УДК 691.175.743:544.622

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ Н⁺- ИЛИ ОН⁻-ПРОВОДЯЩИХ И ВОДОРОД-ИЛИ КИСЛОРОДПРОИЗВОДЯЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В РЕАКЦИОННЫХ АППАРАТАХ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. А. Ю. Цивадзе^{*a*}, А. Я. Фридман^{*a*}, В. Н. Титова^{*a*}, А. А. Явич^{*a*}, М. П. Шабанов^{*a*}, *

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: sha444@yandex.ru Поступила в редакцию 26.11.2020 г. После доработки 01.12.2020 г. Принята к публикации 14.01.2021 г.

Показана возможность химической инкапсуляции поверхностей технологического оборудования из ПВХ материалов в пористые H^+ - или OH^- -проводящие и водород- или кислородпроизводящие слои. Они состоят из активного угля с привитыми этаноламиновыми производными ПВХ и аквакомплексами H_2SO_4 , NaOH или КОH и являются мостиками между растворами электролитов в реакционных электрохимических матрицах. При катодной поляризации слой становится источником водорода, а при анодной поляризации – источником кислорода. Скорость их выделения в реакционные массы определяется величиной тока в матрице.

Ключевые слова: реакционная матрица, электрон-ионный проводник, поливинилхлорид, инкапсуляция, активный уголь, этаноламиновые производные

DOI: 10.31857/S0040357121030234

введение

Сорбирующие водород- и кислородпроизводящие электрохимические матрицы — это устройства с пористым электрон-ионным проводником между растворами кислот и гидроокисей, в котором при катодной или анодной поляризации образуются активные водород и кислород [1]. В качестве проводников используются пористые слои из активного угля, этаноламиновых производных поливинилхлорида (**ПВХ**) и аквакомплексов H_2SO_4 , NaOH, химически инкапсулирующие волокна целлюлозных, асбестовых или никелевых тканей [1, 2]. На их основе разработаны матрицы для производства активных Н₂ или О₂ для низкотемпературного обессеривания и деметаллизации нефти [3, 4], матрицы поглощения Cl₂, Br₂, J₂, NO, NO₂, CO, SO₂ с их превращением в Cl⁻, Br⁻, J⁻, NO₃⁻, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и транспортированием в соответствующие растворы [1, 5]. Включение соответствуюших проводников как слоев, инкапсулирующих поверхности конструкций химических аппаратов, может существенно расширить их технологические возможности. В этом плане перспективны ПВХ-материалы. В настоящее время они используются в химической промышленности для изготовления реакционных сосудов, электролизеров, сорбционных и ректификационных колон, миксе-

ров, скрубберов, градирен, вентиляционных систем и трубопроводов [6-8]. Ранее был разработан доступный метод химической инкапсуляции поверхности ПВХ-материалов пористыми слоями активного угля с привитыми этаноламиновыми производными ПВХ, перспективных как основа электрон-ионных проводников в матрицах [9]. Он основан на нанесении геля из микрочастиц активного угля с сорбированными макромолекулами ПВХ в смеси бензилового спирта и триэтаноламина, одновременной прививкой ПВХ к частицам в геле и химической пришивкой геля к поверхности конструкционного материала и последующим превращением геля в инкапсулирующий слой, содержащий аквакомплексы или гидроксиды. Слой таким образом используется как мостик между растворами соответствующих электролитов в реакционных электрохимических матрицах. Однако характеристики таких матриц до настоящего времени не установлены.

Цель настоящей работы — сформировать и измерить показатели водород- и кислородпроизводящих матриц с инкапсулирующим слоем из активного угля с привитыми этаноламиновыми производными ПВХ и аквакомплексами H₂SO₄, NaOH и KOH на поверхности ПВХ материала.



Рис. 1. Схема реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Реактивы и химические материалы. Активный уголь (марка БАУ), смола ПВХ (Германия), тетрагидрофуран, бензиловый спирт, триэтаноламин, моноэтаноламин, серная кислота, гидроокись натрия, гидроокись калия (квалификация "ч" и "хч"), детергент "Поликомплексоны" — композиция натриевых солей иминодиацетатных производных полимукосахаридов и триглицеридов жирных кислот из белковых гидролизатов белоксодержащих отходов [3] (Россия), резервуарный нефтешлам с содержанием серы 4.3%.

Оборудование. Источник постоянного тока YIHUA-605D.

Заготовки подложек для проводников. Пластины из ПВХ толщиной 1 мм белого цвета (Россия), нарезали на полоски (длина 16 см, ширина 1.5 см), сгибали в дуги с загнутыми концами (длина 4 см), отмывали в 2% растворе поликомплексонов, промывали водой и сушили.

Синтез проводников. Синтез проводников проводили по следующей методике [9]. В 5% растворе смолы ПВХ в тетрагидрофуране, бензиловом спирте и этаноламине путем измельчения диспергировали активный уголь в количествах, отвечающих массовым отношениям уголь : ПВХ = = 1 : 1 (I), 2 : 1, (II) и 3 : 1 (III), Суспензию наносили на внешнюю сторону заготовки, выдерживали на воздухе до испарения тетрагидрофурана и формирования на поверхности покрытия из геля микрочастиц активного угля с сорбированным ПВХ, сольватированным бензиловым спиртом и триэтаноламином и прогревали в течение 1.5 ч при температуре 105–110°С, выдерживали в 95% растворе моноэтаноламина при 105-110°С, отмывали горячей водой от бензилового спирта и оставшегося моноэтаноламина, сушили, выдерживали в растворах H₂SO₄, NaOH или KOH (3 моль/л). Характеристики проводников приведены в табл. 1.

Описание установки. Экспериментальный лабораторный реактор был сформирован следующим образом. В качестве реакционной емкости использовали прямоугольную кювету из ПВХ (ширина 4 см, длинна 10 см, высота 5.5 см). На торце в одном из 2 см бортиков было приспособлено устройство для подведения тока к проводнику. К кювете с противоположных сторон (2 см) стыковали два стаканчика с 3 моль/л растворами H_2SO_4 , NaOH или KOH. В кювету помещали проводник таким образом, чтобы его концы были в растворах. В стаканчик у бортика без контакта помещали угольный углерод. В комплекте реактора использовали источник постоянного тока (YIHUA-605D). Подключение проводили по следующей схеме электрохимической цепи (рис. 1).

При включении источника тока в катодно поляризованных проводниках с сорбированной серной кислотой ($I(H_2SO_4)$, $II(H_2SO_4)$ и $III(H_2SO_4)$) в порах угля проводника происходит реакция $H_2SO_4 + 2e =$ = H₂ + SO₄²⁻, в растворе анолита (**A**) на электроде - реакция 2H₂O - 4e = O₂ + 4H⁺. В проводнике ионы SO_4^{2-} переходят из угля в полимер, а H_2SO_4 из полимера в уголь. Ионы Н⁺ переходят из раствора А в проводник и участвуют в регенерации аквакомплексов, а молекулы воды через проводник переходят из раствора католита (К) в раствор. В анодно поляризованном проводнике происходит разложение воды $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$, а в растворе $K - H_2SO_4 + 2e = H_2 + SO_4^{2-}$. Ионы H^+ переносятся из проводника в раствор, а молекулы воды – из раствора А в проводник. В случае I(NaOH), II(NaOH) и III(NaOH) или I(KOH) II(KOH) и III(КОН) при катодной поляризации в порах угля проводника проходит реакция $2H_2O + 2e = H_2 + H_2$ $+ 2OH^{-}$, в растворе А – реакция $4H_2O - 4e + 4OH^{-} =$ $= O_2 + 4H_2O$. Ионы OH⁻ переходят в раствор A, а молекулы воды переносятся из раствора К в проводник. При анодной поляризации в угле происходит реакция $4H_2O - 4e + 4OH^- = O_2 + 4H_2O$, в растворе К – реакция $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$. Ионы ОН- переходят из раствора К в проводник, а молекулы воды – из раствора А в проводник.

В табл. 2–4 приведены значения тока в цепи *J* при задаваемом напряжении *U*.

Видно, что величина *J* в матрицах при одном и том же *U* увеличивается в рядах $I(H_2SO_4) <$ $< II(H_2SO_4) < III(H_2SO_4), I(NaOH) < II(NaOH) <$ <math>< III(NaOH), I(KOH) < II(KOH) < III(KOH). Дляодного и того же проводника*J*при катодной поляризации больше, чем при анодной. Величинатока в матрицах с проводником соответствуетскорости движения ионов в проводнике и растворе A или K. Используя данные таблиц были рассчитаны показатели водород- и кислородпроизводящей способности матриц: перенапряжение

электродных реакций $U_{\rm B}^0$ или $U_{\rm K}^0$ в проводнике, константы скорости $k_{\rm 1B}$ или $k_{\rm 1\kappa}$ образования ${\rm H_2}$

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ Н⁺- ИЛИ ОН⁻-ПРОВОДЯЩИХ

-	-			
Проводник	ω _C , %	ω _y , %	c_{\Im} , ммоль/г	<i>Е</i> , мВ
I(H ₂ SO ₄)	63.6	51.5	5.76	-563
II(H ₂ SO ₄)	68.4	68.6	3.90	-573
III(H ₂ SO ₄)	73.1	76.8	4.55	-574
I(NaOH)	63.6	51.5	2.27	-91
II(NaOH)	68.4	68.6	2.06	-115
III(NaOH)	73.1	76.8	3.20	-99
I(KOH)	63.6	51.5	1.46	-145
II(KOH)	68.4	68.6	1.37	-177
III(KOH)	73.1	76.8	2.46	-156

Таблица 1. Состав проводников и их потенциалы в растворах электролитов (3 моль/л)

Таблица 2. Ток в $I(H_2SO_4)$, $II(H_2SO_4)$, $III(H_2SO_4)$ на ПВХ при заданном напряжении

	<i>J</i> , мА							
<i>U</i> , B	Ka	годная поляризаг	ция	Анодная поляризация				
	I(H ₂ SO ₄)	II(H ₂ SO ₄)	III(H_2SO_4)	I(H ₂ SO ₄)	$II(H_2SO_4)$	$III(H_2SO_4)$		
5	1.4	2.1	_	1.4	2.0	_		
10	3.0	4.7	5.2	3.0	4.6	6		
15	4.7	7.3	8.5	4.5	6.8	10		
20	6.35	10.0	11.5	5.8	8.9	13.8		
25	8.05	12.8	14.5	7.3	10.7	17.5		
30	9.8	15.5	17.9	8.85	12.8	21.2		
35	11.5	18.0	20.8	10.5	14.7	24.2		
40	13.2	20.3	23.9	12.0	16.5	28		
45	14.9	2.5	26.3	13.3	18.3	31.2		
50	16.3	24.5	29	14.7	20.0	34		
55	17.8	26.3	31.5	16.0	21.5	37.2		
60	19.0	28.0	—	17.2	23.0	—		

или О₂ константы ускорения k_{2B} или k_{2K} этих процессов вследствие изменения проводимости проводника в поле движущихся ионов. Расчеты проводили согласно [1] с помощью уравнений J/(2F) = $= k_{1B}(U - U_B^0) + k_{2B}(U - U_B^0)^2$ и $J/(4F) = k_{1K}(U - U_K^0) +$ $+ k_{2K}(U - U_K^0)^2$, где I – сила тока, F – число Фарадея, U – напряжение, U_B^0 и U_K^0 – перенапряжение электродных реакций при выделении водорода и кислорода, k_{1B} и k_{1K} – константы скорости образования водорода и кислорода, k_{2B} и k_{2K} – константы ускорения образования кислорода или водорода вследствие изменения проводимости. Данные расчетов приведены в табл. 5.

Видно, что показатели матриц зависят от состава проводника и от его поляризации. Во всех случаях величина перенапряжения реакций уменьшается, а константы скорости k_{1B} и k_{1K} возрастают с увеличением массовой доли угля в слое, а при одних и тех же значениях ω_y в проводниках с NaOH и КOH они меньше, чем в случае с H₂SO₄. С увеличением *U* процесс образования водорода и кислорода в I(H₂SO₄), II(H₂SO₄) и III(H₂SO₄) замедляется, а в I(NaOH), II(NaOH) и III(NaOH), как и в I(KOH), II(KOH) и III(KOH) – возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что величина силы тока в матрицах при одном и том же напряжении увеличивается при увеличении содержания угля в материалах. Для одного и того же проводника сила тока при катодной поляризации больше, чем при анодной. Величина тока в матрицах с проводником соответствует скорости движения ионов в проводнике и растворе анолита или католита.

ЦИВАДЗЕ и др.

	<i>J</i> , мА							
<i>U</i> , B	K	атодная поляриз	ация	Анодная поляризация				
	I(NaOH)	II(NaOH)	III(NaOH)	I(NaOH)	II(NaOH)	III(NaOH)		
2	0.37	0.6	1.0	0.34	0.4	0.5		
4	0.72	1.15	1.1	0.65	0.92	0.9		
6	1.09	1.65	2.1	0.97	1.47	1.83		
8	1.43	2.2	3.05	1.29	2	2.75		
10	1.8	2.75	4.1	1.6	2.5	3.7		
12	2.1	3.35	5.0	1.97	3.1	4.5		
15	2.6	4.3	6.3	2.5	4.0	5.7		
20	3.4	5.8	8.5	3.2	5.2	7.7		
25	4.2	7.4	10.7	4.0	6.4	9.7		
30	4.9	9.1	12.9	4.6	7.7	11.8		
40	6.4	12.3	17.5	6	10.05	15.9		
50	7.8	15.2	22	7.3	12.5	19.5		
60	9.05	17.6	26	8.6	14.5	23		

Таблица 3. Ток в I(NaOH), II(NaOH) и III(NaOH) при заданном напряжении

Таблица 4. Ток в I(КОН), II(КОН), III(КОН) при заданном напряжении

	<i>J</i> , мА							
<i>U</i> , B	Ka	тодная поляризаі	ция	Анодная поляризация				
	I(KOH)	II(KOH)	III(KOH)	I(KOH)	II(KOH)	III(KOH)		
2	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5		
4	0.75	0.95	1.3	0.6	0.6	1.2		
6	1.15	1.6	2.1	0.95	0.95	1.8		
8	1.55	2.25	2.8	1.3	1.3	2.5		
10	1.95	2.8	3.7	1.65	1.65	3.25		
12	2.3	3.5	4.4	2.0	2.0	4.0		
15	2.85	4.35	5.6	2.6	2.6	5.0		
20	3.8	5.9	7.5	3.3	3.3	6.65		
25	4.7	7.4	9.5	4.1	4.1	8.5		
30	5.45	9.0	11.4	4.7	4.7	10.3		
40	7.1	12.0	15	6.2	6.2	13.9		
50	8.7	15.0	18.5	7.5	7.5	17.0		
60	9.9	17.3	22	8.7	8.7	20.0		

С помощью уравнений $J/(2F) = k_{1B}(U - U_B^0) + k_{2B}(U - U_B^0)^2$ и $J/(4F) = k_{1\kappa}(U - U_{\kappa}^0) + k_{2\kappa}(U - U_{\kappa}^0)^2$ были рассчитаны показатели водород- и кислородпроизводящей способности матриц: перенапряжение электродных реакций U_B^0 или U_{κ}^0 в проводнике, константы скорости k_{1B} или k_{1B} , скоро-

сти образования H_2 или O_2 , константы ускорения k_{2B} или k_{2K} этих процессов вследствие изменения проводимости проводника в поле движущихся ионов. Показано, что данные показатели зависят от состава проводника и от его поляризации. Во всех случаях величина перенапряжения реакций уменьшается, а константы скорости k_{1B} и k_{1K} воз-

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ Н⁺- ИЛИ ОН⁻-ПРОВОДЯЩИХ

Проводник	Производство водорода			Производство кислорода		
	U ⁰ _в , В	k _{1в} × 10 ⁹ , моль∕(В с)	$k_{2_{\rm B}} imes 10^{11},$ моль/(В с ²)	U_{κ}^{0} , B	k _{1к} × 10 ⁹ , моль∕(В с)	$k_{2\kappa} imes 10^{11},$ моль/(В с ²)
I(H ₂ SO ₄)	2.20	1.65	-5.01	1.56	0.85	-12.2
$II(H_2SO_4)$	1.56	2.72	-2.62	0.96	1.31	-15.4
III(H ₂ SO ₄)	1.57	3.21	-0.60	0.6	2.02	-7.25
I(NaOH)	0.26	0.93	10.8	0.88	0.41	1.4
II(NaOH)	0.24	1.36	21.5	0.47	0.67	5.8
III(NaOH)	0.05	2.59	22.3	0.14	1.16	17.6
I(KOH)	0.84	1.03	12.5	0.86	0.1	6.0
II(KOH)	0.64	1.61	9.0	0.84	0.16	9.1
III(KOH	0.25	2.02	10.1	0.57	0.29	5.08

Таблица 5. Показатели водород- и кислородпроизводящей способности матриц

растают с увеличением массовой доли угля в слое, причем в проводниках с NaOH и KOH они меньше, чем для H_2SO_4 . С увеличением U процесс образования водорода и кислорода в материалах с сорбированной серной кислотой замедляется, а в материалах с щелочами — возрастает.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24137.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- с мольное содержание в слое, ммоль/г
- Е потенциал, мВ
- *F* число Фарадея, 96500 Кл/моль
- *J* сила тока в цепи, мА
- *k*₁ константа скорости образования кислорода или водорода, моль/(В с)
- k₂ константа ускорения образования кислорода или водорода вследствие изменения проводимости, моль/(B c²)
- *U* напряжение в цепи, В
- *U*⁰ перенапряжение электродных реакций, В
- ω массовая доля

ИНДЕКСЫ

- в водород
- к кислород
- С слой

уголь

У

Э

электролит

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tsivadze A. Yu., Fridman A. Ya., Voloshchuk A.M., Morozova E.M., Sokolova N.P., Bardyshev I.I., Gorbunov A.M., Novikov A.K., Petukhova G.A., Polyakova I.Ya., Titova V.I., Yavich A.A. Electrochemically reactive matrices based on electron-ion conducting and adsorption-active tissues // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 1. P. 39. [Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Волощук А.М., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Новиков А.К., Петухова Г.А., Полякова И.Я., Титова В.Н., Явич А.А. Реакционные электрохимические матрицы на основе электропроводных ионопроводящих адсорбционно-активных тканей // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 1. С. 46.]
- Tsivadze A. Yu., Fridman A. Ya., Averin A.A., Shabanov M.P., Morozova E.M., Petukhova G.A., Novikov A.K., Bardyshev I.I., Polyakova I. Ya., Gorbunov A.M., Titova V.N., Yavich A.A. Formation and Properties of Electron- and Ion-Conducting Layers of N-Substituted PVC Derivatives Grafted onto Active Carbon // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. № 6. Р. 1071. [Цивадзе А.Ю., Аверин А.А., Фридман, Шабанов М.П., Морозова Е.М., Петухова Г.А., Новиков А.К., Бардышев И.И., Полякова И.Я., Горбунов А.М., Титова В.Н., Явич А.А. Формирование и свойства привитых к активному углероду электрон- и ионпроводящих слоев п-замещенных производных ПВХ // Физикохим. поверхн. защ. матер. 2019. Т. 55. № 6. С. 610.]
- 3. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Максимов А.Л., Новиков А.К., Полякова И.Я., Горбунов А.М., Петрухина Н.Н., Шабанов М.П., Титова В.Н., Явич А.А. Композиция поликомплексонов – реагент нового поколения для переработки тяжелой высоковязкой нефти // Universum: хим. биол. 2019. Т. 65. № 11.

- Цивадзе А.Ю., Максимов А.Л., Фридман А.Я., Туманян Б.П., Новиков А.К., Горбунов А.М., Шабанов М.П., Кучинская Т.С., Бурыхина Е.С. Переработка резервуарного нефтешлама методом гидротермического диспергирования с помощью поликомплексонов и солей аминокислот // Хим. технол. топл. масел. 2020. № 2. С. 48.
- Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., Morozova E.M., Sokolova N.P., Voloshchuk A.M., Bardyshev I.I., Gorbunov A.M., Novikov A.K., Polyakova I.Ya., Titova V.N., Yavich A.A. Porous Proton- and Chloride-Ion Conducting Layers Based on Ethanolamine Derivatives of PVC on the Surfaces of Fabrics // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 2. Р. 368. [Цивадзе, А.Ю., Фридман, А.Я., Морозова, Е.М., Соколова, Н.П., Волощук, А.М., Бардышев, И.И., Горбунов, А.М., Новиков, А.К., Полякова, И.Я., Титова, В.Н., Явич, А.А. Пористые протон-и хлорид-ионпроводящие слои на основе

этаноламинных производных ПВХ на тканях // Журн. физ. хим. 2018. Т. 92. № 2. С. 330.]

- Petterson R. Polyvinyl Chloride Use in Cooling Towers // Proc. Conference "Cooling Technology". Houston, 2016.
- Jemii H., Amir B., Boubakri A., Hammiche D., Elleuch K., Guermazi N. On the mechanical behaviour of industrial PVC pipes under pressure loading: experimental and numerical studies // J. Polym. Res. 2020. V. 27.
- Jain A. Polyvinyl Chloride Market Share, Forecast Report to 2026. Pune: Value Market Research, 2020.
- 9. Shabanov M.P., Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., Morozova E.M., Gorbunov A.M., Averin A.A. Layers of active carbon with grafted sodium and potassium glycinate derivatives on the surface of PVC film // Carbon: Sci. Technol. 2018. V. 10. № 3. P. 1.