

СТАНОВИЩЕ
ПО ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА НА ИНЖИНЕР –МАГИСТЪР
ИВА ДАРДАНОВА ‘ ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПРОЦЕСИТЕ НА ЕЛЕК –
ТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА НАТРИЕВ ХИПОХЛОРИТ”

За получаването на научно-образователната степен “ДОКТОР”

Доц.Д-р Любомир Н. Петков

Натриевият хипохлорит е важно съединение в предвид широката му употреба за практически цели . Неговото получаване се осъществява по два метода - химичен и електрохимичен.Предимството на последния е ,че не се използва силно токсичен газ - хлор, а като основа се явява електролизата на концентрирани или разредени разтвори на натриев хлорид.Понастоящем това съединение има все по –голямо значение обуславящо се от широката употреба в екологията и нарастващите изисквания по отношение на опазването на околната среда.,природни и отпадъчни води,въздух,почви и т.н.

В специалната литература са налице значителен брой данни относно процеса на електрохимичното получаване на натриевия хипохлорит. Изследвани са различни анодни материали-графит, ОРТА ,платиниран титан, ОКТА и др.Провеждани са също така експерименти свързани с влиянието на плътностите на тока, температурата ,концентрацията на електролитите и хидродинамиката върху характеристиките на електролизата- добив по ток специфичен разход на електрическа енергия , коефициент на превръщане на електролита “ изходно вещество ” и др. Съществуват и относително голям брой патенти за получаването на съединението при периодичен и непрекъснат процес,от концентрирани изходни разтвори,чрез директната електролиза на вода и т.н

Независимо от големия брой данни в литературата са налице и редица неизяснени въпроси,недостатъчно изследвани фактори,различни механизми на процеса и т.н.

Така например , въпреки големия брой данни относно анодните материали същите не са изследвани при строго съпоставими условия.Не е провеждана оптимизация на електролизата по отношение на добивите по ток, масата на получавания краен продукт, разхода на електрическа енергия чрез метода на математическото моделиране. Ограничен брой са също така данните свързани с провеждането на процеса от нискоконцентрирани / под 1,0 g/l NaCl / разтвори.с влиянието на хидродинамиката , формата на електрическия ток - прав или импулсен. Известно е,че при получаването на хипохлорита част от него / 5-10 % / се губят поради обратната редукция на съединението върху катода до изходните хлоридни йони.Възпрепятстването на процеса на редукция се осъществява посредством въвеждането във работните разтвори на съединения на Cr +6.,последните се превръщат върху катода до Cr +3 .,пасивният филм от неговия хидроксид не пречи на достъпа на водородните йони до катода но възпрепятства този на йоните на хипохлорита. Методът , обаче е неекологичен в предвид голямата токсичност на йоните на хрома.Алтернатива се явяват подходящи за целта катодни материали.,данните за същите в литературата са крайно недостатъчни.

На базата на всичко това може да се направи извода,че изследванията върху процеса на електрохимичното получаване на натриев хипохлорит,което се явява цел на дисертационната работа са напълно актуални. Разбира се не може да не се отбележи в този аспект и упоменатото вече нараснало значение на съединението свързано с решаването на проблемите на екологията

При реализацията на целта на работата са решавани следните конкретни задачи:

- изследване на влиянието на материала на анода върху основните характеристики на електрохимичния процес-добив по ток,разход на енергия и т.н

-сравнителни изследвания на процеса на електрохимичното получаване на хипохлорит от концентрирани и разредени разтвори на натриев хлорид /влияние на температурата, формата на електрическия ток, хидродинамиката и др/

-оптимизация на процеса на базата на уравнения на математически модели свързващи входящите параметри/концентрация, плътност на тока, температура /с изходящите параметри-добив по ток, маса на получаваното съединение, разход на енергия.

-изследване и охарактеризиране на катоди от стомана с електрохимично покритие - оксиди на церия, циркония и итрия

За решаването на поставените задачи в хода на работата са използвани различни методи-на токовата ефективност, Тафелови прави, циклична волтаперометрия, потенцио – динамични поляризационни зависимости, сканираща електронна микроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Същите са правилно избрани и дават възможност за провеждането на научните изследвания на съвременен равнище .

Математическото моделиране е провеждано чрез компютърни програми..

Важно значение при определянето на целта и задачите на работата има направеният литературен обзор .Обхванат е период от около 30 години .,много старателно са подбрани данните относно кинетиката и механизма на отделянето на хлор върху анода, процес които се явява първи етап при получаването на хипохлорита.

В хода на работата са получени важни резултати относно влиянието на различните фактори върху добива по ток за натриев хипохлорит от концентрирани хлоридни разтвори. Изследванията върху различни анодни материали по отношение на добивите по ток са провеждани при едно и също времетраене-2 часа, концентрация на натриев хлорид-100 g/l и интервали от плътности на тока-1,0-10 A.dm⁻². Провеждани са експерименти с графит, ОРТА, платиниран титан и ОКТА, като е установено, че най-високи добиви по ток 66-70% са налице при платинирания титан.

При провеждането на електролизата от разредени разтвори /под 0,5 g/l/ обаче, добивите по ток рязко се понижават като не надвишават 8-9%. Този резултат може да има важно значение за процесите на директното обеззаразяване на природните и отпадъчни води.

Много ценни са получените резултати относно влиянието на импулсния ток и разбъркването при двата вида упоменати вече разтвори. Установено е различно влияние върху параметрите добив по ток и специфичен разход на електрическа енергия ., при разредените разтвори се наблюдава подобрение на тези параметри, докато при концентрираните разтвори е налице противоположен ефект .Тези резултати са обяснени с влиянието на посочените фактори върху дифузионните ограничения при процеса и могат да бъдат полезни при изясняването на неговия механизъм.

Значителен обем от дисертационната работа е свързан с оптимизацията на процеса по метода на математическото моделиране. При концентрираните разтвори са търсени оптималните стойности на времетраенето на процеса и плътностите на тока по отношение на добивите по ток и масата на получаваното съединение ., при разредените разтвори са установявани тези стойности включително и по отношение на разхода на електрическа енергия, в предвид повишената енергоемкост на процеса при тях..Така например е установено , че най-добри изходни параметри при същите са плътност на тока 0,140 A.dm⁻² и концентрация на натриев хлорид 0,40 g /l. Изчислените коефициенти на корелация на моделите имат стойности 98-99% което доказва тяхната адекватност. Получените модели дават възможност да се предвиждат параметрите на процеса на електролиза при изменения на условията на неговото провеждане в широко интервали, да се подобри неговото управление и т.н.

Следва да се отбележи че уравненията на моделите освен в аналитичен, са представени и в графичен вид, което ги прави много ясни и разбираеми.

Много задълбочено са изследвани като катоди системите Zr-Ce-Y получени електро-

химично върху стоманена основа при електролиза на спиртни разтвори на техни соли. Уста – новено е че същите водят до повишаването на добива по ток на процеса с 5-10%. Чрез метода на рентгеновата фотоелектронна микроскопия е доказано че покритията представляват във всички изследвани случаи оксиди на тези елементи. Същите се характеризират с различна структура /сканираща електронна микроскопия/ вкл. наноразмерна 5-50 nm за покритието с най-добри характеристики – термообработен $ZrO_2-CeO_2-Ce_2O_3$.

За изясняването на механизма на наблюдаваните ефекти е използван Методът на Тафеловите прави. Доказано е, че основна причина за повишаването на токовете добиви се явява ускоряването върху оксидното покритие на водородната реакция, която протича върху катода паралелно с редукцията на хипохлорита, понижаваща добива по ток. Снемани са зависимости посредством циклична волтамперометрия, които дават информация за влиянието в този аспект и на подложката, в случаите когато целостта на оксидното покритие е нарушена в резултат на термообработката/при 600 оС, време 2 часа/ е наблюдавана корелация по отношение на ускоряването на процеса на отделянето на водорода.

Считам, че основните приноси на дисертацията се свеждат до следното;

Получени са важни експериментални данни относно процеса в нискоконцентрирани хлоридни разтвори., като подробно е изследвано влиянието на концентрацията на натриев хлорид и плътността на тока върху добивите по ток и разхода на енергия. Освен това е проведено сравнително изследване относно влиянието на импулсния ток и хидродинамиката, като е установен различен характер на това влияние при концентрирани и при разреждени разтвори.

Изведени са уравнения на математическите модели свързващи независимите параметри на електролизата/плътност на тока, време, концентрация/ с изходящите или зависимите параметри-добиви по ток, маса, разход на електрическа енергия. По този начин е проведена оптимизация на процеса на електрохимичното получаване на натриев хипохлорит от концентрирани и разреждени хлоридни разтвори.

Изследвани са известни анодни материали - графит, ОРТА, ОКТА, Pt -Ti при строго съпоставими условия. В резултат на експериментите са намерени плътностите на тока, които съответствуват на максималните добиви по ток за всеки от електродите.

Проведени са системни експерименти върху системата Zr-Ce-Y като катод при процеса на получаване на хипохлорита. Установено е, че същата увеличава добива по ток с 5 - 10 % и може да бъде алтернатива на метода свързан с използването за същата цел на съединения на шествалентния хром.

Начинът на оформянето на Приносите в Дисертационната работа според мен ги отразява вярно и цялостно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ :

Като имам в предвид литературния обзор, получените експериментални резултати, тяхното оформяне и интерпретация, направените изводи и Приносите считам, че Дисертационната работа отговаря напълно на изискванията за присъждането на Ива Данаилова Дарданова на Образователно-научната степен “ДОКТОР”

Изготвил Становището.....
Доц.д-р Л.Петков

