



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА ”

инж. Ива Данаилова Дарданова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

***ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПРОЦЕСИТЕ НА
ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА НАТРИЕВ
ХИПОХЛОРИТ***

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

„ Технологии на електрохимичните производства ”

Научен ръководител: доц. д-р инж. Любомир Петков

Научно жури: 1. проф. дхн Райчо Райчев - председател, рецензент
 2. ст.н.с. II ст. доц. д-р Цветан Добрев - рецензент
 3. доц. д-р инж. Любомир Петков
 4. ст.н. с. II ст. доц. д-р Антон Момчилов
 5. ст.н. с. II ст. доц. д-р Николай Божков

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 136 страници и съдържа 33 фигури и 23 таблици. Цитирани са 123 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „ Неорганични и електрохимични производства“, състояло се на 13.07.2010г. в ХТМУ – София

Защитата на дисертацията ще се състои на 05 юли 2011г. (вторник) от 14:00 часа в зала 424, сг. А, IV етаж на ХТМУ – София.

УВОД

Водата е едно от най-важните съединения за съществуването на живота на нашата планета. Почти винаги водата съдържа замърсители от естествен, антропогенен и промишлен произход. Много от тях не само влошават органолептичните и показатели (вкус, миризма, цвят), но я правят непригодна за битови, а даже и за промишлени нужди. Често тези замърсители са опасен рисков фактор за здравето на човека и животните.

Друго много съществено негативно влияние на замърсените води включително и на тези с високо минерално съдържание е тяхната повишена корозионна агресивност, което води до преждевременно износване на промишленото оборудване и често до тежки аварии, които причиняват големи загуби и тежки поражения на околната среда. Така че най-ефективният и сигурен подход за понижаване на корозионните поражения е пречистването на водата, което е особено необходимо в циркулационните водни контури в енергетиката и промишлеността.

За пречистването на водата до определените от стандартните норми са разработени и се прилагат голямо разнообразие от методи а често и съчетаването помежду им. Сред разнообразието от методи за обработка и пречистване на отпадъчни води през последните 10 години важно място заеха и електрохимичните методи. Тяхното прилагане осигурява да се изключи (или силно да се намали) използването на химични реагенти или такива да се получават непосредствено от обработваната вода. Този подход за пречистване или за обеззаразяване на водата е особено подходящ за производства с по-малки обеми, включително при реализирането на безотпадни или малко отпадни технологии в затворени производствени цикли.

Сравняването на основните технологични характеристики между реагентния метод (досега най-разпространен в практиката) и електрохимичния метод може да се представи по следния начин:

Реагентен метод

Предимства:

- устойчив режим на работа при обработване на концентрирани разтвори;
- сигурно регулиране на процесите при колебанията в концентрациите на примесите или дебита на водата;
- прости и лесни за изпълняване технологични операции;
- нисък разход на електроенергия;

Недостатъци:

- натрупването на соли и усложняване на йонно-молекулния състав на обработваната вода (т.н.вторично замърсяване);
- разход на доста скъпи химикали (киселини, основи, соли) и то в значителни количества;
- увеличаване на обема на получаваните утайки и затруднена утилизация;
- голям разход на труд;

Електрохимичен метод

Предимства

- отпада повишаването на общата минерализация на водата и не се усложнява йонно-молекулният ѝ състав;
- отпада (или силно намалява) разходът на химически реактиви;
- по-малък обем на получаваните утайки;
- промяна на pH и E_c в желана посока;
- получаване на окислителни, редуктори и сорбенти непосредствено от водата;
- управляемо и гъвкаво използване на специално въздействие на електрическия ток;

- компактност на използваната апаратура;
- просто и лесно обслужване и ниски разходи на труд;

Недостатъци

- по-трудно регулиране на технологичните режими при силни колебания в концентрацията на замърсяванията;
- понижаване на ефективността на обработката на водата при крайни стойности на рН и Ес;
- по-висок разход на електрическа енергия;

Електрохимичният метод за обеззаразяване на водите се базира на генерирането на натриев хипохлорит (активен хлор) в същите. Неговите предимства са възможността за получаване на чист продукт, отсъствие на необходимост от съхранение на токсичен газ хлор по-малък разход на труд и химикали. На електролиза се подлагат високо концентрирани или разредени разтвори на NaCl и морска вода.

Във връзка с непрекъснатото повишаващите изисквания към качеството на водата и екологията, значението на NaClO (активен хлор) имат все по-важно значение, което обуславя целесъобразното изучаване на процеса на неговото електрохимично получаване. Това се явява и цел на настоящата Дисертационна работа.

Цели и задачи на дисертацията:

Целта на Дисертацията е системни изследвания върху основните фактори на процеса на получаване на NaClO чрез електролиза на хлоридни разтвори-материал на анода, плътност и формата на тока (постоянен или импулсен), концентрация на електролита, температура и хидродинамични условия.

Освен това цел на Дисертационната работа е оптимизация на процесите на получаване на NaClO от концентрирани и разредени хлоридни разтвори чрез метода

на математическото моделиране, както и охарактеризиране на нови катодни материали на базата на оксиди на циркония, церия и итрия.

За реализацията на така поставените цели в хода на работата бяха решавани следните задачи:

1.Изследване на влиянието на материала на анода (ОРТА, Pt-Ti , ОКТА, графит) върху добива по ток и специфичния разхода на електрическа енергия на процеса на получаване на NaClO.

2.Сравнителни изследвания върху параметрите на процеса на електролиза на концентрирани и разредени хлоридни разтвори (температура, влиянието на хидродинамичните условия, вида на тока–прав и импулсен).

3.Извеждане на уравнения на математическите модели свързващи входящите параметри (плътност на тока, концентрация, време на електролиза и температура) и изходящите параметри (маса на крайното съединение, добив по ток и разход на електрическа енергия), за оптимизация на електролизните процеси, както в концентрирани, така и в разредени хлоридни разтвори.

4.Физикохимично охарактеризиране на нови катодни материали-стомана с електрохимично получени покрития от оксиди на цирконий, церий и итрий за електролизно получаване на NaClO.

Експериментални методи за изследване

- Електрохимични методи: токова ефективност, циклична волтаперометрия (CVA), тафеловите прави; корозионни диаграми;
- Сканираща електронна микроскопия (SEM) и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS);
- Математическо моделиране и оптимизация на процеса

Структура на дисертацията

Дисертационният труд се състои от четири основни части – литературен обзор, методи за изследване и апаратурно оформление, опитни резултати и обсъждане и изводи.

Съдържание на дисертацията

Литературен обзор

Литературният обзор обхваща периода 1980–2010 година. При неговото оформяне са използвани Chemical abstracts специализирани списания, публикации по темата открити по интернет. Основните направления са:

-кинетиката и механизма на отделянето на хлор при електрохимичното окисление на хлоридни разтвори върху оксидни аноди.

-методи за изучаване на процеса на електролизата на хлоридни разтвори.

-влияние на условията на електролиза върху процеса на получаване на натриев хипохлорит от концентрирани и разреждени хлоридни разтвори.

-математическото моделиране и оптимизация на процеса на електролиза.

-влияние на материала на катода при електрохимичното получаване на NaClO .

ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯТ ОБЗОР

От направената литературна справка могат да се направят следните по-важни заключения:

1. Голям брой изследвания се отнасят до кинетиката и механизма на хлорната реакция (анодното окисление на хлоридни разтвори). Получените данни са актуални в аспекта на изследвания процес на получаване на NaClO , доколкото хлорната реакция се явява първична и хидролизата на получавания хлор води именно до крайното вещество.

По-важните данни от проведеното проучване относно кинетиката и механизма на хлорната реакция могат да се резюмират така:

-процесът на анодното отделяне на хлор е изучен най-добре върху окисдно-рутениево-титанови аноди. Освен това са изучавани кобалтово-оксидни аноди (шпинели), мангано-оксидни и др.

-порядъкът на реакцията е 1 независимо от вида на анода.

-най-вероятен механизъм се явява 3-стаиен: окисление на хлоридните йони, адсорбция на получаваните хлорни радикали, електрохимична десорбция и образуване на молекулярен хлор.

-при ниски температури (8-22 °C) и стойности на pH (интервал 0-2) преобладава кинетичен контрол. При високи температури и стойности на pH в интервала 2-5, процеса се контролира от отвеждането на газа от анодната повърхност.

-анодните слоеве от Ti-Ru са структурно нееднородни и с нестехиометричен състав. Предвид на това освен с класическите методи-Тафелови прави, ротиращ диск и т.н. процесът е изследван с методи елиминиращи тяхното отрицателно влияние-импедансна спектроскопия, поляризационно съпротивление, йонна имплантация.

2. Значителен брой публикации се отнасят до влиянието на условията на електролиза върху процеса на получаване на NaClO от концентрирани разтвори:

-процесът на получаване от концентрирани хлоридни разтвори е изследван върху оксидно-рутениево титанови аноди, електроди на базата на оксиди на рутения и платината, рутениево оксидни легирани с SnO_2 , платиниран титан, манганово оксидни легирани с PdO_2 , кобалтово оксидни, рутениево-оксидни легирани с кобалт, платината и иридий. Изследвани са също така и оксиди от типа $\text{Ru}_{0,3}\text{Pt}_x\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{O}_2$ и $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Изучавани са оптималните концентрации на легиращите добавки, влиянието на плътността на тока, концентрацията на електролита и използването на мембрани.

- При експериментите са използвани методите на: токовата ефективност, тафеловите прави, циклична волтаперометрия, SEM, XPS.

3. Електролизата на разредени хлоридни разтвори е изследвана в по-малка степен и също така в аспекта на възможностите за дезинфекция на природни и отпадъчни води с активен хлор:

-изследвани са електродни материали, $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, аморфни сплави Ni-Nb и Ni-Ta , аморфни сплави на базата на Pd , електроди Ti/PbO_2 .

4. Данните относно математическото моделиране се отнасят или до теория на процеса на моделиране за електрохимични реактори или до конкретни електролизни процеси:

-по-отношение на електрохимичните реактори са изведени модели за разпределението на тока, материалният баланс в електрозна клетка с паралелни плоски електроди, масообмена в стационарно състояние и други.

-по-отношение на конкретни процеси са създадени модели отнасящи се до екстракцията на мед и на кадмий за транспорта на йоните Na^+ , Ca^{2+} и други през йон селективна мембрана и др.

5. Представени са данни за катодната редукция на NaClO :

-изследвано е влиянието на добавки от натриев бихромат в количества $0.5-0.6 \text{ g.dm}^{-3}$ върху добива по ток на процеса на получаване на NaClO .

-чрез методите на токовата ефективност, циклична волтаперометрия, тафелови прави, SEM, XPS, са изучавани катодни материали като ZrO_2 , желязо и стомана. Установено е, че токовата ефективност при свежи катода е по-висока в сравнение с токовата ефективност върху използвани вече катода. Прекъсването на електролизата в присъствие на NaClO води до понижаването на токовата ефективност.

- изучавани са също така и катода с нанокристални каталитични слоеве от Ti-Ru-Fe-O и Ti-Ru-Fe (2:1:1).

6. В литературата липсват данни за математическо моделиране и оптимизация на процеса на получаване на NaClO при концентрирани така и при разредени разтвори. Проведената оптимизация в съответствие с литературните данни е на базата на класическите методи включващи вариране на различните условия, плътност на тока, температура, концентрация на NaCl , материал на анода.

7. Не са достатъчни данните относно процеса на получаване на NaClO от разредени хлоридни разтвори. По-конкретно липсват данни как влияе формата на тока (прав или импулсен) и хидродинамиката върху параметрите добив по ток и специфичния разход на електроенергия, плътността на тока, концентрацията на изходния NaCl .

8. Липсват достатъчно данни относно влиянието на катодния материал. Тези изследвания са актуални, тъй като класическият метод за понижаването скоростта на процеса на редукция на NaClO чрез прибавянето на хромат е екологически нецелесъобразен.

9. Отсъствието на данни относно математическото моделиране и оптимизация на влиянието на отделните фактори (импулсния ток, хидродинамиката, материал на катода) недостатъчно изследователска работа, като цяло по отношение на разредените разтвори обуславят необходимостта от провеждането на системни изследвания

върху процеса на получаване на NaClO , които се явяват и цел на Дисертационната работа.

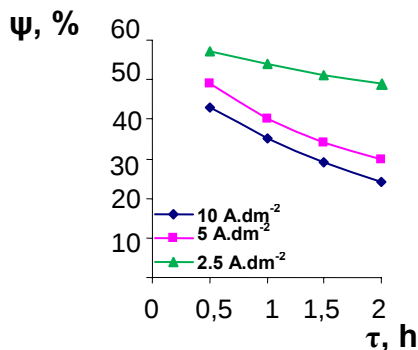
Опитни резултати и обсъждания

1. Получаване на NaClO чрез електролиза на концентрирани разтвори на NaCl върху различни анодни материали.

1.1. Анод от графит.

Тъй-като графита е класически материал за анод може да служи за сравнителен анализ с други системи. Интерес представляват изследванията свързани с влиянието на концентрацията на изходен разтвор на NaCl и температурата при електролиза.

На фигура 5 е представена зависимостта на добива по ток от времетраенето на процеса при получаване на NaClO при различни плътности на тока върху анод от графит.

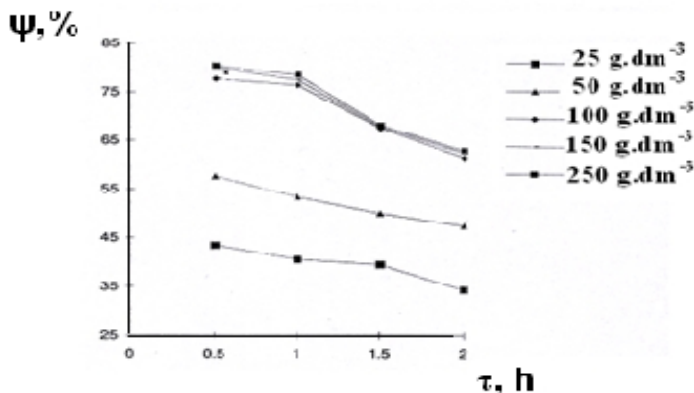


Фиг. 5. Зависимост между добив по ток и време на електролиза при различни плътности на тока върху анод от графит; $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ g. dm}^{-3}$, $t = 22^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{h}$.

Както се вижда от фигурата зависимостта има нелинеен характер, като с напредването на времето на процеса, добивът по ток намалява. Това е по-силно изразено в началните моменти на

процеса, след което ефекта е по-слабо изразен с тенденция към постоянни значения. С повишаването на плътността на тока характера на зависимостта не се променя, но добива по ток намалява.

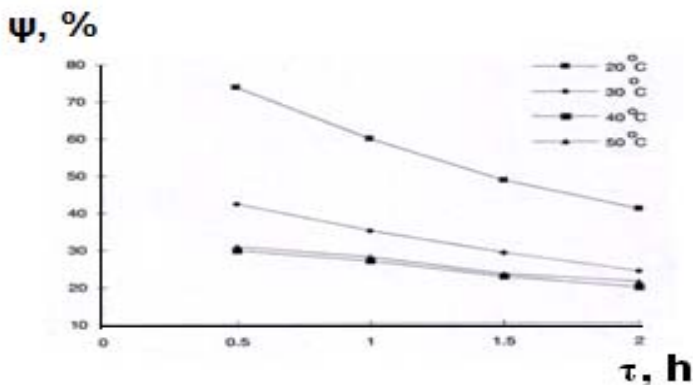
Зависимостите на добива по ток от концентрацията и температурата са представени на съответно на фигура 6 и фигура 7.



Фиг. 6. Зависимост между добив по ток и време на електролиза при различни концентрации на NaCl, анод графит, катод стомана, $i = 10 \text{ A.dm}^{-2}$, $t = 22^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{h}$.

Както се вижда от фигура 6 увеличаване на концентрацията на NaCl в интервала 25-250 g.dm⁻³ води до повишаването на добивите по ток; наблюдаваният ефект, обаче е добре изразен до концентрации 100 g. dm⁻³, след което същият е незначителен.

Температурната зависимост представлява интерес с оглед на обстоятелството, че при електролизата на разтвори на NaCl е налице повишаване на температурата при протичането на процеса.

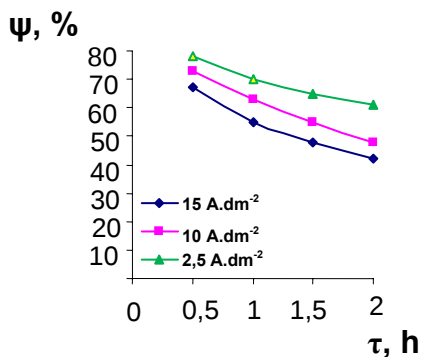


Фиг. 7. Зависимост между добив по ток и време на електролиза при различни температури върху анод от графит, катод стомана, $i = 10 \text{ A.dm}^{-2}$, $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ g.dm}^{-3}$, $\tau = 2\text{h}$.

Както се вижда от фигура 7 при повишаването на температурата, добива по-ток намалява, като това е по-добре изразено до температура 40 °C.

1.2. Оксидно-рутениево титанов анод (ОРТА)

На фигура 8 е представена зависимостта между добива по ток и времето на електролиза при получаването на NaClO върху анод от ОРТА при различни плътности на тока.

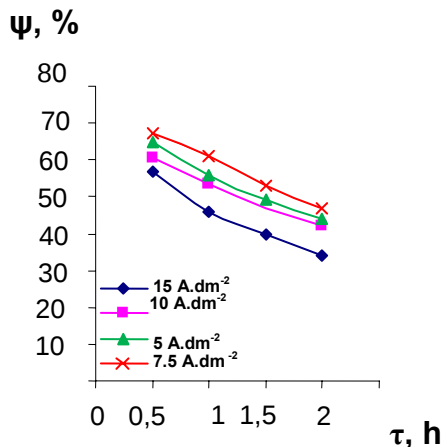


Фиг. 8. Зависимост между добив по ток и време на електролиза при различни плътности на тока върху ОРТА, $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ g.dm}^{-3}$, $t = 22^\circ \text{C}$, $\tau = 2 \text{ h}$.

Резултатите показват, че аналогично на случая с анод от графит добива по ток се понижава с увеличаване на плътността на тока. За разлика от случая с графитов анод, максимум на добива по ток има стойност 65 % при плътност на тока-2.5 A.dm⁻² и време 2 h, (при анод от графит на добива по ток е 50 % при i -2.5 A.dm⁻² и τ -2h).

1.3. Платиниран титан (Pt-Ti)

На фигура 9 е представена зависимостта между добива по ток и времето на електролиза при получаването на NaClO върху анод от Pt-Ti при различни плътности на тока.



Фиг. 9. Зависимост между добив по ток и време на електролиза при различни плътности на тока върху анод от Pt-Ti, $C_{NaCl} = 100 \text{ g.dm}^{-3}$, $t = 22^\circ$, $\tau = 2 \text{ h}$.

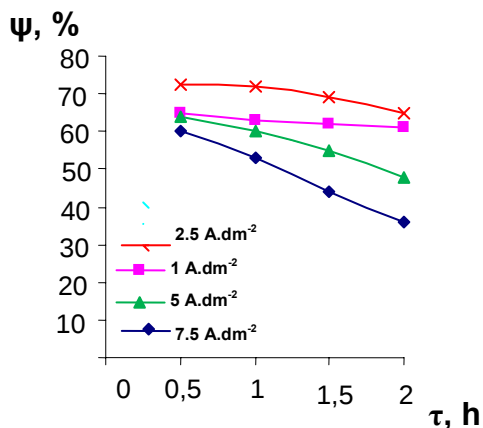
От фигурата се вижда, че добивът по ток има максимални стойности при плътност на тока 7.5 A.dm^{-2} , т.е. при три пъти по-висока плътност на тока в сравнение с анодите от графит и ОРТА. Максималната стойност на добива по ток е 52 %, при плътност на тока- 7.5 A.dm^{-2} и време 2 h, по-висока отколкото при анод от графит, но по-ниски от случая на ОРТА.

1.4. Оксидно кобалтов титанов анод (ОКТА) .

Резултатите от изследванията върху ОКТА са представени на фигура 10.

От фигура 10 се вижда, че аналогично на случаите с ОРТА и Pt-Ti с увеличаване на плътността на тока добива по ток се понижава. Максимална стойност на добива по ток се получава при плътност на тока равна на 2.5 A.dm^{-2} . При такива стойности на анодната плътност на тока се получават и максимумите при анодите от графит и ОРТА. Добивите по ток при ОКТА възлизат на 66 %, т.е. по-високи от тези на графита (50 %), което

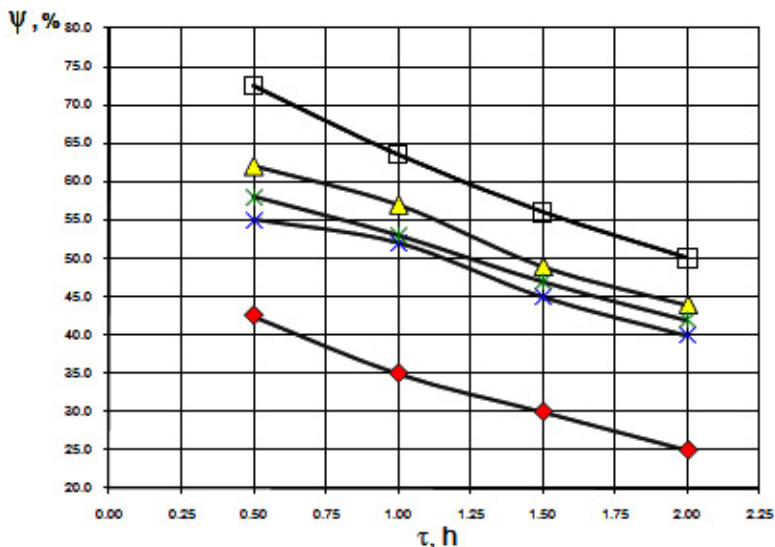
показва, че същите се явяват добър аноден материал и могат да заместят бързо износващите се аноди от графит.



Фиг.10. Зависимост между добива по ток и време на електролиза при различни плътности на тока върху ОКТА , $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ g. dm}^{-3}$, $t = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 2\text{h}$.

1.5. Зависимост на добива по ток от времето на електролиза при различни анодни материали

На фигура 11 са представени зависимостите на добива по ток от времето на електролиза при една и съща температура $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и плътност на тока $i = 10 \text{ A.dm}^{-2}$. За аноди от графит, ОРТА, Pt-Ti, PbO₂ и ОКТА. Показаните зависимости са изведени от резултатите на фигури 5, 8, 9 и 10.



Фиг. 11. Зависимост между добива по ток и времето на електролиза за различни материали на аноди: оксидно-рутениево титанов анод (ОРТА - □), платиниран титан (Pt-Ti - Δ), кобалтов оксид (Cox Oy - *), оловен оксид (PbO₂ - *) и графит (◇); $i = 10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ и $t = 22^\circ \text{C}$.

Както се вижда от получените резултати характера на зависимостта е един и същ за различните аноди, наблюдава се намаляване на добива по ток за получавания NaClO с времето, като ефекта е по-добре изразен в началните моменти на електролизата; стойностите на добива по ток, обаче са различават. Същите са най-високи при ОРТА и най-ниски при графит.

2. Изследвания върху процеса на получаване на NaClO при електролиза на разредени хлоридни разтвори в условия на импулсен ток и разбъркване на електролита.

2.1. Влияние на формата на тока върху добива по ток и специфичния разход на електрическа енергия.

На Таблица 2 са представени сравнителни данни за токовия добив при използването на прав и импулсен ток. Изследванията са проведени с ОРТА. За сравнение са представени и получени резултати в концентрирани разтвори.

Таблица 2. Влияние на формата на тока (прав и импулсен) върху добива по ток и специфичния разход на електроенергия при концентрирани и разредени NaCl разтвори.

NaCl	Прав ток	Прав ток	Импулсен ток	Импулсен ток
g.dm^{-3}	$\psi, \%$	$W, \text{Wh.g}^{-1}$	$\psi, \%$	$W, \text{Wh.g}^{-1}$
25	54,5	7,4	49,5	10,0
0,5	6,0	120,8	8,9	68,8

От получените резултати се вижда, че влиянието на импулсния ток е различно: при концентрирани разтвори се наблюдава намаляване на добива по ток в сравнение със случая на прав ток (съответно 49,5 % и 54,5 %), докато при разредени разтвори е налице повишаване на добива по ток (8,9 % и 6 %). На базата на това провеждането на електролизата в условията на импулсен ток води до понижаването на специфичния разход на електрическа енергия при разредени разтвори (от 68,82 Wh.g^{-1} до 120,77 Wh.g^{-1}) стойностите на специфичния разход на енергия за концентрирани разтвори са съответно при импулсен ток-10 Wh.g^{-1} и за прав ток 7,31 Wh.g^{-1} .

2.2. Влияние на хидродинамичните условия върху добива по ток при концентрирани и разредени разтвори

На Таблица 5 са представени стойностите на добива по ток за концентрирани и разредени хлоридни разтвори при наличие и отсъствие на разбъркване. От представените резултати се вижда, че при концентрирани разтвори в условията на разбъркване добива по ток намалява (улеснява се достъпа на NaClO до анода и съответно неговото окисление до NaClO_3). При разредени

разтвори се наблюдава обратен ефект увеличение на добива по ток.

Така например: за концентрирани хлоридни разтвори съответните стойности на добива по ток са: 57,5 % (без разбъркване) и 52,9 % (с разбъркване), а за разредени разтвори - 7,3 % (без разбъркване) и 8,9 % (с разбъркване).

Таблица 5. Зависимост между добива по ток и хидродинамичните условия (разбъркване) при концентрирани и разредени NaCl разтвори

NaCl	Добив по ток , (ψ , %)	Добив по ток , (ψ , %)
g.dm^{-3}	Без разбъркване	С разбъркване
50	57,5	52,9
0,5	7,3	8,9

3. Математическо моделиране на процеса при концентрирани хлоридни разтвори

3. 1. Математически модели на зависимостта на добив по ток (ψ , %) и масата на получения NaClO (m , mg) от плътността на тока (i , A.dm^{-2}) и температурата (t , $^{\circ}\text{C}$) върху графит.

Изследваната електрохимична система по метода на "черната кутия" може да се представи със следната схема:



Фиг. 12. Схема на електрохимичната система (X_1 , X_2 – независими фактори, Y_1 и Y_2 –зависими фактори).

На фигурата X_1 и X_2 са входящи (независими) фактори: X_1 е плътността на тока ($A.dm^{-2}$), а X_2 - температурата ($^{\circ}C$). Изходящите (зависими) величини Y_1 и Y_2 са съответно добива по ток (ψ , %) и масата на получавания $NaClO$ (m , mg).

В съответствие с предварително проведените изследвания показващи нелинеен характер на зависимостите между входните фактори и изходните величини за описанието на зависимостите $Y_1 = f_1(X_1, X_2)$ и $Y_2 = f_2(X_1, X_2)$ бяха избрани полиномиални модели от втора степен:

$$Y_i = b_{0i} + b_{1i}x_1 + b_{2i}x_2 + b_{12i}x_1x_2 + b_{11i}x_1^2 + b_{22i}x_2^2 \quad , i = 1, 2 \quad (26)$$

С цел оценяването на коефициентите на така избраните модели бе съставен опитимален композиционен план за два входни фактора ($m = 2$), като ограниченията за изменението на входните фактори са:

$$\begin{aligned} 1 A.dm^{-2} \leq X_1 \leq 7 A.dm^{-2} \\ 20 ^{\circ}C \leq X_2 \leq 50 ^{\circ}C \end{aligned} \quad (27)$$

Съставеният план, както и получените резултати по експериментален път и изчисленията по математическия модел са представени в Таблица 6.

Таблица 6. План, резултати от експеримента и изчислени по моделите стойности.

№	X_1 $A.dm^{-2}$	X_1 $A.dm^{-2}$	X_2 $^{\circ}C$	X_2 $^{\circ}C$	Y_1 %	$\hat{y}_1$ %	Y_2 mg	$\hat{y}_2$ mg
1	- 1	1.0	- 1	20.0	56.0	55.47	0.33	0.365
2	+ 1	7.0	- 1	20.0	47.0	47.9	1.83	1.90
3	- 1	1.0	0	35.0	46.0	47.55	0.26	0.23
4	+ 1	7.0	0	35.0	42.0	40.55	1.64	1.55
5	- 1	1.0	+ 1	50.0	41.0	39.97	0.23	0.22
6	+ 1	7.0	+ 1	50.0	33.0	33.47	1.29	1.31
7	0	4.0	- 1	20.0	54.0	53.55	1.49	1.39
8	0	4.0	+ 1	50.0	38.0	38.55	1.04	1.02
9	0	4.0	0	35.0	46.0	45.89	1.02	1.14

Стойностите на коефициентите на математическите модели са представени в Таблица 7.

Таблица 7. Стойностите на коефициентите на математическите модели

i	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}	b_{12i}	b_{11i}	b_{22i}
ψ	66.48	0.268	- 0.574	0.0056	- 0.2037	0.00074
m	0.2245	0.531	- 0.021	0.0024	- 0.0283	0.000267

Получените уравнения на моделите имат следният вид:

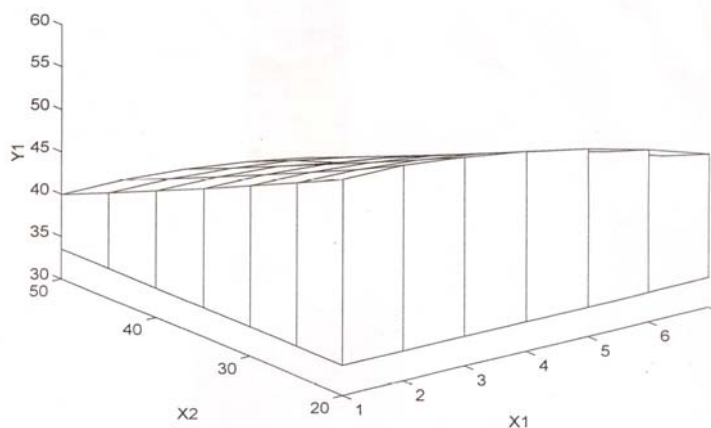
$$\psi = 66,48 + 0,268.i - 0,574.t + 0,0056.i.t - 0,2037.i^2 + 0,00074.t^2$$

$$m_{\text{NaClO}} = 0,2245 + 0,531.i - 0,021.t + 0,00244.i.t - 0,0283.i^2 + 0,000267.t^2$$

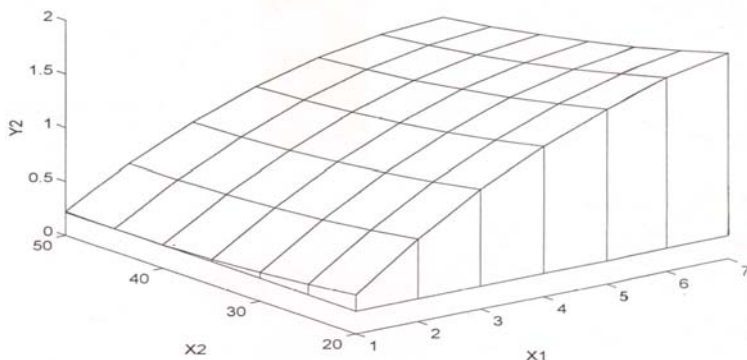
където: ψ , %- добив по ток ;

m_{NaClO} , mg - масата на получавания NaClO.

С цел по-добра нагледност същите резултати са представени графично на фигури 13 и фигура 14.



Фиг. 13. Графичен вид на уравнението на модела за зависимостта на добив по ток ($Y_1 - \psi$, %) от плътността на тока ($X_1 - i$, A.dm⁻²) и температурата ($X_2 - t$, °C)



Фиг. 14. Графичен вид на уравнението на модела за зависимостта на масата на NaClO ($Y_2 - m_{\text{NaClO}}, \text{ mg}$) от плътността на тока ($X_1 - i, \text{ A.dm}^{-2}$) и температурата ($X_2 - t, ^\circ\text{C}$).

От таблиците и фигури 13 и 14 се вижда, че оптималните стойности по отношение на първата изходна величина е на ограниченията в точка с координати $X_1 = 1 \text{ A.dm}^{-2}$ и $X_2 = 20 ^\circ\text{C}$; стойността на целевата функция Y_1 (добив по ток) е $\psi = 55.47 \%$.

Оптималните стойности по отношение на втората изходна величина Y_2 (m_{NaClO} , - масата на получавания NaClO , mg) е също на ограниченията в точка с координати $X_1 = 7 \text{ A.dm}^{-2}$ и $X_2 = 20 ^\circ\text{C}$.

Коефициентите на корелация на моделите на I-я и II-я модел възлизат съответно на: $R_1 = 99 \%$ и $R_2 = 99 \%$, което доказва тяхната адекватност.

3.2. Математически модел на зависимостта на добив по ток ($\psi, \%$) от времето на електролиза (τ, h) и концентрацията на NaCl ($C_{\text{NaCl}}, \text{ g.dm}^{-3}$) върху график.

За разлика от предишния модел входните величини (независимите фактори) са: X и Y - концентрация на NaCl , ($C_{\text{NaCl}}, \text{ g.dm}^{-3}$) и време на електролиза (τ, h).

Изходящите величини (зависими фактори) са: Z_1 добив по ток (ψ , %) и Z_2 – специфичен разход на електроенергия (W , Wh.g⁻¹).

В съответствие с предварителните изследвания показващи нелинейна зависимост между отделните фактори $Z_1 = f(x, y)$ и $Z_2 = f(x, y)$ бе избран модел – уравнение на полином от втора степен.

Бяха приети следните интервали на изменението на независимите фактори X (времето на електролиза - τ , h) и Y (концентрация на NaCl - C_{NaCl} , g.dm⁻³).

$$\begin{aligned} 0,5 \text{ h} \leq X \leq 2 \text{ h} \\ 25 \text{ g.dm}^{-3} \leq Y \leq 250 \text{ g.dm}^{-3} \end{aligned} \quad (31)$$

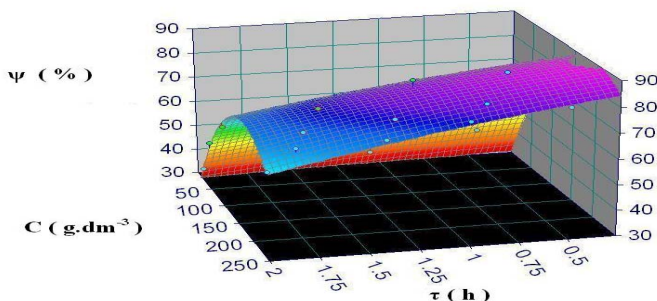
Намирането на коефициентите на модела b_i ($i = 0, 1, 2$) ставаше на базата на пълен факторен експеримент (ПФЕ).

Уравнението на модела има следният вид:

$$\psi = 30.87034 - 0,5835.\tau + 0,6481.C - 0,0283.\tau.C - 2.\tau^2 - 0,0017.C^2$$

където: ψ - добив по ток, % ; C_{NaCl} -концентрация на NaCl, g.dm⁻³;
 τ - времето на електролиза, h;

Графичният вид на модела е представен на фигура 16.



Фиг.16. Графичен вид на уравнението на модела за зависимостта на добива по ток от концентрацията на NaCl и времето на електролиза за графит, $C_{NaCl} = 100 \text{ g.dm}^{-3}$, $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

От така представената фигура 16 се вижда, че добивът по ток се понижава с времето на електролиза при всички изследвани концентрации на NaCl. За подбирането на оптималните стойности на хлорида следва да се отчита и коефициента на конверсия, както се вижда от Таблица 11.

Таблица 11. Влияние на концентрацията на NaCl върху масата на активния хлор, добива по ток и коефициента на превръщане.

Концентрация на NaCl, (C_{NaCl} , g.dm ⁻³)	Активен хлор, mg	Добив по ток, (ψ , %)	Коефициента на превръщане
5	0,6	40	2,54
50	0,78	52	2,56
100	1,06	58	1,09
150	1,08	72	1,06

Въз основа на данните от таблица 11 може да се направи заключението, че при условията на експеримента, време 2 часа и плътност на тока 2 A.dm⁻², оптималната концентрация на изходната сол е в интервала 100 g.dm⁻³. Това съответства на коефициента на превръщане 1,09 активен хлор 1,06 и добив по ток 58 %.

3.3. Математически модели на зависимостта на специфичния разход на електроенергия (W , Wh.g⁻¹) от плътността на тока (i , A.dm⁻²) и времето на електролиза (τ , h) върху графикт.

На базата на предварителни експерименти са приети следните интервали на изменение на независимите фактори X (време, τ , h) и Y (плътността на тока i , A.dm⁻²).

$$\begin{aligned} 0,5 \text{ h} \leq X \leq 2 \text{ h} \\ 2.5 \text{ A.dm}^{-2} \leq Y \leq 10 \text{ A.dm}^{-2} \end{aligned} \quad (33)$$

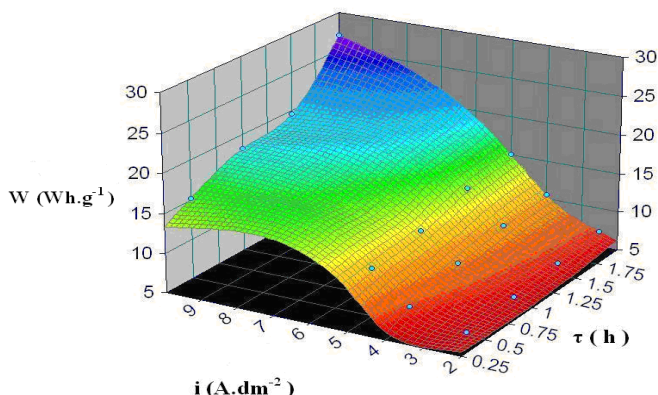
Аналогично на математическия модел за добива по ток и в този случай е избрано уравнение – полином от втора степен и е изготвен план на базата на ПФЕ.

Полученото уравнение на модела има следният вид:

$$W=0,4620-3,3597.\tau+2,5333.i+0,85112426.\tau.i+0,85.\tau^2-0,13717949.i^2$$

Проверката за адекватност на модела показва, че коефициента на корелация е съответно 98 %, което показва, че моделът е значим.

На фигура 17 уравнението на модела е представено в графичен вид.



Фиг. 17. Графичен вид на уравнението на модела за зависимостта на специфичния разход на електрическа енергия от плътността на тока и времето на електролиза за анод от графит, $C_{NaCl} = 100\text{g.dm}^{-3}$, $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Както се вижда от фигурата с нарастването на плътността на тока и времето на процеса, специфичният разход на електрическа енергия нараства; след време на електролиза 2 часа, същият възлиза на 27 Wh.g^{-1} .

На базата на получените резултати може да се направи извод, че оптимални плътности на тока за провеждането на електролизата се явяват 4,0–5,0 A.dm⁻²; при същите повишаването на специфичният разход на електрическа енергия е изразено в по-малка степен, като същевременно коефициента на превръщане на NaCl и добива по енергия имат достатъчни (приемливи) стойности.

3.4. Математически модели на зависимостта на добив по ток (ψ , %) от плътността на тока (i , A.dm⁻²) и времето на електролиза (τ , h), върху Pt-Ti и ОКТА

За изменението на независимите фактори X (време на електролиза, τ , h) и Y (плътност на тока i , A.dm⁻²) при изследваните аноди са приети следните интервали:

За Pt-Ti

$$\begin{aligned} 0 \text{ h} \leq X \leq 2 \text{ h} \\ 5.0 \text{ A.dm}^{-2} \leq Y \leq 15 \text{ A.dm}^{-2} \end{aligned} \quad (36)$$

За ОКТА

$$\begin{aligned} 0 \text{ h} \leq X \leq 2 \text{ h} \\ 1,0 \text{ A.dm}^{-2} \leq Y \leq 7.5 \text{ A.dm}^{-2} \end{aligned} \quad (37)$$

Получените уравнения на моделите имат следният вид:

$$\psi_1 = 69.4525 - 19,4017 \cdot \tau + 1,5812 \cdot i - 0,2251 \cdot \tau \cdot i - 2,875 \cdot \tau^2 - 0,1131 \cdot i^2$$

$$\psi_2 = 61.625 - 4,88 \tau + 4,6339 \cdot i - 2,31 \cdot \tau \cdot i - 2,125 \cdot \tau^2 - 0,4906 \cdot i^2$$

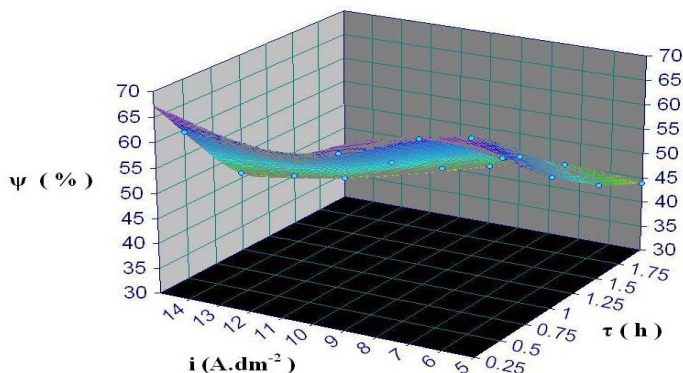
Където: ψ_1 - добив по ток за анод от Pt-Ti;

ψ_2 - добив по ток за анод от ОКТА;

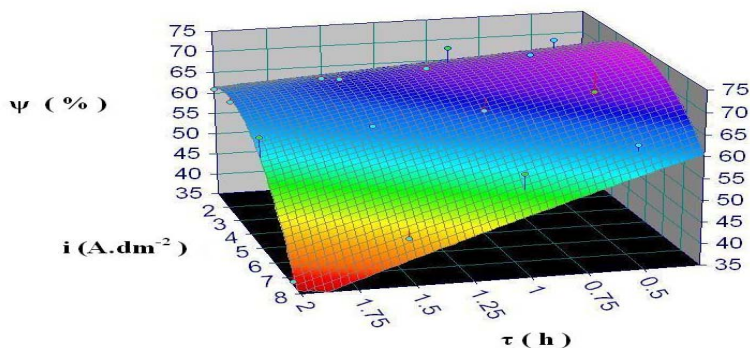
Проверките за адекватност на моделите показват коефициенти на корелация съответно $R = 98 \%$ (за 1^{-я} модел) и

$R = 96 \%$ (за $2^{\text{а}}$ модел). Тези стойности на коефициентите показват, че двата модела са значими.

На фигура 18 и Фигура 19 моделите са представени в графичен вид:



Фиг. 18. Графичен вид на уравнението на модела за зависимостта на добива по ток от плътността на тока и времето на електролиза за Pt-Ti, $C_{\text{NaCl}} = 100\text{g.dm}^{-3}$, $t = 22^\circ\text{C}$.



Фиг.19. Графичен вид на уравнението на модела за зависимостта на добива по ток от плътността на тока и времето на електролиза за ОКТА, $C_{\text{NaCl}} = 100\text{g.dm}^{-3}$, $t = 22^\circ\text{C}$.

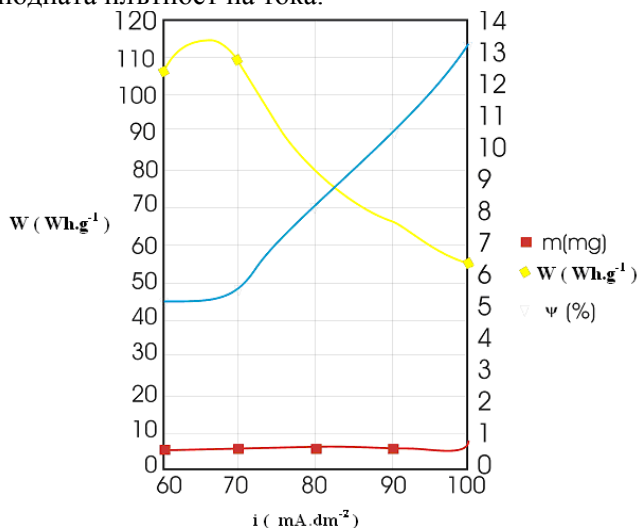
За анод от Pt-Ti максимума на добива по ток 66–70 % е налице при плътност на тока 7.5 A.dm^{-2} . За анод от ОКТА максимума за добива по ток е при 70-72 % при плътност на тока 2.5 A.dm^{-2} .

Коефициентите на корелация са съответно за Pt- Ti $R_1 = 96 \%$ и ОКТА $R_2 = 98 \%$, което доказва адекватността на моделите.

4. Математически модели на процеса на получаване на NaClO от разредени разтвори

4.1. Изследване на влиянието на анодната плътност на тока – $i_a \text{ mA.dm}^{-2}$ върху процеса на получаване на „активен хлор” при постоянна концентрация на NaCl .

На фигура 20 е показана зависимостта на специфичния разход на енергия, добива по ток и масата на получения активен хлор от анодната плътност на тока.



Фиг. 20. Зависимост между анодната плътност на тока (i , mA.dm^{-2}), масата на активния хлор ($\square$ - m , mg), добива по ток (Δ - ψ , $\%$) и специфичен разход на енергия ($\diamond$ - W , Wh.g^{-1}), $C_{\text{NaCl}} = 0,05 \text{ g.dm}^{-3}$, $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Както се вижда от фигурата с увеличаване на плътността на тока се увеличава масата (концентрацията) на активния хлор, както и добива по ток. Така например, при увеличаване на плътността на тока от 60 до 100 mA.dm⁻², масата на NaClO нараства от 0,31 до 1,04 mg; в изследвания интервал от токови плътности добива по ток расте, съответно от около 5 % до 13 %. Зависимостта на специфичния разход на енергия от плътността на тока има различен характер – наблюдава се намаляване на енергията с увеличаването на плътността на тока. Това показва, че с нарастването на добива по ток и масата на активния хлор Cl⁺ е изразено в по-голяма степен в сравнение с повишаването на напрежението с големината на тока.

4.2. Математически модели

На базата на проведените по горе експерименти може да се направи извод, че зависимостите между входящите параметри (концентрация на NaCl и плътност на тока i , mA.dm⁻²) и изходящите такива (маса на активния хлор и разход на електрическа енергия) имат експоненциален характер т.е не са линейни.

С цел повишаването на коефициента на корелация на модела съответващ на специфичния разход на електрическа енергия от плътността на тока и концентрацията на NaCl беше изготвен втори план на експеримента т.е. еволюционно планиране с изменение на стойностите на независимите фактори x_1 - концентрация на NaCl (g.dm⁻³) и x_2 - плътността на тока (mA.dm⁻²); в следните интервали:

$$\begin{aligned} 0,05 \text{ g.dm}^{-3} \leq x_1 \leq 0,45 \text{ g.dm}^{-3} \\ 60 \text{ mA.dm}^{-2} \leq x_2 \leq 140 \text{ mA.dm}^{-2} \end{aligned} \quad (44)$$

В съответствие с това за описание на зависимостите бе избрано уравнение на полином от втора степен.

$$Y_i = b_{0i} + b_{1i}x_1 + b_{2i}x_2 + b_{12i}x_1x_2 + b_{11i}x_1^2 + b_{22i}x_2^2 \quad i = 1,2 \quad (40)$$

Където x_1 и x_2 са независими фактори: x_1 - концентрация на NaCl (g.dm^{-3}) и x_2 —плътност на тока (i , mA.dm^{-2}); y_1 и y_2 са зависими фактори: y_1 —количество на NaClO (mg) и y_2 —специфичен разход на електрическа енергия (Wh.g^{-1}).

Планът на експеримента и стойностите на зависимите фактори: y_1 —количество на NaClO (mg) и y_2 —специфичен разход на електрическа енергия (Wh.g^{-1}), са представени на таблица 16.

Таблица 16. План на експеримента

№	C_{NaCl}, g.dm^{-3}	i, mA.dm^{-2}	m, mg	ψ, %	W, Wh.g^{-1}
1	0.05	60	0,284	7,2	96,1
2	0.05	80	0,550	8,94	85,13
3	0.05	100	1,012	13, 16	62,46
4	0.1	60	0.355	7,69	66.30
5	0.1	140	2.396	22,33	31.68
6	0.25	60	0.355	6, 43	71
7	0.25	80	0.923	14,7	32.6
8	0.25	100	2.04	25,87	20
9	0.40	60	0.586	12,70	35.24
10	0.40	140	5.24	48,97	11.17
11	0.45	60	0.799	14,8	28,8
12	0.45	80	1.668	24,84	18.08
13	0.45	100	2.698	33,59	13.59

Стойностите на коефициентите на моделите са представени на Таблица 17.

Таблица 17. Стойностите на коефициентите на математическите модели

	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}	b_{12i}	b_{11i}	b_{22i}
m	0.726	-5.93	-0.0173	0.1	1.56	0.000172
W	196	- 346	- 1.77	0.958	258	0.00531

Уравненията на моделите имат следният вид:

$$m = 0.726 - 5.93 \cdot C_{\text{NaCl}} - 0.0173 \cdot i + 0.1 \cdot C_{\text{NaCl}} \cdot i + 1.56 \cdot C_{\text{NaCl}}^2 + 0.000172 \cdot i^2$$

$$W = 196 - 346 \cdot C_{\text{NaCl}} - 1.77 \cdot i + 0.958 \cdot C_{\text{NaCl}} \cdot i + 258 \cdot C_{\text{NaCl}}^2 + 0.00531 \cdot i^2$$

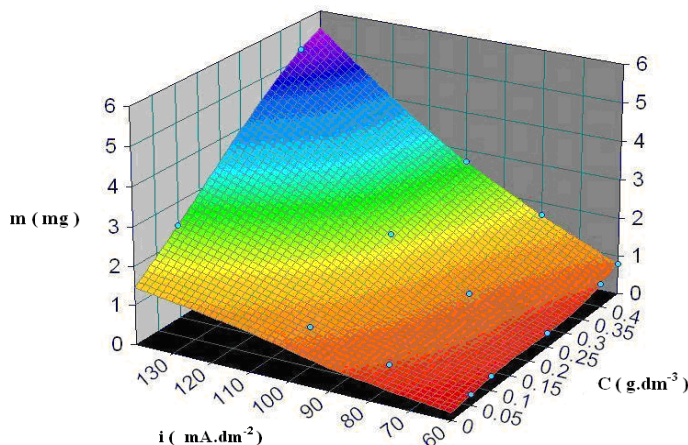
където: m – маса на NaClO , mg;

C – концентрация на NaCl , $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$;

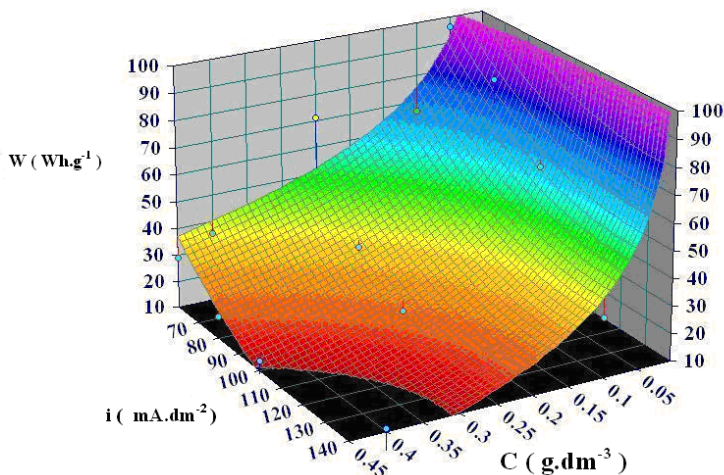
i – плътност на тока, $\text{mA} \cdot \text{dm}^{-2}$;

W – специфичен разход на електрическа енергия, $\text{Wh} \cdot \text{g}^{-1}$;

На фигура 24 и фигура 25 са представени математическите модели в графичен вид:



Фиг. 24. Графичен вид на уравнението на модела за зависимостта на маса на NaClO от плътността на тока и концентрацията на NaCl .



Фиг. 25 Графичен вид на уравнението на модела за зависимостта на специфичния разход на енергия от плътността на тока и концентрацията на NaCl.

От уравнението на първия модел се вижда, че най-големи количества активен хлор аналогично на моделите от 1 план могат да се получат при максимална стойност на плътността на тока ($i = 140 \text{ mA.dm}^{-2}$) и концентрация на NaCl ($C = 0.40 \text{ g.dm}^{-3}$) в изследваните интервали на тези параметри.

По-отношение на разхода на електрическа енергия минималните стойности се наблюдават при максимална стойност на плътност на тока ($i = 140 \text{ mA.dm}^{-2}$) и при концентрация на NaCl ($C = 0.40 \text{ g.dm}^{-3}$).

Проверките за адекватност на моделите показват коефициенти на корелация съответно $R = 99,4 \%$ (за 1-я модел) и $R = 92,2 \%$ (за 2-я модел). Тези стойности на коефициентите показват, че след проведения 2 оптимален план коефициента на корелация на модела отнасящ се за специфичния разход на електрическа енергия достига стойности показващи адекватността на същия.

5. Изследване на влиянието на материала на катода върху процеса на получаване на NaClO.

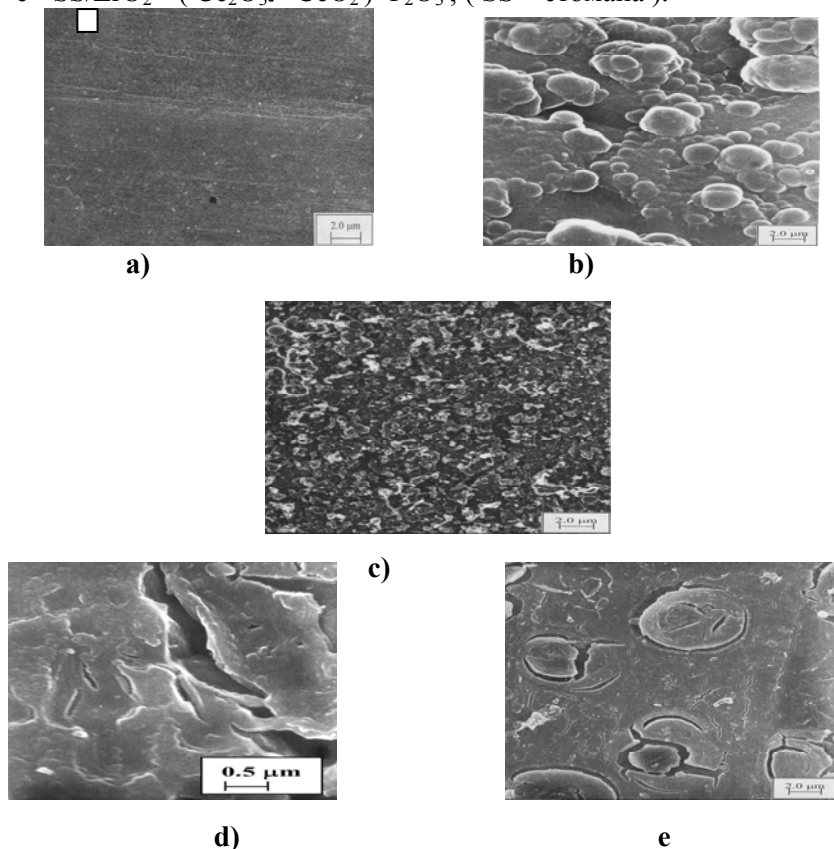
Получаваният при електроокислението на хлоридните йони NaClO участва в реакцията на редукция ($\text{NaClO} + 2\text{e} + 0,5\text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{NaOH}$) за предотвратяването на тази реакция към изходните разтвори обикновено се прибавят бихроматни йони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в количество до $5\text{--}6 \text{ g.dm}^{-3}$ същите повишават добивите по ток, като механизма на тяхното действие се обяснява с редуцирането им върху катода до Cr^{+3} и последващо образуване на инхибиращ филм от неговия оксид ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Този филм инхибира редукцията на хипохлоритните йони без да оказва влияние на реакцията на отделяне на водород. Методът, обаче е свързан с екологически неудобства. Както е известно йоните на Cr^{+6} са силно токсични и използването на добавки от хромати в разтворите за получаване на NaClO създава сериозни проблеми по отношение опазването на околната среда. Всичко това обуславя необходимостта от търсенето на алтернативни катодни материали за получаване на NaClO. Такива възможности могат да предоставят катодни материали, които влияят благоприятно върху реакцията на отделяне на водород, като по този начин понижават скоростта на реакцията на редукция на NaClO.

Една негова алтернатива се явява замяната на обикновено използваният катоден материал-стоманата с друг. При предварителни изследвания бе установено, че използването на катоди-стомана с покритие от оксиди на циркония, церия и итрия с дебелина 1-5 микрона при процеса на получаването на NaClO водят до увеличаване на добивите по ток с 5-6 % в сравнение с добивите по ток при стомана без покрития от тези оксиди. Или получените стойности са съизмерими с ефектите при използването на йоните Cr^{+6} . В следващите раздели са представени резултатите от проведените по-подробни изследвания върху упоменатата система.

5.1. SEM изследвания

На фигура 26 са представени резултатите получени при охарактеризиране на повърхностната морфология и структура на

изследваните системи чрез сканираща електронна микроскопия. На фигура 26 (a) е показана изходната повърхност на стоманената подложка, а на Фигури 26-(b), (c), (d), (e) – структурата съответно на образците b- SS/ZrO₂ ; c - SS/ZrO₂ - (Ce₂O₃ - CeO₃)/tt /; d - SS/ZrO₂-Y₂O₃; e - SS/ZrO₂ - (Ce₂O₃ - CeO₂)-Y₂O₃ ; (SS – стомана).



Фиг. 26. SEM върху образците: а –SS; б- SS/ZrO₂ ;
 c - SS/ ZrO₂ - (Ce₂O₃ - CeO₃)/tt /; d - SS/ZrO₂-Y₂O₃;
 e - SS/ZrO₂ - (Ce₂O₃ - CeO₂) - Y₂ O₃ ; (SS – стомана).

От приложените електронно-микроскопски снимки се вижда, че електроотложенияте върху SS слоеве от ZrO₂ са изградени от сфероидални агломерати с размери ~ 0.5–3 μm,

чиито елементарни градивни блокчета имат наноразмери ($< 100 \text{ nm}$). Тяхната морфология обуславя силно развита специфична повърхност (фиг. 26, b). Структурата на отложените съвместно $\text{ZrO}_2\text{-(Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{)}$ слоеве се характеризира с доминиращи пирамидални структурни образувания с размери $0.05 - 0.5 \text{ }\mu\text{m}$. Тази структура обуславя повърхностна морфология, която гарантира също силно развита специфична повърхност (фиг. 26, c). Слоевете от $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Фиг. 26, d) отложени върху SS са сравнително равномерни и макронабраздени. Те са финодисперсни (размерите на изграждащите ги кристали са от порядък $0.05\text{-}0.2 \text{ }\mu\text{m}$) и по-гладки в сравнение с ZrO_2 и $\text{ZrO}_2\text{-(Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{)}$, което обуславя слабо развита специфична повърхност. Най-гладки вследствие на изключителната им финодисперсност и равномерност са слоевете от $\text{ZrO}_2\text{-(Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{)-Y}_2\text{O}_3$ (Фиг. 26, e). Тяхната специфична повърхност е близка до геометричната. При всички изследвани структури е налице добра адхезия спрямо подложката включително и при слоевете представени на Фиг. 26 e, които са равномерно концентрично напукани.

IV.5.2. XPS изследвания

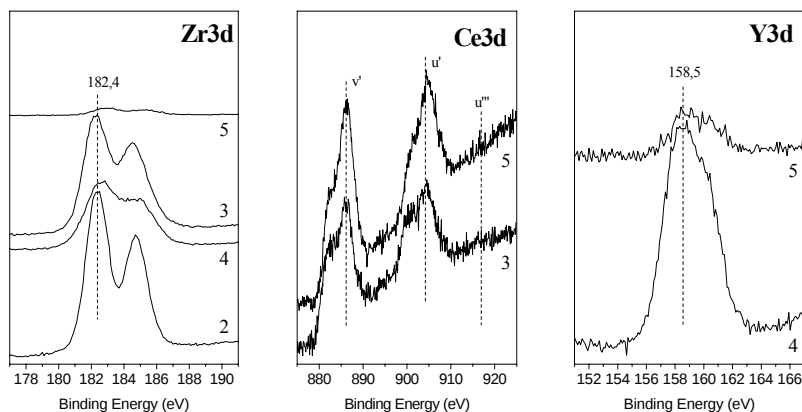
XPS - спектрите на $\text{Zr}3d$ са типични за циркониев оксид (фигура 27 а). Положението на $3d_{5/2}$ -линията в спектъра на $\text{Zr}3d$ на електроотложения тънък филм от чист циркониев оксид се намира при $182,4\text{eV}$. Разстоянието между $\text{Zr } 3d_{3/2}$ и $\text{Zr } 3d_{5/2}$ – пиковите е 2.4eV . В спектъра на съвместно електроотложения Zr-Ce -осиди положението на $3d_{5/2}$ -пика остава относително непроменено. Наблюдава се съвсем малко отместване към по-ниските свързващи енергии (с $0,2\text{eV}$), което може да бъде свързано със смесването на двата оксида и образуването на твърд разтвор; протича увеличаване на разстоянието между Zr и O -йоните в решетката на смесения оксид в сравнение с чистия циркониев оксид, предизвикващо отместването на пика.

Отместване в спектъра на системите Zr-Y и Zr-Ce-Y също се наблюдава, но то е към по-високите енергии. По-съществено е това отместване при тройната система. Имайки предвид спектрите на (фигура 27 b) за $\text{Ce}3d$ и (фигура 27 c) за $\text{Y}3d$ (те са сходни-разликите се дължат на количествените им

съотношения във филмите) можем да предполагаме, че установеният ефект е свързан с наличието на циркониев хидроксид, присъствието на който е облагодетелствувано от смесването с итриев оксид.

От XPS спектрите на (фигура 27 b) за Ce3d, които са типични за Ce (III), формирани в резултат на присъстващия кислород в електролита по време на процеса на електролиза. Ясно се виждат дублетите v' и u' при 904,2eV и 885,9eV, характерни за Ce(III). При двойната система, макар и слабо изразен, се забелязва характерния за Ce(IV) пик при 916,9eV означаващ обикновено като u''' , докато при тройната система той отсъства почти напълно. В заключение можем да отбележим, че в системата се наблюдава предимно Ce_2O_3 със символични количества от CeO_2 .

От фигура 27c) за XPS-спектърът на Y3d, показва наличието на Y_2O_3 и YOОН. Формирането на YOОН най-вероятно се дължи на склонността му да дифундира към повърхността и се е хидролизирал под въздействие на околната среда.



а) б) в)
Фиг. 27. XPS спектри на образците: (2 - SS/ZrO₂; 3 - SS/ZrO₂-(Ce₂O₃-CeO₂); 4- SS/ZrO₂-Y₂O₃; 5 - SS/ZrO₂-(Ce₂O₃-CeO₂)-Y₂O₃)

На таблица 19 е представен състава на оксидите на база на данните от XPS анализа.

Следва да се отбележи, че при високи температурни натоварвания ($T = 450-550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и време 2 h системата $\text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$ се трансформира в CeO_2 в степен 96 %).

Таблица 19. Състав на оксидите на Zr, Ce и Y определен чрез XPS

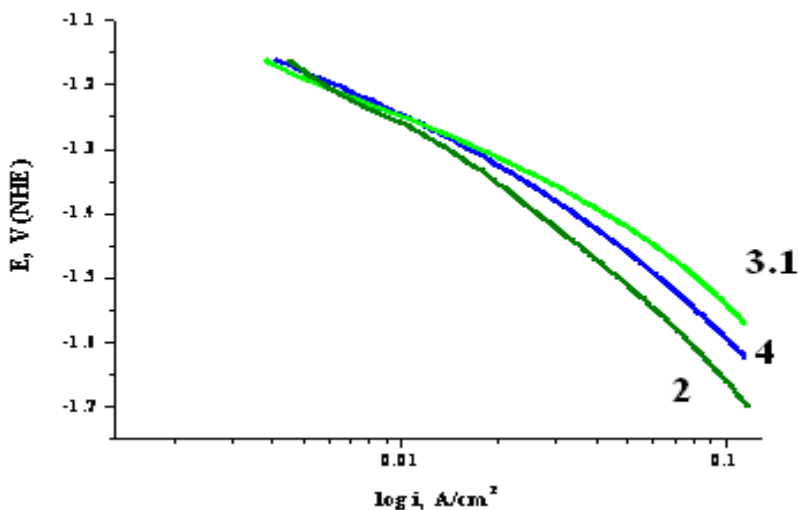
№	Образец	Състав %
1	$-\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$	21,7-5,2
2	$\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3 / \text{tt} /$	28,6-2,22
3	ZrO_2	28,4
4	$\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$	26,7-2,49/общ /

Забележка - състава на оксидите до 100 % е въглерод.

5.3. Поляризационни измервания

Електрокаталитичната активност на образците бе изследвана чрез потенциодинамични зависимости $E - \log i$ в интервала от потенциали - 0,2 до - 1,7 V. На базата на същите са изведени аналогичните зависимости в интервала - 1,15 до -1,7V / съответстващи на високите плътности на тока /, а от техните линейни участъци изчислявана константата “ b” от уравнението на Тафел.

Зависимостите в полулогаритмични координати за образците SS/ZrO_2 $\text{SS}/\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{SS}/\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$ / термообработени / са представени на фигура 28. Същите са типични за всички изследвани образци. От фигурата се вижда, че с повишаването на катодния потенциал, плътността на тока нараства, като това нарастване е в последователността $\text{SS}/\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3 > \text{SS}/\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{SS}/\text{ZrO}_2$.



Фиг. 28. Зависимост $E\text{-log } i$ за 1 M NaOH върху катод SS/ZrO₂/ (2), SS/ ZrO₂-Y₂O₃ (4), SS/ZrO₂-CeO₂-Ce₂O₃ /tt (3.1)

При високите плътности на тока 0,05-0,1 A.cm⁻² е налице добре изразен Тафелов участък, който има различен наклон за всеки от образците.

Стойностите на константата “b” от уравнението на Тафел за различните образци са представени на Таблица 20. От представените резултати се вижда, че в повечето изследвани електроди стойностите на тази величина са еднакви и възлизат на 0,36 V. Най-ниска стойност се наблюдава за катод от стомана с покритие от оксиди на Zr и Ce (термообработени) - 0,31 V. Този резултат корелира с данните за ефективността на тока и дават основание да се направи извода, че упоменатия образец показва повишена каталитична активност по отношение на водородната реакция, което способства за понижаване на скоростта на редукция на NaClO.

От представените на Таблица 20 данни се вижда, че добавянето на оксидите на Ce или Y към този на Zr подобрява неговата активност за катод с покритие само от ZrO₂ константата “b” има най-голяма стойност - 0,4 V.

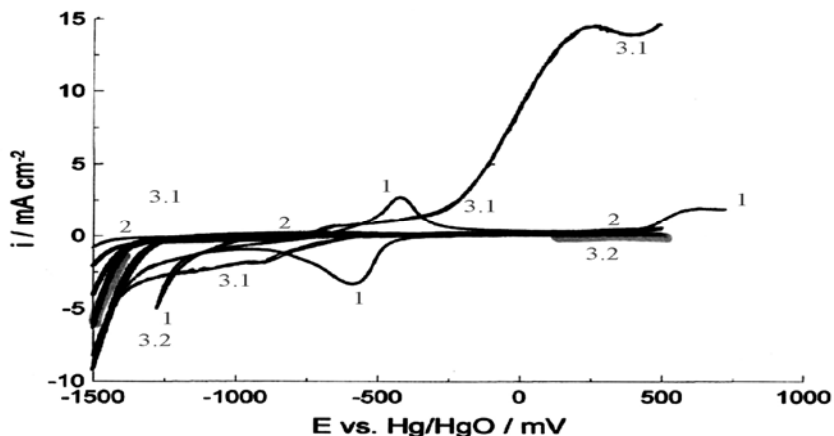
Таблица 20. Стойности на константата „b”.

№	Катод	Константата „b”, V
1	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	0,36
2	ZrO ₂ - Ce ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	0,37
3	ZrO ₂ – Ce ₂ O ₃ (без tt)	0,41
4	ZrO ₂	0,40
5	ZrO ₂ - Ce ₂ O ₃ (tt)	0,31
6	Стомана	0,37

Получените резултати показват, че най-добре изразено влияние върху процеса на отделяне на водород има системата SS/ZrO₂-CeO₂-Ce₂O₃ / термообработена /. Ако същите се интерпретират по отношение на данните от SEM се вижда, че е налице зависимост между степента на развитие на повърхността на оксидите и стойностите на Тафеловия наклон. Това важи преди всичко за образците SS/ZrO₂-CeO₂-Ce₂O₃ /термообработени / и SS/ZrO₂-Y₂O₃, но не и за образеца SS/ZrO₂. Вероятно обяснение се явява факта, че влияние върху процеса на отделянето на водорода освен състоянието на повърхността оказват и други фактори-термообработката на същата наличието на сумарен ефект на оксида и стоманената подложка и др.

IV.5.4. Циклични волтамперометрични изследвани

На фигура 29 са показани волтамперограми за електроди от стомана и такива с покрития от оксиди на Zr, Ce и Y.



Фиг. 29. Амперограма в 1M NaOH върху SS (1);
 SS/ZrO₂ (2); SS/ZrO₂-CeO₂-Ce₂O₃ (термообработен) (3.1);
 SS/ZrO₂- CeO₂-Ce₂O₃ (3.2)

От представените данни се вижда съществена разлика в характера на зависимостите за стоманата и останалите образци. На волтамперограмата за стоманата се наблюдават 1 аноден и 1 катоден пик. Същите не са симетрични; анодният пик е налице при потенциал $-0,4$ V, а катодния - съответно при $-0,6$ V. Тези стойности съответстват на $-0,3$ V и $-0,5$ V по скалата спрямо нормален водороден електрод. Пиковите най-вероятно кореспондират на точките, в които протича промяна на състоянието / валентността / на хрома, който е компонент на стоманата използвана за образец. Освен това за този образец е налице и хистерезисен ефект. Такива пикове /както и хистерезис/ са налице но не толкова добре очертани и при образца с покритие от оксиди на Zr и Ce след термообработка. По всяка вероятност термообработката води до нарушаването на целостта на оксидния слой, по този начин е налице влияние на подложката и на протичащите изменения свързани със съдържащия се в същата хром.

Върху останалите образци пикове, както и хистерезисен ефект не се наблюдават, което показва, че в тези случаи

повърхността на стоманата е изцяло покрита от съответните оксиди.

IV.5.5. Волюметрично определяне на добива по ток по отношение на водородната реакция

На Таблица 21 са представени резултатите от изследванията върху добивите по ток на процеса на отделянето на водород върху различни електроди от хлоридни разтвори с първоначална концентрация 100 g.dm^{-3} съдържащи NaClO - $6,8 \text{ g.dm}^{-3}$.

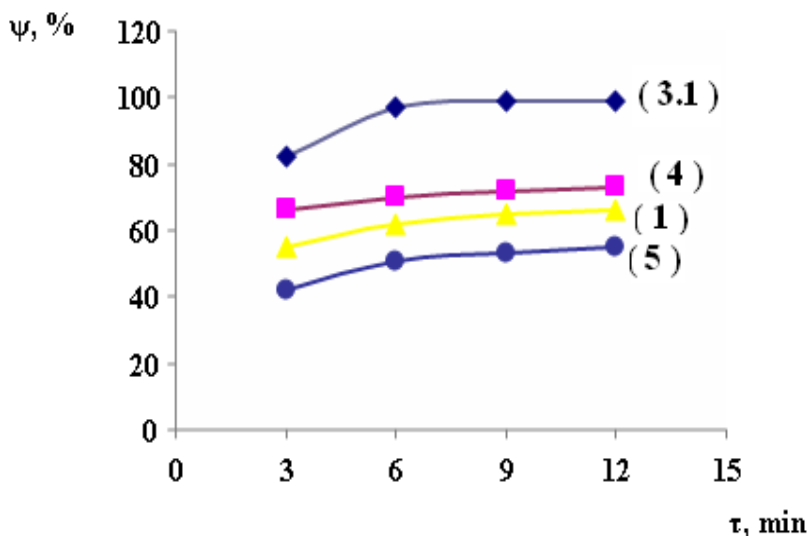
Таблица 21. Добив по ток при отделяне на H_2

№	Катод	Добив по ток (ψ), %
1	Стомана	65
2	$\text{ZrO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ (tt)	97
3	$\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	59
4	$\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$	70
5	$\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$	72

Добивът по ток при катод от стомана има стойност 65 %. По-ниска стойност-59 % се наблюдава при електрод SS / $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. При всички останали случай токовата ефективност на процеса на отделяне на водород е по-висока от стоманата. Много добре това е изразено при образците SS / $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$ / термообработени при $t = 650^\circ\text{C}$ и време 2 ч. /, където се достигат стойности 97 %.

На фигура 30 е представена зависимостта на добива по ток от времето за някои опитни образци. От фигурата се вижда, че при увеличаването на времето на електролиза (в интервала 1 - 12 минути) добива по ток за водорода нараства. При всички изследвани случай ефектът, обаче е по-добре изразен в началните моменти на поляризацията на катод-до 6 минути, след което е налице тенденция към установяването на постоянна стойност. Така например, при изследваната плътност на тока за образца $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$ (без термообработка) при времетраене

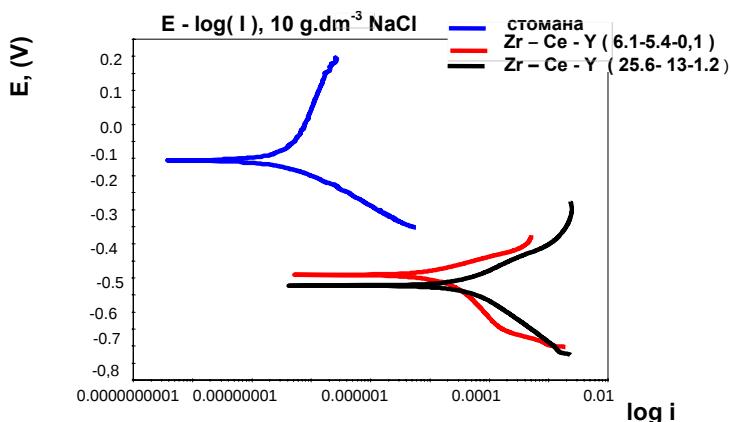
3 минути, 6 минути и 9 минути добивите по ток имат стойности съответно 61 %, 70 % и 72 %.



Фиг. 30. Зависимост на добива по ток от времето на електролиза: $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$ (tt) (3.1) ; $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$; (4) стомана; (1); $\text{ZrO}_2 - (\text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3) - \text{Y}_2\text{O}_3$ (5);

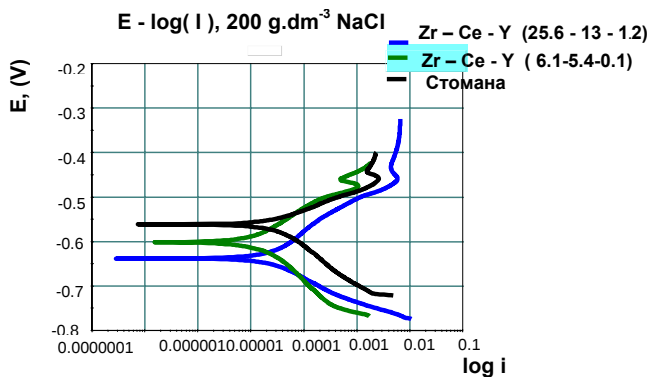
IV.5.6. Корозионни диаграми

Бяха снети корозионните диаграми чрез метода на потенциодинамични поляризационни криви $E - \log i$ за стомана и стомана с покритие от оксиди на Zr-Ce-Y в разтвор на NaCl , както и в разтвор на NaCl съдържащ NaClO (концентрация $3,5 \text{ g.dm}^{-3}$).



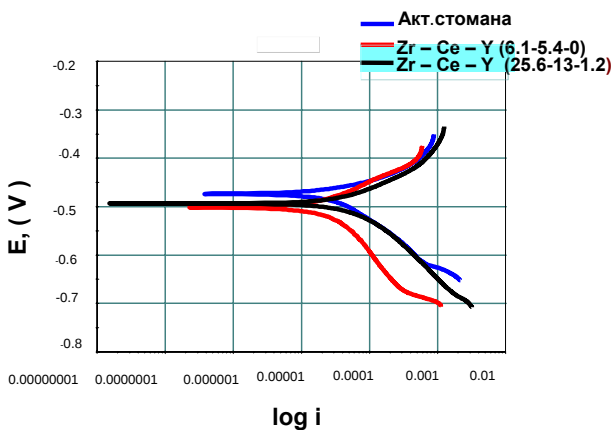
Фиг. 31. Корозионната диаграма в разтвор на NaCl

На фигура 31 и фигура 32 са представени корозионни диаграми на стомана, стомана с покрития на Zr-Ce-Y в съотношение (6.1– 5.4 – 0.1) и стомана с покритие Zr –Ce –Y в съотношение (25.6–13-1.2). От фигура 31 се вижда, че корозионният потенциал за стоманата е отместен в положителна посока с около 350 mV в сравнение с потенциала на стоманата покрити с оксиди на Zr–Ce–Y. Корозионният потенциал на образците с оксиди се различават незначително 20 - 30 mV. Измененията на корозионният потенциал при концентрация на NaCl-200 g.dm⁻³, като цяло са по-слабо изразени.



Фиг. 32. Корозионна диаграма в концентриран разтвор на C_{NaCl} .

Едно вероятно обяснение за нарастването на i_c върху стоманата при повишаването на концентрацията до 200 g.dm^{-3} NaCl , може да бъде отместването на потенциала на стоманата в отрицателна посока (Фигура 32).



Фиг. 33. Корозионна диаграма в разтвор на NaCl съдържащ 3.5 g.dm^{-3} NaClO

От фигура 33 се вижда, че в присъствието на активен хлор в разтвор на NaCl води до отместването на стоманата с около 330 mV в отрицателна посока в сравнение с потенциала в разтвора на NaCl не съдържащ NaClO.

Това отместване на потенциала (E , V) в отрицателна посока е възможна причина за наблюдаваното нарастване на i_c от 10,43 μk до 35,65 μk , т.е. (3,5 пъти). Подобно нарастване в по – малка степен е налице при образците с оксиди съответно: от 13,99 μk до 27,44 μk (близо 2 пъти) и от 38,53 μk до 53,11 μk (или 1,4 пъти).

Стойностите на константата „ β ” на анодния и катодния процес, както и на корозионния ток са представени на Таблица 22.

Таблица 22. Влияние на концентрацията на NaCl върху корозионния ток и константата „ β ”.

образци	10 g.dm ⁻³ NaCl			200 g .dm ⁻³ NaCl		
	I _{corr.} (μA)	Ca., „ β ” (mV)	An. „ β ” (mV)	I _{corr.} (μA)	Ca. „ β ” (mV)	An. „ β ” (mV)
№ 1. стомана	10.43	98.289	64.637	24.37	82.39	45.11
№ 2. Zr-Ce-Y (6.1-5.4-0.1)	13.99	146.764	44.850	8.66	72.02	62.016
№ 3. Zr-CeY (25.6- 13-1.2)	38.33	119.835	79.151	20.19	56.86	88.139

Както се вижда от резултатите на Таблица 22, повишаването на концентрацията на NaCl оказва различно влияние върху i_c за изпитваните образци.

За стоманата се наблюдава нарастване на i_c от 10,43 μA до 24,37 μA при изследваните условия. Освен това същият има по–високи стойности в сравнение с тези на оксидите.

При образците с покрития от оксиди се наблюдава намаляване на i_c при увеличение на концентрацията на NaCl, съответно: от 13, 99 μA до 8,66 μA за образец (№ 2) и 38,33 μA до 20,19 μA за образец (№ 3).

Стойностите на i_c , както и константата „ β “, за изследваните образци в присъствие на $3,5 \text{ g.dm}^{-3} \text{ NaClO}$ и $10 \text{ g.dm}^{-3} \text{ NaCl}$ са представени на Таблица 23 и Фигура 33.

Таблица 23. Влияние NaClO върху корозионния ток и константата „ β “.

Образци	$10 \text{ g.dm}^{-3} \text{ NaCl}$			$10 \text{ g.dm}^{-3} \text{ NaCl}$ + $3,5 \text{ g.dm}^{-3} \text{ NaClO}$		
	Icorr. (μA)	Ca. β (mV)	An. β (mV)	Icorr. (μA)	Ca. β (mV)	An. β (mV)
№ 1. Стомана	10.43	98.29	64.64	35.63	106.117	54.363
№ 2. Zr-Ce-Y (6.1-5.4-0.1)	13.99	146.764	44.850	27.44	179.428	63.477
№ 3. Zr-Ce-Y (25.6-13 -1.2)	38.33	119.835	79.151	53.11	132.977	67.29

Може да се направи извода, че при оксид (образец №2), i_c в разтвор на NaCl е по-висок от този на стоманата, съответно: $13,99 \mu\text{A}$ и $10,43 \mu\text{A}$, докато в присъствието на NaClO има по-ниски стойности: $27.44 \mu\text{A}$ и $35.63 \mu\text{A}$.

От таблицата се вижда, също така, че i_c за образца (образец № 3), i_c има по-високи стойности в сравнение с тези на стоманата, както за разтвор на NaCl , така и за разтвор на NaCl съдържащ NaClO .

Следва да се отбележи, че въвеждането на NaClO води до нарастване на стойността на константата „ β “, както за катодния, така и за анодния процес (образец № 2), а за стоманата (образец № 1) има нарастване на „ β “, само за катодния процес, а при анодния-намалява в присъствие на NaClO , аналогично, както при втория оксид (образец № 3)

За образец № 3, обаче стойностите за константата „ β “, се повишават само за катодният процес. За анодния процес константата „ β “, намалява, което показва, че в присъствие на NaClO анодната реакция протича с по-висока скорост.

V. ИЗВОДИ

1. Изследван е процесът на получаване на NaClO от концентрирани хлоридни разтвори върху различни анодни материали при съпоставими условия. Установени са различни стойности на добивите по ток, както и на плътностите на тока съответстващи на максимумите на добива по ток. Така например, за аноди от Pt-Ti максимума на добива по ток–66–70 % е налице при плътност на ток–7,5 A. dm^{-2} ; за аноди от ОКТА–максимума за добива по ток–70–72 % е при 2,5 A. dm^{-2} .
2. С увеличаване на времето на електролиза и повишаването на температурата, стойностите на добива по ток за всички изследвани системи: графит, ОРТА, Pt-Ti, ОКТА намаляват.
3. Проведени са системни изследвания върху процеса на получаване на NaClO от разредени (0,1–0,5 g. dm^{-3}) разтвори на NaCl. Установено е, че електролизата на разредени разтвори се характеризира с малки стойности на добивите по ток, както и на плътностите на тока съответстващи на техните максимуми. Така например, за ОРТА добива по ток има стойност- 8,94 % при плътност на тока 0,75 A. dm^{-2} .
4. Зависимостите между входящите параметри (концентрация на NaCl, плътност на тока, температура, време на електролиза) и изходящите параметри (маса на NaClO , добив по ток и специфичен разход на електроенергия) при разредени разтвори имат нелинеен характер и се описват с уравнения на полиноми от 2^{-ра} степен.
5. На базата на уравненията на математическите модели за концентрирани разтвори е проведена

оптимизация на процеса по-отношение на масата на получавания NaClO , токовата ефективност и разход на електроенергия. За анод от графит оптималните стойности по отношение на добива по ток е на ограниченията в точка с координати $X_1 = 1 \text{ A.dm}^{-2}$ и $X_2 = 20^\circ\text{C}$; стойността на целевата функция Y_1 (добив по ток) е $\psi = 55.47 \%$. Оптималните стойности по отношение на масата на NaClO (m_{NaClO} , mg) е също на ограниченията в точка с координати $X_1 = 7 \text{ A.dm}^{-2}$ и $X_2 = 20^\circ\text{C}$. Коефициентите на корелация на моделите имат стойности съответно 96% и 98% , което доказва тяхната адекватност.

6. При разредени хлоридни разтвори чрез математическо моделиране е проведена оптимизация на параметрите маса на NaClO и специфичен разход на електроенергия. Установено е, че максимална стойност на масата на NaClO е налице при плътност на тока $i = 140 \text{ mA.dm}^{-2}$ и концентрация на NaCl $C_{\text{NaCl}} = 0.40 \text{ g.dm}^{-3}$, коефициентът на корелация на модела има стойност $R = 99.4 \%$. В съответствие със създадения модел оптимални стойности на разхода на електроенергия се наблюдават при плътност на тока $i = 140 \text{ mA.dm}^{-2}$ и концентрация на NaCl $C_{\text{NaCl}} = 0.40 \text{ g.dm}^{-3}$ или на аналогично на параметъра добив по ток при стойности съответстващи на горната граница на входящите параметри от избраните интервали. За получаването на стойности на коефициента на корелация над 90% доказващи адекватността на математическия модел при оптимизацията на разхода на електроенергия е проведено и еволюционно планиране на експеримента включващо първи план с 9 експеримента и допълнителен план с 4 експеримента. В резултат на еволюционното планиране стойностите на коефициента на корелация са повишени от 75% до $92,4 \%$, т.е. съответстващи на адекватност на математическия модел.

7. Видът на тока (импулсен или постоянен) оказва различно влияние върху добива по ток (ψ , %) и специфичния разхода на електроенергия (W , Wh.g^{-1}) за изследваните случаи. При концентрирани разтвори добивът по ток е по-голям при прав ток (54, 5 %) в сравнение с добива при импулсния ток (49,55 %). При разредените разтвори, обаче добива по ток при импулсен ток има стойности 8,9 %, а при правия ток 6 %, т.е. налице е нарастване. Провеждането на електролизата в условията на импулсен ток при разредени разтвори води до понижаването на специфичния разход на електрическа енергия (от $120,77 \text{ Wh.g}^{-1}$ до $68,82 \text{ Wh.g}^{-1}$); стойностите на специфичния разход на енергия за концентрирани разтвори са съответно при импулсен ток 10 Wh.g^{-1} и за прав ток $7,31 \text{ Wh.g}^{-1}$ или налице е нарастване в условията на импулсен режим.
8. Разбъркването на разтворите води до намаляване на добива по ток при концентрирани разтвори. Така например, при плътност на тока $i = 2 \text{ A.dm}^{-2}$ в условия на разбъркване добива по ток възлиза на $\psi = 52.9 \%$, а в отсъствие на разбъркването същия възлиза на $\psi = 57.5 \%$ или наблюдаваното намаление е около 5 %. За разлика от случая на концентрираните разтвори при разредените разтвори разбъркването води до известно повишаване на добива по ток. Така например, при плътност на тока $i = 0.75 \text{ A.dm}^{-2}$ стойностите на добива по ток при разбъркване има стойност 8.9 %, докато при отсъствие на разбъркване 7.3 %.
9. Изследвани са катоди на базата на покрития от оксиди на Zr, Ce и Y с дебелина 1 до 5 μm върху стомана получени чрез електролиза от спиртни разтвори. Изследванията са проведени чрез методите

на токовата ефективност, тафеловите прави, циклична волтамперометрия, SEM, XPS.

10. Чрез метода на XPS е доказано, че получаваните при електролизата от спиртни разтвори на соли на Zr, Ce и Y покрития върху стомана представляват оксиди с различно съотношение на компонентите.
11. Направените изследвания показват, че получените по електрохимичен начин оксидни слоеве с дебелина 1–5 μm на Zr, Ce и Y подобряват добива по ток по-отношение на NaClO в хлоридни разтвори /2,5 M/. Термообработването при условия / $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и време 2h/ оказва силно благоприятно влияние; така например върху катоди $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ /термообработени/ и стомана стойностите на добивите по ток възлизат съответно на 97 % и 65 %.
12. Установено е, че най-добри резултати по отношение на добива по ток са налице при системата $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ /термообработена/. Чрез методът на тафеловите прави е установено, че наблюдаваният ефект се дължи на ускоряването на водородната реакция. Съответните стойности на константата „ β ” в координати $E\text{-log } i$ в 1 M NaOH за стомана и системата $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ /термообработена/ възлизат на 0,37 и 0,31.
13. Чрез методите на CVA е установено наличието на хистерезис при стоманата, както и в по-малка степен при системата $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ /термообработена/; при останалите изследвани оксиди липсва хистерезис. Наличието на хистерезис при $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ /термообработката / показва непълно покриване на стоманената повърхност и наличието на смесено влияние върху катодния процес в частност на отделянето на H_2 .

14. Електронно микроскопските снимки показват, че оксида $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ / термообработен / върху, който отделянето на H_2 протича с висока скорост притежава силно развита повърхност, дължаща се на пирамидални структурирани образувания с размери 0,05–0,5 μm .
15. Снети са корозионни диаграми в разтвори на NaCl и NaCl съдържащ NaClO за образци-стомана и стомана с покритие от оксиди на Zr , Ce и Y . Установено е, че с увеличаването на концентрацията на NaCl корозионния ток върху стомана нараства, докато върху оксидите намалява. В присъствие на NaClO стойностите на корозионния ток нарастват при всички изследвани образци, но ефектът на нарастване е по-голям върху стоманата. Стойността на корозионния ток върху стоманата е по-ниска в сравнение с образеца Zr-Ce-Y (25.6 -13 -1.2) съответно 35.63 μA и 53.11 μA , но по- висока от тази за образеца Zr-Ce-Y (6.1-5.4-0.1) - 35.63 μA и 27.44 μA .

ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯТ ТРУД

1. Проведени са сравнителни изследвания на процеса на получаване на NaClO върху аноди от графит, ОРТА, Pt-Ti , ОКТА и е установен характера на зависимостите между условията на електролиза, плътност на тока, времетраене, температура и други върху масата на NaClO , добив по ток и специфичен разход на електроенергия.
2. Чрез методите на математическото моделиране е проведена оптимизация на процеса по-отношение на добива по ток, масата и специфичния разход на електроенергия за концентрирани и разредени разтвори на NaCl .
3. За първи път е установен характера на зависимостта между условията на електролиза, добива по ток и разхода на енергия в условия на електролизата на разредени ($0,05\text{g.dm}^{-3}$ – $0,45\text{g.dm}^{-3}$) хлоридни разтвори.
4. Установено е влиянието на импулсния ток и хидродинамиката при електролизата на разредени разтвори на натриев хлорид и са получени стойностите на добива по ток и специфичният разход на електроенергия по отношение на получавания NaClO .
5. Охарактеризирани са електрохимично получавани слоеве от оксиди Zr , Ce и Y , като катоди при електрохимично получаване на NaClO . Използвани са методите на SEM, XPS, тафелови прави, CVA, на токовата ефективност. Установено е, че системата $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$ / термообработена / позволява увеличаване на токовата ефективност по отношение на NaClO с 5 – 10 % и може да бъде алтернатива на класическия метод с използването на съединения на Cr^{+6} .

СПИСЪК НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА

I. Публикации в списания с импакт фактор.

1. L. N. Petkov, I. Dardanova, Mathematical modeling of electrolysis processes, Bulgarian Chemical Communications, 40, 3, 2008, 323-329.
2. L. Petkov, I. Dardanova, Sodium hypochlorite preparation by electrochemical oxidation of chloride solution, Oxidation communications, 33, 3, 2010, 502 - 511.
3. L. Petkov, A. Tzanev, I. Dardanova, D. Ivanova, P.Stefanov, D. Stoychev, Electrochemical formation and characterization of cerium, zirconium and yttrium oxides based cathodes for sodium hypochlorite preparation, Oxidation communications, Re No: 1939/ 11.06.2010, inpress.

II. Публикации в списания без импакт фактор.

4. Lubomir Petkov, Iva Dardanova, Kosta Boshnakov, Mathematical modeling of the process of electrochemical production of NaClO from diluted chloride solutions, Journal of UCTM, 41, 2, 2006, 133 – 136.

III. Участие в международни конференции с доклади в пълен текст, редактори и научен комитет.

5. L.Petkov , T. Todorov , I. Dardanova , K. Boshnakov , Mathematical design of the process of NaClO obtaining from diluted chloride solutions , PROCESS CONTROL – 2006 , June 13 – 16 , 2006 , Proc.7th International Scientific – Technical Conference – Kouty nad Desnou, Czech Republic, 2006, pp.ROO3b1 – ROO3b – 7.

IV. Участие в национални конференции с доклади в пълен текст, редактори и научен комитет.

6. Ива Дарданова, Любомир Петков, Електрохимичен синтез на NaClO -математическо моделиране и оптимизация, 5^{-та} Национална младежка научно – практическа сесия, 21 – 22.05.2007г.София, Сборник доклади, стр.46 - 51.

Забележка: Присъдена трета награда в конкурса.

V. Списък на доклади на международни и национални конференции с международно участие - резюмета.

7. Любомир Петков, Тодор Тодоров, Ива Дарданова, Коста Бошнаков, Математическо моделиране на процеса на електрохимично получаване на натриев хипохлорит от разредени хлоридни разтвори, 60 години катедра НХ, научна конференция с международно участие, 11.11.2005г., Сборник резюмета, I.P 32.
8. Iva Dardanova, Lubomir Petkov, Comparative investigation on the process of sodium hypochlorite production from concentrated and diluted solution, ICOSECS 5 – 2006 , September 10 -14 , 2006 , Proc.5th International Conference of the Chemical Societies of the South – East European Countries – Ohrid , Macedonia , 2006, pp. 214.
9. Iva Dardanova, Lubomir Petkov, Electrochemical production of sodium hypochlorite, International scientific conference, UCTM 60th anniversary of dept. “ Physicalchemistry”, 23 November 2007, Sofia, Abstracts, p. II. PO1.
10. L. N. Petkov, I. Dardanova, Mathematical design of the process of NaClO obtaining from chloride solutions,

ICOSECS-6, the 6th International Conference on Chemistry of the South – Eastern European Countries, 10-14 September 2008, Sofia, Bulgaria, Abstracts, pp. 34.

VI. Списък на доклади на Национални конференции - резюмета.

11. Любомир Петков, Ива Дарданова, Математическо моделиране на електролизни процеси, Национална конференция Софийски електрохимични дни , 5 - 6 .10.2007г., София, сборник резюмета, стр. 44.
12. Л. Петков, И. Дарданова, Електродни материали при електрохимичното получаване на активен хлор, Софийски електрохимични дни , 11 – 13. 05. 2010г., Сборник резюмета на доклади и постери, стр. 25.

VII. Участие в младежки научни сесии.

13. Б. Манолов, И. Дарданова, Л. Петков, Електрохимично пречистване на отпадъчни води и разтвори от тежки метали, Сесия на студенти, докторанти и млади научни работници, 20.05.2005 год., ХТМУ, гр. София.
14. Любомир Петков, Тодор Тодоров, Ива Дарданова, Коста Бошнаков Mathematical modeling of the process of electrochemical production of NaClO from diluted

chloride solutions, Сесия на студенти, докторанти и млади научни работници, 20.05.2006 год. ХТМУ, гр. София.

15. Ива Дарданова, Любомир Петков, Електрохимичен синтез на NaClO -математическо моделиране и оптимизация, IV Научна постерна сесия на студенти, докторанти, млади преподаватели и учени, 16.05.2007г., ХТМУ, гр. София

VIII. Участие в семинар.

16. Ива Дарданова, Любомир Петков, Електрохимичен синтез на активен хлор с ОРТА и графит. Математическо моделиране и оптимизация, изнасяне на доклад към Договор № 40 МОН Операция“Докторанти, постдокторанти, специализанти и млади научни работници ”, семинар в ИФХ- БАН, 29.06.2010г., гр. София.

IX. Забелязани цитати.

Статия	Цитат
Lubomir Petkov, Iva Dardanova, Kosta Boshnakov, Journal of UCTM, 41, 2, 2006, 133 – 136.	Ahmad Kabani, Hassan H.Hammud, J. Of Environmental Protection and Ecology, 3, 2007, 272 – 277.