

## **Електрохімічний пристрій для визначення вмісту діоксиду сульфуру в повітрі та в технологічних газових середовищах**

## **Электрохимическое устройство для определения содержания диоксида серы в воздухе и в технологических газовых средах**

## **Electrochemical device for the determination of sulfur dioxide in the air and process gas media**

1. Номер державної реєстрації - 0115U002323 ,.

2. Науковий керівник – д.т.н., професор Лінючева О.В., Лінючева О.В., Linyucheva O.V.

### **3. Суть розробки, основні результати (укр.)**

Розроблено газодифузійні каталітично активні 3D-електроди на основі вентильних металів, які мають дворівневу просторову структуру, що включає мікропористе композитне електрокаталітичне покриття, нанесене на дисперсну основу, та пористу регулярну структуру самого електрода, яка може включати як тільки електрокаталітично активний матеріал, так і суміш останнього з іншими дисперсними матеріалами. Визначені кінетичні параметри окисно-відновних реакцій та масопереносу в електрохімічних системах із капілярно-пористими мембранами і каталітично активними 3D-електродами в індивідуальних розчинах галогенідів літію, перхлоратної та ортофосфатної кислот та за присутності медіаторних систем на основі оксоаніонів. Встановлено оптимальні для визначення  $\text{SO}_2$  в повітрі каталітично активні складові робочого електрода – манган (IV) оксид для розчину перхлоратної кислоти та рутенію (IV) оксид за присутності іодату в якості медіатора окиснення  $\text{SO}_2$ . Встановлено механізми їх каталітичної дії. Створено селективні, з високою роздільною здатністю мініатюрні лабораторні зразки електрохімічного пристрою  $\text{SO}_2$  на основі нової технології формування каталітично активних 3D-електродів з використанням медіаторного каталізу. Проведено дослідно-промислове їх випробування з визначенням метрологічних характеристик (діапазон визначення  $\text{SO}_2$  від 10 до 10 000 ppm). Створено технічний опис розробленого пристрою, який може використовуватися в газоаналітичних системах для контролю вмісту шкідливих речовин у викидах ТЕС.

### **(рос.)**

Разработаны газодиффузионные каталитически активные 3D-электроды на основе вентильных металлов, имеющих двухуровневую пространственную структуру, включающую микропористое композитное электрокаталитическое покрытие, нанесенное на дисперсную основу, и пористую регулярную структуру самого электрода, которая может включать как электрокаталитически активный материал, так и смесь последнего с другими дисперсными материалами. Определены кинетические параметры окислительно-восстановительных реакций и массопереноса в электрохимических системах с капиллярно-пористыми мембранами и каталитически активными 3D-электродами в индивидуальных растворах галогенидов лития, ортофосфорной кислоты, в присутствии медiatorных систем на основе оксоанионов. Установлены оптимальные для значения  $\text{SO}_2$  в воздухе каталитически активные составляющие рабочего электрода - оксида марганца (IV) для раствора хлорной кислоты и оксида рутения (IV) в присутствии иодата в качестве медиатора окисления  $\text{SO}_2$ . Установлены механизмы их каталитического действия. Созданы селективные с высоким разрешением миниатюрные лабораторные

образцы электрохимического устройства SO<sub>2</sub> на основе новой технологии формирования каталитически активных 3D-электродов с использованием медиаторных катализаторов. Проведены опытно-промышленные испытания с определением метрологических характеристик (диапазон определения SO<sub>2</sub> от 10 до 10 000 ppm). Составлено техническое описание разработанного устройства, которое пригодно для использования в газоаналитических системах для контроля содержания вредных веществ в выбросах ТЭС.

(анг.)

Developed gas diffusion catalytically active 3D-electrodes based on valve metal having a two-level three-dimensional structure comprising a microporous composite electrocatalytic coating applied to a discontinuous basis, and a porous regular of the electrode structure, which may include both electrocatalytically active material, and a mixture of the latter with other disperse materials. The kinetic parameters of redox reactions and mass transfer in electrochemical systems with capillary-porous membranes and 3D-catalytically active electrodes in individual solutions of lithium halide, perchlorate, and phosphoric acid in the presence of neurotransmitter systems based oxoanions. The optimum values for SO<sub>2</sub> in air, the catalytically active components of the working electrode - manganese (IV) oxide for perchlorate acid and ruthenium (IV) oxide in the presence of iodate as oxidation mediator SO<sub>2</sub>. The mechanisms of their catalytic action. Selective created high resolution miniature laboratory samples SO<sub>2</sub> electrochemical device based on a new technology of forming 3D-catalytically active electrodes using catalysts mediator. Conducted experimental-industrial tests of the definition of the metrological characteristics (SO<sub>2</sub> determine the range of 10 to 10,000 ppm). The developed devices are suitable for use in gas analytical systems for the control of harmful substances in emissions from thermal power plants.

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

- Патент України № 82971. МПК G 01 N 27/00. Електрохімічна комірка для визначення вмісту сірководню в повітрі / Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Мірошніченко Ю.С., Косогін О.В., Лінючев О.Г. – Заявл. 06.02.2013, №u201301416; опубл. 27.08.2013; Бюл. №16;
- Заявка на патент № u201605409. Комірка електрохімічного джерела мікропоточку сірководню / Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Мірошніченко Ю.С., Косогін О.В. - Заявл. 19.05.2016.

#### **5. Порівняння зі світовими аналогами.**

Рівень роботи відповідає або перевищує світовий; розроблений пристрій є оригінальним і має переваги перед закордонними аналогами.

Проведено порівняльний аналіз метрологічних характеристик електрохімічного пристрою SO<sub>2</sub> КПП ім.Ігоря Сікорського та сенсорів фірми «Membrapor» (Швейцарія), якими комплектувався багатоканальний газоаналізатор НВП «Оріон» (три канали – пристроєм КПП ім.Ігоря Сікорського та три канали – сенсор «Membrapor»). Результатом вищенаведених випробувань став висновок про можливість проведення імпортозаміщення (повноцінна заміна на сенсори-пристрої вітчизняного виробництва з відмовою від закордонних аналогів).

#### **6. Економічна привабливість для просування на ринок (вартість реалізації проекту, терміни впровадження та окупності, показники).**

Застосування розроблених газодифузійних каталітично активних 3D-електродів без вмісту дорогоцінних металів дозволяє значно знизити собівартість та підвищити технічні характеристики (особливо, селективність) електрохімічних пристроїв для

визначення вмісту діоксиду сульфуру в газових середовищах в порівнянні із аналогами присутніми на світовому ринку. Вартість реалізації складає, приблизно, 100 тис. доларів США, термін впровадження – до 1 року, окупність – 4-5 року.

#### **7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, відомства, підприємства, організації).**

Створені електрохімічні пристрої для визначення вмісту діоксиду сульфуру в газових середовищах за основними технічними характеристиками, у першу чергу, за роздільною здатністю та селективністю, можуть бути застосовані у газоаналітичних системах для моніторингу SO<sub>2</sub> в повітряному і технологічних середовищах та будуть користі організаціям газоаналітичного профілю. Розроблені газодифузійні 3D-електроди на основі композиційних металооксидних каталізаторів для селективного електрохімічного окиснення діоксиду сульфуру можуть бути рекомендовані для використання в інших електрохімічних пристроях, зокрема, електролізерах для отримання водню в термохімічному циклі та системах очищення викидів теплогенеруючих установок. В останньому випадку вирішувалося б одночасно три важливі проблеми – утилізація SO<sub>2</sub>, отримання напівпродуктів для сірчаноокислотного виробництва і генерація електроенергії. Результати роботи можуть бути використані при обліку об'єму викидів стаціонарними джерелами діоксиуу сульфуру, галузях охорони праці, протикорозійної безпеки та захисту навколишнього середовища.

Потенційними споживачами, із якими встановлено госпдоговірні відносини, є ПрАТ “Украналіт” (Київ), НВП “Оріон” (Харків), ТОВ “АГАТ” (м. Харків).

#### **8. Стан готовності розробки (лабораторний або промисловий зразок, технічна документація, бізнес-план, готова до впровадження).**

Створено лабораторні зразки електрохімічних пристроїв «КПІ ім Ігоря Сікорського» для визначення вмісту діоксиду сульфуру у повітрі та технологічних середовищах, які пройшли лабораторні випробування на базі ПрАТ «Украналіт» (м. Київ). На основі цих випробувань складено технічний опис електрохімічного пристрою SO<sub>2</sub>, в якому описано призначення та область використання, технічні характеристики та умови експлуатації.

Були проведені дослідно-промислові випробування щодо адаптації пристрою SO<sub>2</sub> в газоаналітичну систему «ДОЗОР-С» (НВП «Оріон», м. Харків) для вимірювання концентрації діоксиду сульфуру в повітрі робочої зони теплогенеруючих підприємств, хімічних виробництв та установ комунального господарства. Проведені випробування показали сумісність розроблених пристроїв із електронною системою газоаналізатора та відповідність отриманих результатів до заявлених у паспорті характеристик.

Розробка готова до впровадження.

#### **9. Існуючі результати впровадження**

Розробка впроваджена: складена ліцензійна угода на використання ноу –хау « Алгоритм виготовлення електрохімічних пристроїв SO<sub>2</sub> в повітрі та технологічних газових середовищах».

#### **10. Форма участі інвестора (яка краща форма участі в реалізації проекту інвестора: частка в проекті %, частка від прибутку %, інше)**

Інвестором виступає само підприємство НВП «Оріон» м. Харків.

**11. Обсяг інвестицій (необхідна для результатів проекту сума інвестицій в доларах США)**

**12. Мета інвестицій (розширення бізнесу, створення нового підприємства, інше)**

Імпортозаміщення

**13. Назва підрозділу, телефон, E-mail.**

НТУУ «КПІ», хіміко-технологічний факультет, кафедра технології електрохімічних виробництв, + (044) 204-82-06, [o\\_lin@xtf.kpi.ua](mailto:o_lin@xtf.kpi.ua)

**14. Фото або декілька слайдів презентації з фото розробки в електронному вигляді (рекламного характеру)**



Електрохімічна комірка та пристрій для визначення  $\text{SO}_2$  в повітрі та технологічних середовищах

**15. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання: (монографії, підручники, посібники, наукові статті, дисертації, інші публікації).**

1. Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph/ V.Z. Barsukov, Yu.V. Borysenko, O.I. Buket, V.G. Khomenko; editor-in-chief V.Z. Barsukov. Kyiv.: KNUTD, 2016. – 284 p. (колективна монографія під егідою Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE)).

2. Buket O., Linyucheva O., Nahorniy O., Bludenko A., Linyuchev O. Extending the range of amperometric sensors // Chemistry and Chemical Technology. – 2015. – № 9(2). – P. 251–255;

3. Kushmyruk A. I., Kosohin O. V., Linyucheva O. V., Reveko V. A., Miroshnychenko Yu. S. Electrochemical Behavior of Porous Titanium Electrodes in Phosphoric Acid // Materials Science, 51(3), 429-435;

4. Кушмирук А. І., Лінючева О. В., Косогін О. В., Мірошніченко Ю. С., Кушмирук Т. С. Електрохімічна поведінка пористих титанових структур у фосфатній кислоті за наявності іонів купруму (II) // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2016. – №5 (52). – С.66-71.

5. Мірошніченко Ю.С. Електрохімічний газовий сенсор гальванічного типу для визначення сірководню у повітрі. Дис. канд. техн. наук. – Київ, 2015. – 154 с.

**16. Надати ключові слова до розробки**

діоксид сульфуру; каталітично-активний 3d-електрод; медіатор; електрохімічний пристрій