

Комплекс пристроїв моніторингу та діагностики газоаналітичних систем для визначення ціанистого водню.

Комплекс устройств мониторинга и диагностики газаналитических систем для определения цианистого водовода.

The complex of devices for monitoring and diagnostics of gas analytical systems for the determination of cyanide conduit.

1. Номер державної реєстрації - 0117U002275

2. Науковий керівник – к.т.н., доцент Букет О.І., Букет А.И., Buket O.I.

3. Суть розробки, основні результати

(укр.)

Визначено область потенціалів електрохімічної стабільності і корозійної стійкості титану та каталітично активних електродів на його основі в розчинах сульфатної та перхлоратної кислоти. Встановлено, що отримання ціанистого водню в процесі анодного окислення роданиду з виходом за струмом HCN близько 100 % можливе при використанні розчину 1 М KSCN.

Запропоновано конструкції електрохімічного генератора для приготування ціановоднево-повітряної суміші, в яких як робочий електрод використовували платину або титан, активований Pt або RuO₂. Визначено діапазон струмового навантаження на генераторах, в якому зберігається кулонометричний характер генерації ціанистого водню.

Досліджено кінетику електрохімічного відновлення AgCN та показано його придатність для використання як катодного матеріалу генератора HCN. Виготовлено дослідні зразки двоелектродних комірок компактного генератора ціанистого водню. Встановлено, що комірки генератора здатні генерувати HCN із виходом за струмом, близьким до 100%, при струмових навантаженнях 1...10 мА. За результатами проведених досліджень створено лабораторний зразок електрохімічного генератора ціанистого водню, що за діапазоном концентрації ціанистого водню та допустимою похибкою її відтворення відповідає вимогам до ПГС 2-го розряду.

Розроблено триелектродні амперметричні сенсори ціанистого водню для моніторингу повітряного середовища на основі газодифузійних високодисперсних каталітичних електродів із використанням розчинів сульфатної кислоти із добавкою іонів купруму (II) як електроліту та обладнаних хемосорбційним фільтром. Проведено лабораторні випробування розроблених електрохімічних сенсорів та визначено їх технічні характеристики. За діапазоном вимірюваних концентрацій, роздільній здатності, швидкодії, стабільності характеристик розроблені сенсори відповідають кращим зразкам сенсорів провідних газоаналітичних фірм, а за селективністю переважають їх.

(рос.)

Определена область потенциалов электрохимической стабильности и коррозионной устойчивости титана и каталитически активных электродов на его основе в растворах серной и хлорной кислот. Установлено, что получение цианистого водорода при анодном окислении роданида с выходом по току HCN близким к 100 % при использовании раствора 1 М KSCN.

Предложены конструкции электрохимического генератора для получения циановодородно-воздушной смеси, в которых как рабочий электрод использовали платину или титан, активированный Pt или RuO₂. Определён диапазон токовой нагрузки на генераторах, для которого сохраняется кулонометрический характер генерации цианистого водорода.

Исследована кинетика электрохимического восстановления AgCN и установлена возможность использования его в качестве катодного материала генератора HCN. Изготовлены опытные образцы двухэлектродных ячеек компактного генератора цианистого водорода. Установлено, что ячейки генератора способны генерировать HCN с выходом по току, близким к 100%, при токовых нагрузках 1...10 мА. По результатам проведённых исследований создан лабораторный образец электрохимического генератора цианистого водорода, который за

диапазоном концентрації ціаністого водорода і допустимою погрешністю її виробництва відповідає вимогам до ПГС 2-го розряду.

Розроблені трьохелектродні амперометричні сенсори ціаністого водорода для моніторингу повітряного середовища на основі газодифузійних високодисперсних каталітичних електродів з використанням розчинів сірчаної кислоти з додаванням іонів міді (II) в якості електроліта і обладнаних хемосорбційним фільтром. Проведені лабораторні випробування розроблених електрохімічних сенсорів і встановлені їх технічні характеристики. За діапазоном вимірюваних концентрацій, роздільної здатності, швидкодії, розроблені сенсори відповідають кращим зразкам сенсорів провідних газоаналітичних фірм, а за селективністю переважають їх.

(англ.)

The potential range of electrochemical stability of titanium and catalytically active electrodes based on it in solutions of sulfuric and perchloric acid is determined. It was established that the production of hydrogen cyanide in the process of anodic oxidation of thiocyanate with a current efficiency of HCN of about 100% is possible using a 1 M KSCN solution.

The design of an electrochemical generator for the preparation of hydrogen cyanide-air mixture was proposed, and platinum or titanium activated with Pt or RuO₂ was used as the working electrode. The range of the current load on the generators, in which the coulometric nature of the generation of hydrogen cyanide is preserved, is determined.

The kinetics of the electrochemical reduction of AgCN is investigated and its suitability for use as the cathode material of a HCN generator is shown. Prototypes of two-electrode cells of a compact HCN-generator were made. It has been established that the generator cells are capable to generate of HCN with a current efficiency close to 100%, at current loads of 1...10 mA. A laboratory sample of an electrochemical generator of hydrogen cyanide was created, which, according to the range of concentration of hydrogen cyanide and the permissible error of its reproduction, meets the requirements for reference vapor-gas mixtures.

A three-electrode amperometric hydrogen cyanide sensor has been developed for monitoring the air environment based on gas diffusion highly dispersed catalytic electrodes using sulfuric acid solutions with the addition of copper (II) ions as an electrolyte and equipped with a chemisorption filter. Laboratory tests of the developed electrochemical sensors have been carried out, their technical characteristics have been determined. Sensors developed by the range of measured concentrations, resolution, speed, and stability of the characteristics correspond to the best samples of the leading gas-analytical companies, and surpass them in selectivity.

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

–Патент України № 112934. МПК (2006): C25C 1/12 (2006.01), C25C 7/00. Спосіб електрохімічної екстракції компактної міді / Ущиповський Д.Ю., Лінючева О.В., Бик М.В., Донченко М.І., Цимбалюк А.С. – Заявл. 13.05.2016, № u201605210; опубл. 10.01.2017; Бюл. № 1/2017.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Рівень роботи відповідає або перевищує світовий.

Суттєвою перевагою розроблених комірок електрохімічних генератора та сенсора ціаністого водню над зарубіжними аналогами є нечутливість до орієнтації у просторі та технологічність виготовлення, що досягнуто завдяки використанню твердотільних електрохімічних систем з матричними електролітами та оригінальної технології шарового пресування функціональних елементів.

Розроблений генератор ціаністого водню відрізняється підвищеним ресурсом і виходом за струмом цільової реакції та меншою собівартістю.

Проведений порівняльний аналіз технічних характеристик електрохімічних сенсорів ціаністого водню КПІ імені Ігоря Сікорського та сенсорів фірм «Membrapor» (Швейцарія), Dräger (Німеччина), MSA (США) показав, що за діапазоном вимірюваних концентрацій, роздільної здатності, швидкодії, стабільності характеристик розроблені сенсори відповідають їм, а за селективністю переважають їх.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Комірки генератора ціаністого водню дозволяють відмовитися від вартісних газобалонних систем із атестованими повірочними газовими сумішами HCN при створенні обладнання для повірки та діагностики газоаналітичної апаратури.

Застосування розроблених хемосорбційних фільтрів дозволяє значно підвищити селективність електрохімічних сенсорів для визначення вмісту ціаністого водню в повітряному середовищі в порівнянні із аналогами присутніми на світовому ринку.

Створений електрохімічний комплекс у складі кулонометричного генератора і амперметричного сенсора ціановодню, які мають ідентичний типорозмір і вимоги до умов експлуатації, може бути використаним як єдиний модуль 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.

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).

Кулонометричний генератор і амперметричний сенсор ціаністого водню можуть постачатись фірмам і організаціям газоаналітичного профілю для розробки нового газоаналітичного обладнання, що дозволить їх використання на підприємствах різних галузей промисловості, в системах безпеки місць масового скупчення людей та обладнання для екстрених служб.

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

8. Стан готовності розробки

Відпрацьовано відповідні технології синтезу компонентів та виготовлення комірок генератора ціаністого водню, розроблено та виготовлено макетні зразки генератора HCN і розроблено рекомендації щодо ефективного застосування його. Створено лабораторну установку дозування сумішей повітря з ціаністим воднем для діагностики та калібрування газоаналізаторів ціаністого водню. Розроблений кулонометричний генератор ціановодню пройшов повний цикл випробувань на НВП «Оріон» (м. Харків) та заплановано його використання у системах моніторингу екологічної безпеки, які розроблюються для вітчизняного коксохімічного виробництва.

Створено лабораторні зразки електрохімічних сенсорів КПІ імені Ігоря Сікорського для визначення вмісту ціаністого водню у повітрі, які пройшли лабораторні випробування на базі ПрАТ «Украналіт» (м. Київ). На основі цих випробувань складено технічний опис електрохімічного сенсора ціаністого водню, в якому викладено призначення та область використання, технічні характеристики та умови експлуатації.

Розробка готова до впровадження.

9. Існуючі результати впровадження

Спільно із НВФ «Оріон» (м. Харків) проведено адаптацію генератора до системи повірки та діагностики газоаналітичного обладнання їх виробництва. На його основі було створено лабораторну установку дозування сумішей повітря з ціаністим воднем.

Результати роботи впроваджено та використовуються в навчальному процесі в лекційних курсах з дисциплін: «Прилади і методи досліджень електрохімічних процесів», «Екологічна безпека гальванотехніки», «Технологія нанесення гальванічних покриттів. 1. Захисні і декоративно-захисні гальванічні покриття». Видана монографія «Перехідні процеси та електрокінетичні явища в газодифузійних електродах сенсорних систем». За матеріалами роботи захищена кандидатська дисертація «Інтенсифікація процесу електроекстракції міді в

комплексній переробці оксидної руди з отриманням високоліквідних продуктів» та підготовлено основні розділи докторської дисертації на тему «Наукові засади протикорозійного захисту в сенсорних системах», виконана та захищена магістерська дисертація.

10. Назва підрозділу, телефон, E-mail.

КПІ ім. Ігоря Сікорського, хіміко-технологічний факультет, кафедра технології електрохімічних виробництв, + (044) 204 82 06, buket@xtf.kpi.ua

11. Фото розробки



Комплекс пристроїв (сенсор і генератор) моніторингу та діагностики газоаналітичних систем для визначення ціанистого водню

12. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1. Перехідні процеси та електрокінетичні явища в газодифузійних електродах сенсорних систем: / Лінючева О.В., Букет О.І., Кушмирук А.І., Косоїн О.В., Лінючев О.Г. – К.: Інтерсервіс, 2017. – 142с.
2. Kushmyruk A. I., Linyucheva O. V., Kosohin O. V., Miroshnychenko Yu. S., Kushmyruk T. S. Electrochemical Behavior of Porous Titanium Structures in Phosphoric Acid in the Presence of Ions of Copper (II) // Materials Science. –2017– V.52, №.5 – P. 675-679.
3. Kosohin O., Makohoniuk O., Kushmyruk A. Electrochemical Oxidation of Thiocyanate on Metal Oxide Electrodes / O. Kosohin, // Materials Today: Proceedings. MATPR6760. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.10.
4. Linyucheva O., Doronkina L., Havrilova O., Linyuchev O., Gomelya M. Environmental monitoring of gas emissions into the air with a sensory block // Materials Today: Proceedings. MATPR6759. DOI:10.1016/j.matpr.2018.10.096
5. Miroshnychenko Iu.S., Kosohin O.V., Linyuchev O.G. Electrochemical device for environmental safety monitoring // Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph / editor-in-chief V.Z. Barsukov. Kyiv:KNUTD, 2017. – 270 pages. – P. 144-151.
6. Mazanka V.M., Matveev O.M., Kosohin O.V. Anode material of coulometric gas generator // Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph / editor-in-chief V.Z. Barsukov. Kyiv:KNUTD, 2017. – 270 pages. – P. 152-156.

13. Надати ключові слова до розробки:Ціанистий водень; повірочна газова суміш; генератор повірочного газу; ціанідвмістний електрод; каталітично-активний електрод; електрохімічний сенсор.