроводимости и поэтому являются уникальными. Анализируя эти результаты, которые демонстрируют длительно сохраняющуюся аномально высокую и аномально низкую активность электронов в воде, соприкоснувшейся с поверхностью катода или анода, можно предположить, что и в данном случае справедливым является принцип Ле-Шателье, в соответствии с которым в процессе электрохимического воздействия приэлектродная среда противодействует физико-химическим трансформациям, но когда они завершены, сохраняет достигнутое метастабильное состояние длительное время, противодействуя переходу в состояние термодинамического равновесия с окружающей средой.

Результаты, полученные на лабораторной установке, оснащенной электрохимическим реактором новой конструкции намного превышают ранее достигнутые [1] и это существенно расширяет перспективы промышленного применения полученных эффектов. Ниже приведены четыре примера в качестве иллюстрации этого утверждения.

Пример 1. В 1983 году на предприятии ПО «Гасма» в титановой емкости с дистиллированной водой объемом 2000 литров обнаружили бактерии *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка). Периодические обработки воды пероксидом водорода и озоном эффекта не дали. Анодная камера электрохимического реактора со стеклографитовыми электродами и алундовой диафрагмой была включена в замкнутый на емкость с дистиллированной водой циркуляционный контур. Во вспомогательной (катодной) камере протекала дистиллированная вода с расходом около 1,5 литра в час и сбрасывалась в дренаж. Электрохимически активированный анолит с максимальным значением ОВП +870 мВ (ХСЭ) в протоке синтезировался в анодной камере реактора под давлением 0,3 атмосферы и смешивался с объемом воды в емкости. Включение электрохимического реактора на 1 час в сутки в режиме циркуляции обеспечило стерильность воды со второго дня применения.

Пример 2. В 1986 году на предприятии п/я А-7220 в Ташкенте одним из авторов был предложен способ полирования монокристаллов кремния с заменой раствора гидроксида калия в деионизованной воде с рН = 8,5 на католит деионизованной воды с рН = 9,3. В то время это было максимальным значением рН, достигнутом при обработке воды в катодной камере проточного реактора с электродами из стеклоуглерода и алундовой диафрагмой с размерами пор в пределах от 1 до 10 микрон. Результат превзошел ожидания: скорость полирования до одного монослоя увеличилась втрое при одновременном увеличении адгезии химически осажденного слоя меди на отполированную поверхность кремния за счет исключения возможности адсорбции ионов калия на кремний.

Пример 3. Работой, открывшей путь к созданию электрохимических систем для очистки питьевой воды ИЗУРУД, явился аппарат БАЗЕКС, предназначенный для электрохимического обеззараживания и кондиционирования воды очищенной для гемодиализа, т.е. воды, содержащей не более 0,07 г/л растворенных солей [31]. Перед подачей в гемодиализный аппарат и смешиванием с концентратом вода поступала под давлением в аппарат БАЗЕКС, где подвергалась анодной электрохимической обработке в реакторе из десяти проточных электрохимических модульных элементов с керамическими (оксидноциркониевыми) диафрагмами в режиме 150 – 200 Кл/л с целью обеззараживания и окисления органических примесей (пирогенов). После отделения скоагулировавших органических соединений на пятимикронном фильтре из пористого титана вода поступала в катодную камеру другого реактора. Катодное электрохимическое воздействие осуществлялось в режиме 250 - 500 Кл/л для изменения окислительно-восстановительного потенциала и приближения воды по этому параметру к внутренней среде организма человека, то есть, к очищаемой в диализаторе крови пациента (от минус 100 до минус 170 мВ, ХСЭ). Диализный раствор, приготовленный на этой воде с оптимальными значениями рН и окислительно – восстановительного потенциала, поступал в диализатор искусственной почки. Клинические испытания устройства по заданию Министерства Здравоохранения СССР проводились в гемодиализном центре городской клинической больницы г. Москвы (ГКБ № 50). Аппарат БАЗЕКС испытывался в процессе гемодиализа на пяти пациентах. Продолжительность испытания составила 3



месяца. Благодаря полной биосовместимости диализирующего раствора с кровью пациента и ускорению трансмембранного переноса креатинина и мочевины через мембраны диализатора (эффект предварительной электрохимической обработки), продолжительность процесса диализа по результатам анализа биохимических показателей крови пациентов сокращена на 1 – 2 часа (в соответствии с индивидуальными данными) для каждого из пяти пациентов. Во время испытаний отмечено, что применение аппарата БАЗЕКС нормализует повышенное артериальное давление (АД) пациентов и не оказывает влияния на АД пациентов, если оно не выходит за пределы нормы. Также отмечено исчезновение характерных дерматозов и общее субъективное ощущение «мягкого» диализа у всех пациентов. В аппарате БАЗЕКС впервые был использован проточный электрохимический реактор РПЭ из десяти элементов ПЭМ-1. Аппарат БАЗЕКС явился прототипом, на основе которого в 1990 – 1991 годах были разработаны несколько технологических процессов очистки воды, получивших впоследствии наименования ИЗУМРУД, КРИСТАЛЛ и САПФИР. В те же годы на основе аппарата «Базекс» были изготовлены экспериментальные установки для получения из воды без добавления каких-либо химических реагентов, высокоэффективного антимикробного раствора, который был практически испытан в качестве средства для борьбы с сине-зелеными водорослями в фонтанах, а также в качестве средства борьбы с возбудителями болезни легионеров в системе кондиционирования воздуха [1].

Пример 4. В 2014 году совместно с сотрудниками Института Высоких Технологий (ИВТ) национальной атомной компании «Казатомпром» в республике Казахстан проведены исследования по электрохимической регенерации раствора для подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) урана из карбонатных руд. Использовалась установка ОКСИТРОН [30], которая обеспечивала синтез надсерной и серной кислот, а также пероксида водорода, озона в сравнительно маломинерализованном отработанном растворе выщелачивания. Было показано, что применение установок ОКСИТРОН позволит повысить степень извлечения урана вдвое при полном отказе от доукрепления раствора для ПСВ серной кислотой. По данным ИВТ, подтвержденный экспериментальными исследованиями результат использования электрохимического синтеза надсерной кислоты в технологии подземного скважинного выщелачивания урана свидетельствует о возможности сократить затраты на его извлечение в 5 – 6 раз.

В исследованиях, выполненных в 2016 году с использованием аппарата АКВАТРОН-16-500Л и описанных выше, достигнуты гораздо более высокие значения рН и ОВП за счет более совершенной конструкции основного инструмента для синтеза электрохимически активированного анолита и католита – электрохимического реактора, представленного элементом МБ. Поэтому можно с уверенностью утверждать, что гораздо лучшие результаты следует ожидать от применения таких реакторов в технологиях, где применяется обессоленная или слабоминерализованная вода.

Также с гораздо большей эффективностью электрохимические элементы нового поколения могут использоваться в известных установках для очистки и кондиционирования питьевой воды ИЗУМРУД [20, 21], минерализация которой обычно находится в диапазоне 0,1 - 1 г/л. Процессы

электрохимического окисления и восстановления в элементах МБ при обработке питьевой воды протекают при напряжении от 12 до 24 вольт. Установки ИЗУМРУД разработаны в начале девяностых годов. Они обеспечивают уничтожение в воде всех видов микроорганизмов и микробных токсинов, окислительную деструкцию органических соединений, в том числе, гормонов, антибиотиков, антидепрессантов, устраняют цветность воды, обусловленную наличием гуминовых кислот, органического и бактериального железа, удаление ионов тяжелых металлов за счет превращения их в нерастворимые гидроксиды с дальнейшим извлечением на фильтрах, окисление двухвалентного железа и марганца. Существует около сотни различных технологических схем очистки воды в установках ИЗУМРУД. Принципы очистки состоят в оптимальном для каждого типа воды сочетании окислительных и восстановительных процессов, протекающих в электродных камерах активных, то есть, в работающих за счет постоянно подводимой энергии, элементах (реакторах электрохимических, флотационных, электросорбционных) с пассивными элементами (фильтрами, сорбционными, каталитическими реакторами). Типичной схемой очистки является первичная обработка потока воды при удельном расходе количества электричества от 150 до 350 Кл/л в анодной камере проточного электрохимического элемента МБ, где обеспечивается уничтожение микрофлоры, окисление органических соединений, окисление двухвалентных ионов железа и марганца, флотационное отделение с помощью пузырьков озона и кислорода скоагулировавших органических соединений, фильтрация, каталитическое устранение на гранулах углерода избытка хлоркислородных оксидантов, обработка воды в катодной камере с целью перевода ионов тяжелых металлов в гидроксиды, последующая фильтрация.

Всего за период 1991 – 2016 годы было изготовлено более 300 000 оригинальных бытовых установок ИЗУМРУД производительностью 50 – 60 литров в час.

На рис. 5 и 6. показаны установки ИЗУМРУД различной производительности и года выпуска.



Рис. 5. Установки Изумруд для очистки и кондиционирования воды, слева направо: модель 1993 года со встроенным высоковольтным источником тока, 50 литров в час; модель 2006 года с выносным низковольтным источником тока, 50 литров в час; установка ИЗУМРУД-ЭКСТРЕМ для очистки воды в условиях чрезвычайных ситуаций, 500 литров в час, 2009 год; установка для очистки воды в загородном коттедже, 500 литров в час, 2012 год.

Слово «оригинальных» использовано не случайно. В последние 15 лет резко возросло и постоянно увеличивается количество поддельных установок ИЗУМРУД, появилось много установок

для производства так называемой «ионизированной», «водородной», «щелочной – живой» воды для лечения. Выгода от коммерческого использования подделок будет поддерживать их распространение до тех пор, пока потребители не приобретут знания и умение ориентироваться в технических и технологических особенностях продуктов. Одним из самых сложных аспектов в технологии синтеза электрохимически активированных воды и растворов является обеспечить обработку каждого условно изолированного микрообъема жидкости в ДЭС и не допустить преждевременной нейтрализации наиболее активных продуктов электрохимических реакций такими же активными из камеры электрода противоположной полярности.



Рис. 6. Установка IZUMRUD-V3 с элементами МБ нового поколения, обеспечивающими наилучшую из достигнутых степень очистки и кондиционирования питьевой воды, 60 л/ч, 2017 год.

Электрохимические системы, изготовленные без учета этого условия, как правило, не эффективны. В частности, с их помощью невозможно получить

результаты, описанные в данной работе. Практически все устройства -

промышленные, лабораторные, бытовые, изготовленные неавторизованными производителями позволяют получить только малые или следовые количественные и качественные эффекты, связанные с метастабильным состоянием приэлектродной среды. Тем значительнее - для демонстрации возможностей технологии применения электрохимически активированных воды и растворов - выглядят результаты многих зарубежных исследователей, использовавших простейшие и весьма далекие от совершенства технические электрохимические системы [32-84]. Необходимо отметить, зарубежные научные публикации в области электрохимической активации появились спустя приблизительно 10 лет после работ, опубликованных в Советском Союзе, то есть, в конце восьмидесятых годов, но в настоящее время, в связи с быстрым распространением информации, скорость и качество зарубежных исследований растут лавинообразно, хотя технические средства для синтеза электрохимически активированных субстанций остаются преимущественно на низком уровне. Задача эффективной (ионселективной) химической изоляции рабочей камеры электрохимического реактора от вспомогательной решается сочетанием оптимальной конструкции реактора и соответствующим режимом его работы в каждой отдельной технологической схеме. Очередной успешный шаг в решении этой задачи сделан созданием в 2016 году нового поколения электрохимических реакторов в соответствии с [30].

Эффект интенсификации электрохимического воздействия на воду за счет электрического поля, регулирующего химические составляющие фильтрационного потока в пористой среде и использованный в электрохимических элементах поколения 2016 года в экспериментах с

дистиллированной водой, является универсальным, поскольку превращает неактивную керамическую ультрафильтрационную диафрагму в ионселективную мембрану вне зависимости от концентрации ионов электролитов.

На нижеследующих рисунках приведены объяснения этого эффекта, названного ионселективным электролизом с диафрагмой [14].

На рис. 7 изображен схематически процесс промышленного хлорного электролиза с катионактивной мембраной. Современные промышленные электролизеры представляют собой пакет из плоских электрохимических ячеек (элементов), состоящих из электродов и разделяющей их ионселективной полимерной мембраны, разработанной фирмой DuPont. Мембрана Nafion изготавливается в виде тонкой (не более 200 мкм) пленки из тетрафторэтилена и перфторированного винилового эфира с сульфогруппами. Площадь рабочей поверхности мембраны в отдельном элементе достигает 3 кв. метров. Мембраны чувствительны к загрязнению исходного раствора соли ионами многовалентных металлов и органических веществ. Мембраны не могут работать при знакопеременном перепаде давления, при постоянном перепаде давления более 0,1 бар. В связи с этим, и хлор и водород в мембранных электролизерах производятся и транспортируются при давлении, близком к атмосферному. Будучи один раз увлажненными, мембраны теряют ионселективность при повторном смачивании после высыхания. Все промышленные электролизеры работают при постоянном во времени химическом составе и концентрации исходного раствора, требуют строго заданных и неизменных во времени условий эксплуатации. Тем не менее, нуждаются в периодической замене мембран не реже 1 раза в 3 года или чаще при небольших отклонениях от оптимальных условий эксплуатации. Для замены диафрагм требуется сложное оборудование, обязательное наличие специальных подъемных устройств (кран-балки), работы по замене производятся только специалистами предприятия – изготовителя. Перед заменой даже одной дефектной мембраны требуется длительная процедура остановки электролизера. Анолит и католит после выхода из электродных камер мембранного электролизера и удаления хлора из анолита подвергаются кондиционированию во внешней системе аппаратного оформления процесса электролиза с целью нормализации химического состава, после чего вновь возвращаются в электролизер.

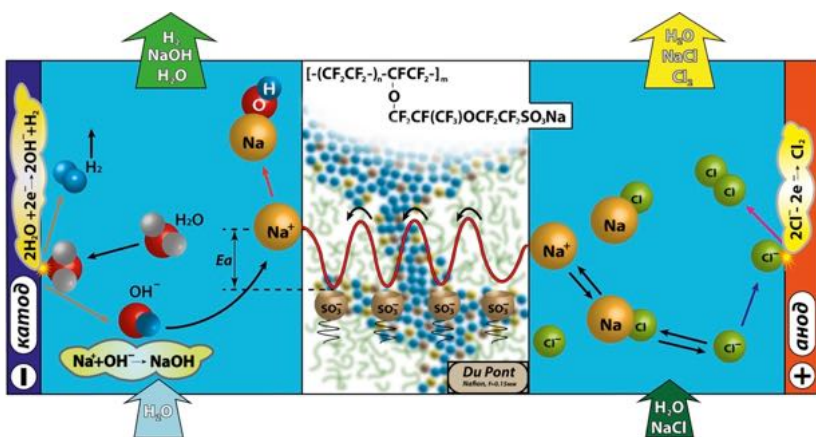


Рис. 7. Параметры процесса переноса заряда через мембрану определяются весьма малой скоростью электромиграции катионов в полимерном электролите. Перепад давления на мембране отсутствует. Процесс не обеспечивает полное разложение поступающего в анодную камеру раствора хлорида натрия, требует ввода в катодную камеру дистиллированной воды.

На рис. 8 показан тот же процесс хлорного электролиза, реализованный в элементе МБ с керамической ультрафильтрационной диафрагмой. В элементах МБ происходит процесс полного разделения исходного солевого раствора на газообразный хлор, раствор гидроксида натрия и

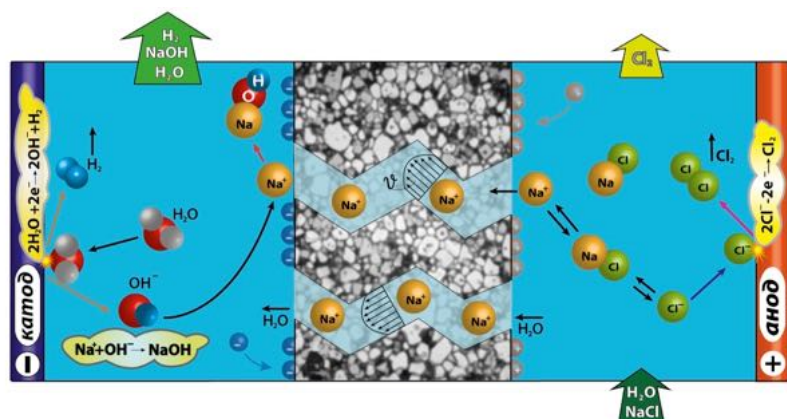


Рис. 8. Керамическая неактивная диафрагма с размерами пор от 0,01 до 0,1 мкм превращается в катионактивную МЕМБРАНУ под действием суперпозиции поля давления (от анода к катоду) и электрического поля. Параметры процесса переноса заряда через диафрагму определяются скоростью фильтрационного потока раствора электролита в пористой среде, представленной инертными оксидами металлов. Процесс обеспечивает непрерывное и полное электролитическое разложение раствора хлорида натрия на хлор, раствор каустической соды и водород.

водород. При этом не требуется вспомогательных операций, характерных для процессов мембранного электролиза: отвод и обесхлоривание анолита, обогащение его хлоридом натрия, ввод дистиллированной воды в катодные камеры реактора. Образующийся в

анодных камерах элементов МБ хлор находится под давлением от 1,5 до 3,0 бар (градиент давления направлен от анода к катоду) и занимает объем несколько миллилитров.

Транспортировка хлора и водорода к

местам использования или сброса осуществляется по фторопластовым трубкам, рассчитанным на высокое давление. Диафрагма из химически стойкого и нечувствительного к загрязнениям любой природы материала (оксид алюминия в альфа форме), работает в элементе МБ при перепаде давления от 1,5 до 3,0 бар и, благодаря электрическому полю в пористой среде напряженностью от 1 до 3 В/см, обеспечивает массоперенос катионов натрия вместе с растворителем (водой) в катодную камеру. При этом электрическое поле блокирует фильтрационный перенос анионов хлора, а фильтрационный поток через диафрагму с градиентом давления, равным 6 – 10 бар/см в свою очередь блокирует проникновение анионов гидроксила из катодной камеры в анодную. Таким образом, керамическая диафрагма превращается в катионактивную и обеспечивает полное разложение на составляющие (хлор, раствор каустической соды, водород) поступающего в реактор раствора хлорида натрия без затрат на дополнительные операции по кондиционированию и возврату в реактор. При этом не требуются системы отбора электролизных газов, поскольку и водород и хлор транспортируются по напорным линиям.

На рис. 9 изображен процесс получения в элементе МБ с керамической диафрагмой концентрированного (до 30 %) раствора хлорноватистой кислоты. При этом в том же элементе МБ керамическая ультрафильтрационная диафрагма превращается в анионактивную при перемене направления градиента поля давления на обратное: от катода к аноду. Необходимо заметить, что скорость массопереноса (электромиграция плюс фильтрация) в тысячи раз превышает скорость диффузионного перемещения ионов в полимерной мембране. Высокая селективность диафрагмы в

режиме ионселективного электролиза не снижается при наличии загрязнений в электролите и обеспечивается балансом между силой тока (количеством электричества, протекающим в единицу времени) и скоростью ввода исходных веществ в составе раствора в электрохимический реактор. Практическое использование этого процесса позволит принципиальным образом разрешить проблему обеззараживания питьевой воды, сточных вод, воды плавательных бассейнов заменой хлора (реагирует с водой с образованием соляной и хлорноватистой кислоты) и раствора гипохлорита натрия (реагирует с водой с образованием неактивного гипохлорит иона, содержит балластные вещества – соль и гидроксид натрия) на водный раствор только хлорноватистой кислоты. Практически процесс синтеза чистой хлорноватистой кислоты описанным методом используется коллегами из компании Blue Safety (Германия). Ввод раствора хлорноватистой кислоты в линию подачи водопроводной воды в помещение лечебного медицинского учреждения в количестве, регламентируемом санитарно-гигиеническими нормативами по остаточному хлору, позволяет обеспечить отсутствие биопленок на внутренних поверхностях водоразводящих линий после обратноосмотических фильтров, что недостижимо при стандартной системе водообеспечения.

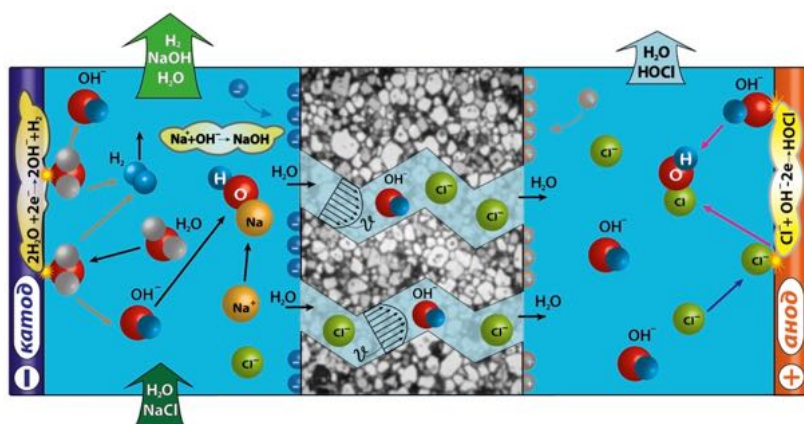


Рис. 9. Керамическая неактивная диафрагма с размерами пор от 0,01 до 0,1 мкм превращается в анионоактивную МЕМБРАНУ под действием суперпозиции поля давления (от катода к аноду) и электрического поля. Процесс обеспечивает производство из раствора хлорида натрия раствора каустической соды, водорода и хлорноватистой кислоты с концентрацией до 30 %.

В электрохимических элементах МБ, запатентованных в технически развитых странах мира, используются керамические диафрагмы, которые не боятся ни органических примесей, ни ионов многовалентных металлов в исходном растворе, ни перепадов давления, ни изменений химического состава и концентрации исходных растворов, ни многократного высыхания и увлажнения. Именно эти особенности отличают их от мембранных электролизеров и именно поэтому они называются электрохимическими реакторами, т.е. устройствами, которые по аналогии с большинством типов химических реакторов обладают возможностью работать в широком диапазоне концентраций, скоростей потоков флюидов, давлений и температур. Что касается важнейшей характеристики мембран – ионселективной проводимости, то благодаря открытому явлению – ионселективному электролизу с диафрагмой [14], керамическая ультрафильтрационная диафрагма приобретает свойства эффективной ионселективной перегородки при работе в электрическом поле в суперпозиции с полем фильтрации, задаваемым перепадом давления.

Этот принцип используется в установках АКВАХЛОР и ЭКОХЛОР, удельная производительность которых (количество хлора, производимое в сутки на единице производственной площади с учетом проходов) достигла 360 кг хлора в сутки с одного квадратного

метра, что превышает аналогичный показатель для крупных хлоркаустиковых заводов. На рис. 10 показаны установки АКВАХЛОР и ЭКОХЛОР производительностью от 600 до 4000 граммов газообразного хлора в час.

Обобщенные параметры работы установок АКВАХЛОР и ЭКОХЛОР следующие: расход соли на производство 1 кг хлора – 1,8 кг; расход электроэнергии на производство 1 кг хлора – 2,5 – 3,5 кВт; концентрация гидроксида натрия в катодите – 250 г/л.

На рис. 9 показаны модели установок АКВАХЛОР и ЭКОХЛОР различных лет производства предыдущих поколений, а также современные установки на базе элементов МБ нового поколения.



Рис. 10. Установки АКВАХЛОР и ЭКОХЛОР, слева направо: установка АКВАХЛОР-500 (А-500) производительностью 500 граммов хлора в час, нуждается в частой очистке электрохимического реактора соляной кислотой, 2005 год; установка А-500М, 500 граммов хлора в час, снабжена самоочищающимся реактором, ручное управление, 2012 год; установки А-600 и ЭКОХЛОР-3000 (Э-3000) производительностью 600 и 3000 граммов хлора в час, реакторы из элементов МБ нового поколения, полуавтоматическое управление, 2016 год; установки А-800 и Э-4000 производительностью по хлору 800 и 4000 граммов в час, самоочищающиеся реакторы, дистанционный контроль и управление, 2017 год.

Замена хлорных заводов на компактные модульные высокопроизводительные установки для электролиза раствора хлорида натрия, используемые на каждом локальном месте применения хлора, позволит полностью исключить транспортировку и хранение сжиженного хлора на предприятиях – потребителях, а также даст возможность абсолютно безопасным образом решить проблемы использования хлора в технологическом процессе не только для крупных потребителей (5 и более тонн хлора в час), но также для объектов, где потребление хлора составляет от единиц до сотен граммов в час или десятки килограммов в час.

## **Заключение.**

В рамках работы по гранту Российского Научного Фонда разработана техническая электрохимическая система - лабораторная установка АКВАТРОН-16-500Л для электрохимического регулирования свойств и параметров дистиллированной воды. В электрохимическом элементе МБ этой установки осуществлена катодная и анодная электрохимическая обработка дистиллированной воды с использованием технологии ионселективного электролиза с диафрагмой. Свойства катионактивной и анионактивной диафрагмы индуцированы в неактивной ультрафильтрационной керамической диафрагме из оксида алюминия в альфа форме суперпозицией фильтрационного поля давления и электрического поля. Измерены рН, электропроводимость и окислительно-восстановительный потенциал исходной воды, метастабильных анолита и католита дистиллированной воды в момент начала и по окончании релаксационных изменений. В процессе исследований впервые достигнуты значения окислительно восстановительного потенциала, измеренного платиновым электродом относительно хлорсеребряного электрода сравнения, выходящие за пределы области термодинамической устойчивости воды при ее окислении на аноде и равные пределу термодинамической устойчивости при восстановлении на катоде. Эти параметры превышают ранее достигнутые известные значения и позволяют прогнозировать существенное повышение эффективности всех ранее разработанных процессов практического применения метастабильных растворов и воды. Рассмотрены принципиальные особенности технологии ионселективного электролиза с диафрагмой. На практических примерах показаны уже используемые области применения разбавленных и концентрированных метастабильных водных растворов электролитов, а также дистиллированной, очищенной для гемодиализа и пресной питьевой воды. В частности, показаны перспективы применения полученных новых данных в синтезе и последующем использовании экологически чистых электрохимически активированных растворов для дезинфекции и стерилизации в медицине, пищевой промышленности, водоподготовке, металлургии, горнохимической промышленности и других областях человеческой деятельности. Приведены ключевые экономические параметры технологий с применением электрохимически активированных воды и растворов, а также технологий промышленного электрохимического синтеза опасных веществ на месте использования, демонстрирующие многократное превышение их экономической эффективности в сравнении с традиционными процессами.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда (проект No 16-16- 00020), организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук).*



## Источники информации

1. Бахир В.М. Электрохимическая активация: изобретения, техника, технология. – М.: Вива-Стар, 2014. - 511 с.; - ил.
2. Бахир В.М., Атаджанов А.Р., Мамаджанов У.Д., Алехин С.А., Мариампольский Н.А., Наджимитдинов А.Х., Активированные вещества. Некоторые вопросы теории и практики // Известия АН УзССР. Сер.техн.наук. – 1981. - № 5.
3. Бахир В.М., Кирпичников П.А., Ликумович А.Г., Спектор Л.Е., Мамаджанов У.Д. Механизм изменения реакционной способности активированных веществ // Известия АН УзССР. Сер. техн.наук. – 1982. - №4. - С.70-74.
4. Бахир В.М., Спектор Л.Е., Мамаджанов У.Д. Физическая природа явлений активации веществ // Известия АН УзССР. Сер. техн. наук. – 1983. - № 1.
5. Кирпичников П.А., Бахир В.М., Гамер П.У., Добренъков Г.А., Ликумович А.Г., Фридман Б.С., Агаджанян С.И. О природе электрохимической активации сред // Доклады АН СССР. - 1986. - Т. 286. - № 3. - С. 663-666.
6. Бахир В.М. Электрохимическая активация. - М.: ВНИИИ мед. техники,1992. - 2 ч. - 657 с; - ил.
7. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия. - М.: ВНИИИМТ, 1997.- 228 с; - ил.
8. Бахир В.М. Медико-технические системы и технологии для синтеза электрохимически активированных растворов. – М.: ВНИИИМТ,1998. - 66 с; - ил.
9. Паничева С.А. Новые технологии дезинфекции и стерилизации сложных изделий медицинского назначения. - М.: ВНИИИМТ,1998. -122 с; - ил.
10. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И., Сухова О.И. Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы. -М.: ВНИИИМТ, 1999, -256 с.; - ил.
11. Бахир В.М. Современные технические электрохимические системы для обеззараживания, очистки и активирования воды. - М.: ВНИИИМТ, 1999. - 84 с; - ил.
12. Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Бахир В.М. Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды. - М.: ВНИИИМТ, 1999. - 244 с.; - ил.
13. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов. - М.: Маркетинг Саппорт Сервисиз, 2001. - 176 с.; - ил.
14. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. Электрохимическая активация: универсальный инструмент зеленой химии. - М.: Маркетинг Саппорт Сервисиз, 2005. - 176 с.; - ил.
15. Бахир В.М., Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Шомовская Н.Ю. Проблемы дезинфекции: химические средства и современная медицинская техника. // Здравоохранение и медицинская техника. - 2003. - №3 – С. 25-27
16. Прилуцкий В.И., Бахир В.М., Шомовская Н.Ю. Дезинфицирующие средства: эффективность, безопасность, экология // Экология и промышленность России. – 2003. – октябрь – С. 31-34
17. Авторское свидетельство СССР № 1121905, 1981. Способ получения жидкости с биологически активными свойствами. / Вахидов В.В., Мамаджанов У.Д., Касымов А.Х., Бахир В.М., Алехин С.А., Исхакова Х.И., Байбеков И.М., Овчинников И.В., Мариампольский Н.А., Гончаров П.В. (СССР).
18. Авторское свидетельство СССР № 1121906, 1981. Способ получения жидкости с биологически активными свойствами. / Вахидов В.В., Мамаджанов У.Д., Касымов А.Х., Бахир В.М., Алехин С.А., Исхакова Х.И., Байбеков И.М., Овчинников И.В., Мариампольский Н.А., Гончаров П.В.
19. Авторское свидетельство СССР № 121907, 1981. Способ получения жидкости с биологически активными свойствами./ Вахидов В.В., Мамаджанов У.Д., Касымов А.Х., Бахир В.М., Алехин С.А., Исхакова Х.И., Байбеков И.М., Овчинников И.В., Мариампольский Н.А., Гончаров П.В.
20. UK Patent 2 253 860 B, 12.03.1991. The electrochemical treatment of water and a device for electrochemically treating water. / Bakhir V.M., Zadorozhny Y.G.
21. UK Patent 2 257 982 B, 24.07.1991. An electrolytic method of drinking water purification. / Bakhir V.M., Zadorozhny Y.G.

22. Патент РФ № 2038322, 1992. Устройство для электрохимической обработки воды. / Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Веденков В.Г.
23. Патент РФ № 2076847, 1995. Устройство для получения моющих и дезинфицирующих растворов. / Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Барабаш Т.Б.
24. Патент РФ № 2079575, 1995. Устройство для получения моющих и дезинфицирующих растворов. / Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Барабаш Т.Б.
25. Патент РФ № 2088539, 1995. Устройство для получения моющих и дезинфицирующих растворов. / Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Барабаш Т.Б.
26. USA Patent № 5 628 888, 1997. Apparatus for Electrochemical Treatment of Water and/or Water Solutions. Bakhir V.M., Zadorozhny J.G.
27. USA Patent № 5 871 623, 1999. Apparatus for Electrochemical Treatment of Water and/or Water Solutions. Bakhir V.M., Zadorozhny J.G., Barabash T.B.
28. Томилов А.П. Электрохимическая активация - новое направление прикладной электрохимии // Жизнь и безопасность. – 2002. - № 3. - С. 302 - 307.
29. Прилуцкий В.И., Долгополов В.И., Барабаш Т.Б. Анолиты на рынке дезсредств: не ошибитесь в выборе! // Медицинский алфавит. Эпидемиология и гигиена. – 2013. - №3. – С. 52-61.
30. Бахир В.М. Акватрон: новые электрохимические системы с элементами МБ // Водоснабжение и канализация. – 2016, № 5-6. - С. 28 – 45.
31. Авторское свидетельство СССР № 2032426, 1990. Устройство для гемодиализа. / Леонов Б.И., Машков О.А., Веденков В.Г., Прилуцкий В.И., Оверченко А.В., Задорожний Ю.Г., Лир И.Л., Найда Н.Н., Бахир В.М.
32. J.T. Marais, V.S. Brurzel. Electro-chemically activated water in dental unit water lines. BDJ, vol. 187, № 3, 14 August 1999, pp.1-9.
33. Azni Idris, Katayon Saed. Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution. Global Nest: the Int. J. Vol 4, No 2-3, 2002, pp 139-144.
34. Linda V. Venczel, Michael Arrowood, Margaret Hurd, Mark D. Sobsey. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts and *Clostridium perfringens* Spores by a Mixed-Oxidant Disinfectant and by Free Chlorine. Applied and environmental microbiology. Apr. 1997, Vol. 63, No. 4. pp. 1598–1601.
35. B.S.M. Mahmoud, K. Yamazaki, K. Miyashita, S. Il-Shik, C. Dong-Suk, T. Suzuki. Decontamination effect of electrolysed NaCl solutions on carp. Letters in Applied Microbiology 2004, 39, pp. 169–173.
36. Georgi Gluhchev, Ignat Ignatov, Stoil Karadzhov, Georgi Miloshev, Nikolay Ivanov, Oleg Mosin. Electrochemically Activated Water: Biophysical and Biological Effects of Anolyte and Catholyte Types of Water. European Journal of Molecular Biotechnology, Vol. 7, Is.1, 2015, pp. 12-26.
37. K.A. Fabrizio, C.N. Cutter. Stability of Electrolyzed Oxidizing Water and Its Efficacy against Cell Suspensions of *Salmonella Typhimurium* and *Listeria monocytogenes*. Journal of Food Protection, Vol. 66, No. 8, 2003, pp. 1379-1384.
38. K.A. Fabrizio, R.R. Sharma, A. Demirci, C.N. Cutter. Comparison of Electrolyzed Oxidizing Water with Various Antimicrobial Interventions to Reduce *Salmonella* Species on Poultry. 2002 Poultry Science 81: pp.1598–1605.
39. K.Hanaoka. Antioxidant effects of reduced water produced by electrolysis of sodium chloride solutions. Journal of Applied Electrochemistry 31, 2001, pp. 1307-1313.
40. Anantha Harijith, David L. Ebenezer, Viswanathan Natarajan. Reactive oxygen species at the crossroads of inflammasome and inflammation. Frontiers in physiology. September 2014, Vol. 5, Article 352, pp. 1-11.
41. Gold MH, Andriessen A, Dayan SH, Fabi S, Lorenc ZP, Henderson Berg M-H. Hypochlorous acid gel technology - its impact on postprocedure treatment and scar prevention. J Cosmet Dermatol. 2017; 00, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1111/jocd.12330>
42. Paige Lacy, Jennifer L. Stow. Cytokine release from innate immune cells: association with diverse membrane trafficking pathways. Blood Journal July 7, 2011; Blood: 118 (1), pp. 1-13, <http://www.bloodjournal.org/content/118/1/9>.
43. Michelle Marie Nerandzic, Elze Rackaityte, Lucy A Jury, Kevin Eckart, Curtis J Donskey. Novel

Strategies for Enhanced Removal of Persistent *Bacillus anthracis* Surrogates and *Clostridium difficile* Spores from Skin. Manuscript: Sterilox\_Vashe\_final\_PlosOne\_edits.doc

44. Zofia M. Prokopowicz, Frederick Arce, Rafal Biedron, Cheryl L.-L. Chiang, Marta Ciszek, David R. Katz, Maria Nowakowska, Szczepan Zapotoczny, Janusz Marcinkiewicz, Benjamin M. Chain. Hypochlorous Acid: A Natural Adjuvant That Facilitates Antigen Processing, Cross-Priming, and the Induction of Adaptive Immunity. *J Immunol* 2010; 184:824-835; pp. 824-835.
45. J.V. Rogers, G.R. Ducatte, Y.W. Choi and P.C. Early. A preliminary assessment of *Bacillus anthracis* spore inactivation using an electrochemically activated solution (ECASOLTM). *Journal compilation* <sup>a</sup> 2006 The Society for Applied Microbiology, *Letters in Applied Microbiology* 43 (2006), pp. 482–488.
46. Frank L. van de Veerdonk, Sanne P. Smeeckens, Leo A. B. Joosten, Bart Jan Kullberg, Charles A. Dinarello, Jos W. M. van der Meer, Mihai G. Netea. Reactive oxygen species-independent activation of the IL-1 $\beta$  inflammasome in cells from patients with chronic granulomatous disease. *PNAS*, February 16, 2010, vol. 107, no. 7, pp. 3030–3033. [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0914795107](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0914795107)
47. Jong-Hwan Park, Seung-Hyeok Seok, Sun-a Cho, Min-Won Baek, Hui-young Lee, Dong-Jae Kim, Han-Yun Kim, Se-Ok Chang, Jae-Hak Park. Safety and protective effect of a disinfectant (STEL water) for white spot syndrome viral infection in shrimp. *Diseases of Aquatic Organisms. Inter-Research* 2004. pp. 1-5.
48. David G. Armstrong, Gregory Bohn, Paul Glat, Steven J. Kavros, Robert Kirsner, Robert Snyder, William Tettelbach. Expert recommendations for the use of hypochlorous solution: science and clinical application. *Wounds*, May 2015, pp. 2-20.
49. Electrolyzed Water and Its Application in the Food Industry. Hricova D., Stephan R., Zweifel C. *Journal of Food Protection*<sup>®</sup>, Volume 71, Number 9, September 2008 , pp. 1934-1947(14)
50. Effect of Electrolyzed Water for Reduction of Foodborne Pathogens on Lettuce and Spinach. Park E.-J., Alexander E., Taylor G.A., Costa R., Kang D.-H. *Journal of Food Science*, Volume 73, Number 6, August 2008 , pp. M268-M272(1).
51. Shelf Life of Semifried Tuna Slices Coated with Essential Oil Compounds after Treatment with Anodic Electrolyzed NaCl Solution. Abou-Taleb Mohamed, Kawai Yuji. *Journal of Food Protection*<sup>®</sup>, Volume 71, Number 4, April 2008 , pp. 770-774(5).
52. Effect of Acidified Sodium Chlorite, Chlorine, and Acidic Electrolyzed Water on *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella*, and *Listeria monocytogenes* Inoculated onto Leafy Greens. Stopforth J.D., Mai T., Kottapalli B., Samadpour M. *Journal of Food Protection*<sup>®</sup>, Volume 71, Number 3, March 2008 , pp. 625-628(4).
53. Less-oxidative hemodialysis solution rendered by cathode-side application of electrolyzed water. Nakayama Masaaki, Kabayama Shigeru, Terawaki Hiroyuki, Nakayama Keisuke, Kato Kiyoshi, Sato Toshinobu, Ito Sadayoshi. *Hemodialysis International*, Volume 11, Number 3, July 2007 , pp. 322-327(6).
54. Effect of pH on the Taste of Alkaline Electrolyzed Water. Koseki M., Tanaka Y., Noguchi H., Nishikawa T. *Journal of Food Science*, Volume 72, Number 5, June/July 2007 , pp. S298-S302(1).
55. Efficacy of Neutral Electrolyzed Water To Inactivate *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Staphylococcus aureus* on Plastic and Wooden Kitchen Cutting Boards. Deza M.A., Araujo M., Garrido M.J. *Journal of Food Protection*<sup>®</sup>, Volume 70, Number 1, January 2007 , pp. 102-108(7).
56. Rinsing effect of alkaline electrolyzed water on nickel surfaces. Takenouchi Toshikazu, Wakabayashi Shin-ichi. *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 36, Number 10, October 2006, pp. 1127-1132(6).
57. Electrolyzed-reduced water protects against oxidative damage to DNA, RNA, and protein. Lee Mi, Kim Yoon, Ryoo Kun, Lee Yoon, Park Eun. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Volume 135, Number 2, June 2006, pp. 133-144(12).
58. Effect of acidic electrolyzed water on the viability of bacterial and fungal plant pathogens and on bacterial spot disease of tomato. Abbasi P A., Lazarovits G. *Canadian Journal of Microbiology*, Volume 52, Number 10, 1 October 2006 , pp. 915-923(9).
59. Dual-phasic inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 with peroxyacetic acid, acidic electrolyzed water and chlorine on cantaloupes and fresh-cut apples. Wang Hua, Feng Hao, Luo Yaguang. *Journal of Food Safety*, Volume 26, Number 4, November 2006 , pp. 335-347(13).

60. Efficacy of Electrolyzed Water in the Inactivation of Planktonic and Biofilm *Listeria monocytogenes* in the Presence of Organic Matter. Ayebah Beatrice, Hung Yen-Con, Kim Chyer, Frank Joseph F. *Journal of Food Protection®*, Volume 69, Number 9, September 2006 , pp. 2143-2150(8).
61. Use of Electrolyzed Water Ice for Preserving Freshness of Pacific Saury (*Cololabis saira*). Kim Won-Tae, Lim Yeong-Seon, Shin Il-Shik, Park Hoon, Chung Donghwa, Suzuki Tetsuya. *Journal of Food Protection®*, Volume 69, Number 9, September 2006 , pp. 2199-2204(6).
62. Effects of Ultrasound, Irradiation, and Acidic Electrolyzed Water on Germination of Alfalfa and Broccoli Seeds and *Escherichia coli* O157:H7. Kim Hyun Jung, Feng Hao, Kushad Mosbah M., Fan Xuetong. *Journal of Food Science*, Volume 71, Number 6, August 2006, pp. M168-M173(1).
63. Effects of Electrolyzed Oxidizing Water Treatment on Reducing *Vibrio parahaemolyticus* and *Vibrio vulnificus* in Raw Oysters. Ren Tingting, Su Yi-Cheng. *Journal of Food Protection®*, Volume 69, Number 8, August 2006 , pp. 1829-1834(6).
64. Susceptibility of *Penicillium expansum* Spores to Sodium Hypochlorite, Electrolyzed Oxidizing Water, and Chlorine Dioxide Solutions Modified with Nonionic Surfactants. Okull Derrick O., Demirci Ali, Rosenberger Dave, LaBorde Luke F. *Journal of Food Protection®*, Volume 69, Number 8, August 2006 , pp. 1944-1948(5).
65. Electrolyzed Oxidizing Anode Water as a Sanitizer for Use in Abattoirs. Bach S.J., Jones S., Stanford K., Ralston B., Milligan D., Wallins G.L., Zahiroddini H., Stewart T., Giffen C., McAllister T.A. *Journal of Food Protection®*, Volume 69, Number 7, July 2006 , pp. 1616-1622(7).
66. Change of Hygienic Quality and Freshness in Tuna Treated with Electrolyzed Water and Carbon Monoxide Gas during Refrigerated and Frozen Storage. Huang Yu-Ru, Shiao Chyuan-Yuan, Hung Yen-Con, Hwang Deng-Fwu. *Journal of Food Science*, Volume 71, Number 4, May 2006 , pp. M127-M133(1).
67. Electrolyzed Reduced Water Supplemented with Platinum Nanoparticles Suppresses Promotion of Two-stage Cell Transformation. Nishikawa Ryuhei, Teruya Kiichiro, Katakura Yoshinori, Osada Kazuhiro, Hamasaki Takeki, Kashiwagi Taichi, Komatsu Takaaki, Li Yuping, Ye Jun, Ichikawa Akira, Otsubo Kazumichi, Morisawa Shinkatsu, Xu Qianghua, Shirahata Sanetaka. *Cytotechnology*, Volume 47, Numbers 1-3, January 2005 , pp. 97-105(9).
68. Enhancing the Bactericidal Effect of Electrolyzed Water on *Listeria monocytogenes* Biofilms Formed on Stainless Steel. Ayebah Beatrice, Hung Yen-Con, Frank Joseph F. *Journal of Food Protection®*, Volume 68, Number 7, July 2005 , pp. 1375-1380(6).
69. Efficacy of Ozonated and Electrolyzed Oxidative Waters To Decontaminate Hides of Cattle before Slaughter. Bosilevac Joseph M., Shackelford Steven D., Brichta Dayna M., Koochmarai Mohammad. *Journal of Food Protection®*, Volume 68, Number 7, July 2005, pp. 1393-1398(6).
70. Efficacy of Electrolyzed Water in Inactivating *Salmonella* Enteritidis and *Listeria monocytogenes* on Shell Eggs. Park Chung-Myeon, Hung Yen-Con, Lin Chyi-Shen, Brackett Robert E. *Journal of Food Protection®*, Volume 68, Number 5, May 2005 , pp. 986-990(5).
71. Efficacy of Acidic Electrolyzed Water Ice for Pathogen Control on Lettuce. Shigenobu Koseki, Seiichiro Isobe, Kazuhiko Itoh. *Journal of Food Protection®*, Volume 67, Number 11, November 2004 , pp. 2544-2549(6).
72. Effects of Water Source, Dilution, Storage, and Bacterial and Fecal Loads on the Efficacy of Electrolyzed Oxidizing Water for the Control of *Escherichia coli* O157:H7. S.M.L. Stevenson, S.R. Cook, S.J. Bach, T.A. McAllister. *Journal of Food Protection®*, Volume 67, Number 7, 1 July 2004 , pp. 1377-1383(7).
73. Efficacy of electrolyzed acid water in reprocessing patient-used flexible upper endoscopes: Comparison with 2% alkaline glutaraldehyde. Lee Jun Haeng, Rhee Poong-Lyul, Kim Jeong Hwan, Kim Jae J, Paik Seung Woon, Rhee Jong Chul, Song Jae-Hoon, Yeom Joon Sup, Lee Nam Yong. *Journal of Gastroenterology and Hepatology*, Volume 19, Number 8, August 2004 , pp. 897-903(7).
74. Efficacy of Acidic Electrolyzed Water for Microbial Decontamination of Cucumbers and Strawberries. Koseki S., Yoshida K., Isobe S., Itoh K. *Journal of Food Protection®*, Volume 67, Number 6, 1 June 2004 , pp. 1247-1251(5).
75. The Bactericidal Effects of Electrolyzed Oxidizing Water on Bacterial Strains Involved in Hospital Infections. Vorobjeva N.V., Vorobjeva L.I., Khodjaev E.Y. *Artificial Organs*, Volume 28, Number 6, June 2004 , pp. 590-592(3).

76. Endoscope contamination from HBV- and HCV-positive patients and evaluation of a cleaning/disinfecting method using strongly acidic electrolyzed water. Sakurai Yukihiro, Nakatsu Masami, Sato Yuko, Sato Kinuko. *Digestive Endoscopy*, Volume 15, Number 1, January 2003 , pp. 19-24(6).
77. Reduced hemodialysis-induced oxidative stress in end-stage renal disease patients by electrolyzed reduced water. Huang Kuo-Chin, Yang Chih-Ching, Lee Kun-Tai, Chien Chiang-Ting. *Kidney International*, Volume 64, Number 2, August 2003, pp. 704-714(11).
78. Efficacy of Electrolyzed Oxidizing Water in Inactivating Salmonella on Alfalfa Seeds and Sprouts. Kim Chyer, Hung Yen-Con, Brackett Robert E., Lin Chyi-Shen. *Journal of Food Protection®*, Volume 66, Number 2, 1 February 2003 , pp. 208-214(7).
79. Inactivation of Escherichia coli O157:H7, Salmonella enteritidis and Listeria monocytogenes on the surface of tomatoes by neutral electrolyzed water. Deza M.A., Araujo M., Garrido M.J. *Letters in Applied Microbiology*, Volume 37, Number 6, December 2003 , pp. 482-487(6).
80. Reduction of Salmonella enterica on Alfalfa Seeds with Acidic Electrolyzed Oxidizing Water and Enhanced Uptake of Acidic Electrolyzed Oxidizing Water into Seeds by Gas Exchange. Stan S.D., Daeschel M.A. *Journal of Food Protection®*, Volume 66, Number 11, 1 November 2003 , pp. 2017-2022(6).
81. Treatment of Escherichia coli O157:H7 inoculated alfalfa seeds and sprouts with electrolyzed oxidizing water. Sharma R.R., Demirci A. *International Journal of Food Microbiology*, Volume 86, Number 3, 15 September 2003 , pp. 231-237(7).
82. Effectiveness of Electrolyzed Acidic Water in Killing Escherichia coli O157:H7, Salmonella Enteritidis, and Listeria monocytogenes on the Surfaces of Tomatoes. Wilhelmsen E. *Journal of Food Protection®*, Volume 66, Number 9, 1 September 2003 , pp. 1540-1540(1).
83. Stability of Electrolyzed Oxidizing Water and Its Efficacy against Cell Suspensions of Salmonella Typhimurium and Listeria monocytogenes. Fabrizio K.A., Cutter C.N. *Journal of Food Protection®*, Volume 66, Number 8, 1 August 2003 , pp. 1379-1384(6).
84. Strongly acidic electrolyzed water: valuable disinfectant of endoscopes. Akurai Y.S., Obayashi I.K. *Digestive Endoscopy*, Volume 14, Number 2, April 2002 , pp. 61-66(6).