

Створення електрохімічного джерела мікропоту сірководню для засобів моніторингу та запобігання забрудненню повітряного середовища

Создание электрохимического источника микропотока сероводорода для средств мониторинга и предотвращения загрязнения воздушной среды

Create an electrochemical source for hydrogen sulfide mikroflow of monitoring and prevention of air pollution

1. Номер державної реєстрації теми 0113U001592, НТУУ «КПІ» - 2664-п.

2. Науковий керівник - д.т.н., проф. Лінючева О.В., Линючева О.В., Linyucheva Olga V.

3. Суть розробки, основні результати.

(укр.)

Створено електрохімічне джерело мікропоту сірководню (ЕДМС) на основі комірки з матричним електролітом і композиційними сульфідвмісними електродами, яка має стабільний 100 % вихід за струмом. При цьому вирішені наступні задачі:

- проведено теоретичні та експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей матричних електролітів на основі кислих водних фосфатних розчинів та встановлено поведінку в них вентильних металів та вуглецевих матеріалів;
- розроблено методику синтезу сульфідвмісних матеріалів та досліджено механізм і кінетику їх електрохімічного відновлення;
- створено електроди на основі композицій порошоків вентильних металів і сульфиду аргентуму та визначено оптимальний склад газогенеруючого електрода;
- проведено комплекс експериментальних досліджень процесів масопереносу в поліфазних системах на основі матричних кислих фосфатних електролітів та визначено кінетичні параметри реакції електрохімічного генерування сірководню;
- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено факт стабільного утримання виходу за струмом сірководню близько значення 100 % на оптимізованому газогенеруючому електроді ЕДМС;
- розроблено газодифузійні електроди на основі порошку титану, активованого діоксидом рутенію, які придатні до експлуатації як аноди електрохімічних комірок ЕДМС.

На основі розробленого ЕДМС створено макетний зразок генератору повірочних газових сумішей мікроконцентрацій сірководню для систем динамічного дозування газосірководневих сумішей та визначено його технічні характеристики. Запропоновано електрохімічний модуль, у якому суміщено комірки ЕДМС та сенсора сірководню, виготовлені з застосуванням уніфікованого обладнання і технологій у рамках уніфікованої серії електрохімічних сенсорів НТУУ «КПІ». Такий модуль дозволяє відмовитися від спеціального обладнання і процедури для діагностики газоаналітичних комплексів, оскільки тестування працездатності сенсорів у модулях може проводитися дистанційно і безпосередньо за місцем їх встановлення завдяки наявності ЕДМС, що значно знижує експлуатаційні витрати та підвищує техніко-економічні показники газоаналітичної техніки, у тому числі її надійність, точність та достовірність вимірювань.

(рос.)

Создан электрохимический источник микропотока сероводорода (ЕИМС) на основе ячейки с матричным электролитом и композиционными сульфидсодержащими электродами, которая отличается стабильным и близким к 100% выходом по току, для чего были решены следующие задачи:

- проведены теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств матричных электролитов на основе кислых водных фосфатных растворов и определено поведение в них вентильных металлов и углеродных материалов;

- разработана методика синтеза сульфидсодержащих материалов и исследованы механизм и кинетика их электрохимического восстановления;
- созданы электроды на основе композиций порошков вентильных металлов и сульфида серебра и определен оптимальный состав газогенерирующего электрода;
- выполнен комплекс экспериментальных исследований процессов массопереноса в полифазных системах на основе матричных кислых фосфатных электролитов и определены кинетические параметры реакции электрохимического генерирования сероводорода;
- теоретически обоснован и экспериментально подтвержден факт стабильного удержания выхода по току сероводорода вблизи значения 100% в оптимизированном газогенерирующей электроде ЕИМС;
- разработаны газодиффузионные электроды на основе порошка титана, активированного диоксидом рутения, которые пригодны к эксплуатации как аноды электрохимических ячеек ЕИМС.

На основе разработанного ЕИМС создан макетный образец генератора поверочных газовых смесей микроконцентраций сероводорода для систем динамического дозирования газосероводородных смесей и определены его технические характеристики. Предложен электрохимический модуль, в котором совмещены ячейки ЕИМС и сенсора сероводорода, изготовленные с применением унифицированного оборудования и технологии в рамках унифицированной серии электрохимических сенсоров НТУУ «КПИ». Такой модуль позволяет отказаться от специального оборудования и процедуры для диагностики газоаналитических комплексов, поскольку тестирование работоспособности сенсоров в модулях может проводиться дистанционно и непосредственно по месту их установки благодаря наличию ЕИМС, что значительно снижает эксплуатационные расходы и повышает технико-экономические показатели газоаналитической техники, в том числе ее надежность, точность и достоверность измерений.

(англ.)

Created electrochemical hydrogen sulfide source microflow (EIMS) based on cells with electrolyte matrix and composite sulfide electrodes. Cell is characterized by close to 100% and to stable current output, which were resolved following tasks:

- Were conducted theoretical and experimental studies of physical and chemical properties of the matrix electrolytes based on acidic aqueous phosphate solution and was investigated the behavior of the valve metal and carbon materials in them;
- A technique was developed synthesis of sulfide materials and investigated the mechanism and kinetics of electrochemical reduction;
- Electrodes were created based on compositions valve metal powders and silver sulfide and was set the optimal composition gas-generating electrode;
- Was conducted experiments to investigate the processes of mass transfer in polyphase systems based on matrix acidic phosphate electrolytes and was installed kinetic parameters of the electrochemical generation of hydrogen sulfide;
- Theoretically proved and experimentally confirmed the fact of the stable retention of the current efficiency of hydrogen sulfide near the value of 100% in the optimized gas-generating electrode EIMS;
- The gas diffusion electrodes developed based on titanium powder, activated ruthenium dioxide which are suitable for use as anodes of electrochemical cells of EIMS.

Based on the developed generator was created model sample of calibration gas mixtures of hydrogen sulfide microconcentrations for dynamic dosing systems of gas mixtures of hydrogen sulfide and determined specifications of them. An electrochemical module, which combines EIMS cell and hydrogen sulfide sensor, manufactured with uniform equipment and technology within the framework of a unified series of electrochemical sensors "KPI". This module allows to refuse the special

equipment and procedures for the diagnosis of gas-analyzing complex, since testing performance sensor modules can be carried out remotely and directly at the place of installation owing to the EIMS, which significantly reduces operating costs and improves technical and economic parameters of the gas analytical techniques, including its reliability, accuracy and reliability of measurements.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.

- Патент України № 82969. МПК G 01 N 27/26. Електрохімічна комірка для визначення хлору у повітрі в широкому діапазоні концентрацій / Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Букет О.І., Косогін О.В., Нагорний О.В., Блуденко А.В., Лінючев О.Г. – Заявл. 06.02.2013, №u201301414; опубл. 27.08.2013; Бюл. №16.
- Патент України № 82971. МПК G 01 N 27/00. Електрохімічна комірка для визначення вмісту сірководню в повітрі / Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Косогін О.В., Мірошніченко Ю.С., Лінючев О.Г. – Заявл. 06.02.2013, №u201301416; опубл. 27.08.2013; Бюл. №16.
- Заявка на корисну модель. Комірка електрохімічного джерела мікропотoku сірководню та спосіб її виготовлення / Кушмирук А.І., Косогін О.В., Лінючева О.В., Мірошніченко Ю.С. – прийнята 24.11.2014.
- Заявка на корисну модель. Модуль у складі електрохімічних сенсора та джерела мікропотoku сірководню / Кушмирук А.І., Косогін О.В., Лінючева О.В., Мірошніченко Ю.С. – прийнята 27.11.2014.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Результати по створенню ЕДМС відповідають світовому рівню. Суттєвою перевагою розроблених комірок ЕДМС перед зарубіжними аналогами є нечутливість до орієнтації у просторі та технологічність виготовлення, що досягнуто завдяки використанню твердотільних електрохімічних систем з матричними електролітами та оригінальної технології пошарового пресування функціональних елементів. Розроблені ЕДМС відрізняються підвищеним ресурсом і виходом за струмом цільової реакції та меншою собівартістю. Створенні модулі на основі електрохімічних газових сенсорів сірководню та ЕДМС переважають світовий рівень досягнень в галузі газових сенсорів та генераторів.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Комірки ЕДМС дозволяють відмовитися від вартісних газобалонних систем із атестованими повірочними газовими сумішами сірководню при створенні обладнання для повірки та діагностики газоаналітичної апаратури. Електрохімічні модулі у складі амперометричного сенсора і джерела мікропотoku сірководню призначені для заміни індивідуальних сенсорів в мультиканальних газоаналітичних системах дистанційного моніторингу з метою підвищення надійності обладнання та скорочення експлуатаційних витрат на їх діагностику і калібрування, оскільки відпадає необхідність у періодичному виїзді спеціальних бригад до місця встановлення газових сенсорів, які часто розміщують на великих відстанях, у важкодоступних або небезпечних для перебування людини місцях, та дозволяють уникнути використання повірочних газових сумішей та спецобладнання. Сумарна вартість проекту склала 235 890 грн. (на 2 роки), з них 2014 рік – 119 890 грн. Термін впровадження цієї розробки 2015 рік, окупність проекту оцінюється до 3 років (наявність проектів на госпдоговірні теми з підприємствами України, Білорусії на 2015 – 2017р.р.).

7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).

ЕДМС можуть постачатись фірмам і організаціям газоаналітичного профілю для розробки нового газоаналітичного обладнання, що дозволяє їх використання на підприємствах та в організаціях різних галузей промисловості: нафто- і газовидобувній, хімічній, комунальній, гірничому комплексі, моніторингу жилої зони, де гостро стоїть проблема підвищення надійності та ефективності газоаналітичного обладнання для визначення сірководню в газових середовищах.

8. Стан готовності розробки.

Розроблено та виготовлено лабораторну установку дозування сумішей повітря з сірководнем для діагностики та калібрування газоаналізаторів сірководню, макетні зразки модулів у складі електрохімічного сенсора та ЕДМС які в жовтні 2013р. демонструвалися на виставці «Екологія -2013». Відпрацьовано відповідні технології синтезу компонентів та виготовлення комірок ЕДМС і розроблено рекомендації щодо ефективного застосування зразків. Можлива розробка дослідно-промислових зразків нового устаткування, які повністю адаптовані до існуючих систем повірки та діагностики газоаналітичного обладнання. На 2015 рік заплановано випуск промислової партії ЕДМС на НВФ «Оріон» (м.Харків).

9. Існуючі результати впровадження.

Результати розробки використані НВФ «Оріон» при створенні модернізованого стаціонарного сигналізатора ДОЗОР-С, призначеного для автоматичного безперервного контролю вмісту сірководню в повітрі робочої зони, в якому електрохімічна комірка ЕДМС використовувалась для проведення внутрішнього «bump» тесту. Спільно із НВФ «Спеціальна електроніка» (м. Миколаїв) створюється випробувальний стенд для діагностики та повірки газоаналізаторів ГТС автоматичних систем виявлення та контролю вмісту шкідливих домішок із датчиками серії ДІХЦ-Н₂S.

Результати роботи впроваджено та використовується в навчальному процесі: створена і впроваджена лабораторна робота «Визначення виходу за струмом електрохімічного мікрогенератора сірководню» з дисципліни «Теоретичні основи електрохімічних методів аналізу»; підготовлений новий розділ «Методи мікродозування газів» в курсі «Нові електрохімічні системи і технології в промисловості, охороні довкілля та енергетиці»; підготовлена монографія «Методи та засоби контролю Н₂S в навколишньому середовищі». За матеріалами роботи підготовлено основні розділи докторської дисертації на тему “Наукові засади корозійних процесів та захисту від корозії мікро- та наноструктурованих матеріалів сенсорів і суперконденсаторів” та дві кандидатські дисертації: “Електрохімічний газовий сенсор для визначення сірководню у повітрі та технологічних середовищах” та “Електрохімічні системи на основі нанодисперсних оксидів титану, вольфраму, цирконію і цинку”, виконані та захищені 3 магістерські дисертації.

10. Назва організації, телефон, E-mail

НТУУ”КПІ”, хіміко-технологічний факультет, кафедра технології електрохімічних виробництв, (044)-406-82-06 , [o lin@xtf.kpi.ua](mailto:lin@xtf.kpi.ua)



Макетний зразок генератора сірководню на основі електрохімічного джерела мікропотoku сірководню

11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1. Линючев А.Г., Мирошниченко Ю.С., Косогин А.В. Интегрированный комплекс технических средств контроля газовых выбросов для экологического мониторинга // XV Конференция молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с международным участием, Одесса; Дата проведения: 17.04.2013
2. Мірошниченко Ю.С., Лінючев О.Г., Косогін О.В. Вибір електрокаталізаторів для підвищення селективності сенсорів сірководню // XV Конференция молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с международным участием, Одесса; Дата проведения: 17.04.2013
3. Блуденко А.В., Букет О.І., Нагорний О.В., Лінючева О.В., Ходак К.В. Стабілізація коефіцієнту перетворення амперометричного газового сенсора окисдуванням робочого електрода // V Всеукр. наук. конф. студ. та аспір. «Хімічні Каразінські читання – 2013», Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна; Дата проведення: 22.04.2013
4. Линючев А.Г., Мирошниченко Ю.С., Линючева О.В., Кушмирук А.И. Поведение высокодисперсного титана и каталитически активных материалов на его основе в хлорной кислоте // V Всеукр. наук. конф. студ. та аспір. «Хімічні Каразінські читання – 2013», Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна; Дата проведення: 22.04.2013
5. Линючев А.Г., Мирошниченко Ю.С., Линючева О.В., Гомеля Н.Д. Блок-модули на основе сенсора и генератора хлора для интегрированного комплекса средств контроля газовых выбросов // V Всеукр. наук. конф. студ. та аспір. «Хімічні Каразінські читання – 2013», Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна; Дата проведення: 22.04.2013
6. Блуденко А.В., Букет О.І., Лінючева О.В. Вплив корозії на коефіцієнт перетворення амперометричного сенсора // VI Міжнар. наук.-техн. конф. студ., аспір. та молод. вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпропетровськ, УДХТУ; Дата проведення: 24.04.2013
7. Мірошниченко Ю.С., Кушмирук А.І., Лінючева О.В., Косогін О.В. Амперометричні газові сенсори для визначення сірководню в повітрі // VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології", Дніпропетровськ, Україна; Дата проведення: 24.04.2013
8. Линючев А.Г., Косогин А.В., Гомеля Н.Д. Исследование модельных диффузионных процессов в атмосферном воздухе с помощью электрохимических газовых сенсоров // VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології", Днепропетровск, Украина; Дата проведения: 24.04.2013
9. Букет О.І., Лінючева О.В., Блуденко А.В., Нагорний О.В. Оцінка внеску корозії у фоновий струм на стадії проектування амперометричного сенсора // III Міжнар. конф. «Електрохімічний захист і корозійний контроль». – Сєверодонецьк, 24-26 вересня 2013 р. – с. 5.
10. Букет А.И., Линючева О.В., Блуденко А.В., Нагорний О.В. Влияние нестационарного массобмена по воде на токообразующую поверхность газодиффузионного электрода амперометрического сенсора // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. - 4. - С. 74-79
11. Букет О.І., Лінючева О.В., Блуденко А.В., Нагорний О.В., Лінючев О.Г. Вплив електроосмотичних явищ на час перехідних процесів у амперметричних газових сенсорах // Наукові вісті. – 2013. – № 6(92). – С. 83-88.
12. Нагорний О.В., Лишафай Д.Ф., Букет О.І. Вплив рН на кінетику гіпохлориту та хлору на титановому електроді // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, НТУУ "КПІ", 10.04.2014
13. Ходак К.В., Букет О.І., Лінючева О.В. Вплив електроосмотичних явищ на величину струмоутворюючої поверхні газодифузійного електрода // V Міжнародна конференція

студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, НТУУ "КПІ", 10.04.2014

14. Лінючев О.Г., Косогін О.В., Гомеля М.Д., Мірошніченко Ю.С. Нормування викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря модельним та інструментальними методами // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, НТУУ "КПІ", 10.04.2014
15. Ревеко В.А., Кушмирук А.І., Косогін О.В., Лінючева О.В., Мірошніченко Ю.С. Електрохімічний дозатор мікропотоків сірководню // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, НТУУ "КПІ", 10.04.2014
16. Buket O., Linyucheva O., Nahorniy O., Bludenko A., Linyuchev O. Extending the range of amperometric sensors // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – N 4. (прийнята до друку).
17. Букет О.І., Лінючева О.В., Блуденко А.В., Нагорний О.В. Вплив корозії на приведений опір утворення струмового сигналу амперометричного сенсора // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. - № 4. – С. 23 – 28.
18. Лінючев О.Г., Мірошніченко Ю.С., Лінючева О.В., Гомеля М.Д. Апаратно-технічне забезпечення для визначення рівня забруднення хлором повітряного середовища // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. – 2014. - № 6 (76). – С. 192 – 199.
19. Кушмирук А.І., Косогін О.В., Лінючева О.В., Ревеко В.А., Мірошніченко Ю.С. Електрохімічна поведінка титану в фосфатній кислоті // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. - № 5. – С. 42 – 46.