

УДК 621.355.8

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (II) НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.В. Волынский, А.В. Лопашев, И.А. Казаринов*, И.В. Колесников

ОАО «Завод АИТ», Саратов, Россия

* Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 04.12.04 г.

В настоящей работе исследованы физико-химические и электрохимические свойства $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного при различных условиях осаждения с использованием нового технического средства. Для изучения обнаруженных закономерностей был привлечен комплекс химических и физико-химических анализов (ИК-спектроскопия, дериватография, рентгенофазовый анализ, седиментационный анализ). На основании достигнутых результатов удалось повысить экономическую и экологическую эффективность производственного процесса получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и стабилизировать высокие электрохимические характеристики никель-кадмиевых аккумуляторов.

This study is concerned with physical-chemical and electrochemical properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ extracted in different conditions of precipitation with the help of a new technical device. Discovered regularities have been studied with a number of chemical and physical-chemical analyses (infrared spectroscopy, derivatography, X-ray phase analysis and sedimentation analysis). Achieved results helped make production process of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ extraction more economically and ecologically effective and stabilise high electrochemical characteristics of nickel-cadmium storage batteries.

ВВЕДЕНИЕ

В условиях острой конкуренции за рынки сбыта продукции возрастает роль систем управления ресурсами предприятия, позволяющих поддерживать в едином информационном пространстве все процессы управления и планирования. Современный уровень автоматизации технологических процессов, кроме управления в реальном времени, предусматривает включение информационного потока, отражающего состояние технологического процесса и технологического оборудования, в систему управления предприятием. Основной целью таких систем является максимальная эффективность производственных процессов при минимуме затрат. Ведущими мировыми производителями специализированного технологического оборудования, такими как «Omron» (Япония), «Siemens» (Германия), «Advantech» (Тайвань) и др. в настоящее время предлагаются комплексные решения по реализации механизма получения достоверных данных и проведения их системного анализа. Унифицированное, блочно-модульное комплектование систем управления значительно расширяет области их применения и способствует стремительному росту использования этого оборудования на нефтеперерабатывающих, металлургических и химических предприятиях.

В работах [1–5] была предпринята попытка создания автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУТП) получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$, который является основным компонентом анодной массы никель-кадмиевого аккумулятора (НКА), с организацией выхода в информационную систему предприятия. Автоматизация процесса оса-

ждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ открыла новые возможности для изучения физико-химических и электрохимических свойств этого соединения. Наличие контроля и регулирования основных технологических параметров при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ позволяет проводить направленный химический синтез $\text{Ni}(\text{OH})_2$ различной дисперсности и структурных модификаций. Составление управляющей программой графического файла-отчета о ходе каждого процесса осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ обеспечивает пользователя материалами для проведения системного анализа и введения в технологический регламент необходимых корректировок.

В настоящей работе исследованы физико-химические и электрохимические свойства $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного при различных условиях осаждения с использованием нового технического средства. Данное направление для исследований выбрано с целью снижения материальных и энергетических затрат при производстве $\text{Ni}(\text{OH})_2$, обладающего высокой электрохимической активностью.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования физико-химических и электрохимических свойств $\text{Ni}(\text{OH})_2$ проводились по заранее разработанной методике, некоторые этапы которой подвергались корректировкам в ходе проведения пуско-наладочных работ АСУТП получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Окончательный вариант этой методики можно изложить в виде блок-схемы (рис.1). Первоначально приготавливали растворы необходимых концентраций. По результатам химического анализа растворов рассчитывали массовый расход раствора натриевой щелочи, при этом массовый расход рас-



Рис. 1. Блок-схема методики исследований физико-химических и электрохимических свойств Ni(OH)_2 в зависимости от условий осаждения

твора сернокислого никеля принимался как постоянная величина, равная 0.5 кг/мин. Проверку результатов химического анализа и произведенных расчетов проводили «опытным» осаждением Ni(OH)_2 в лабораторных условиях с использованием мерной химической посуды и последующим титрованием фильтрата полученной суспензии на предмет избытка NaOH. Для определения NaOH применяли последовательное титрование соляной кислотой с двумя индикаторами – фенолфталеином и метилоранжем.

По результатам титрования устанавливали массовый расход раствора щелочи для проведения осаждения Ni(OH)_2 на автоматизированной установке. Расчетные значения массового расхода компонентов заносили в соответствующие диалоговые окна человеко-машинного интерфейса (HMI) установки (рис.2).

Температура растворов перед подачей в реактор составляла 40–50°C. Из герметичных резервуаров растворы вытесняли в реактор путем подачи в резервуары сжатого воздуха. В режиме «слежение» автоматизированная система фиксирует результаты измерений основных технологических параметров и отображает динамику их изменения в виде графиков. Замеры избытка NaOH проводили как в процессе осаждения с определенной периодичностью (путем отбора проб суспензии Ni(OH)_2 , вытекающей из реактора), так и по окончании осаждения после усреднения всей полученной суспензии Ni(OH)_2 в баке-сборнике.

В дальнейшем Ni(OH)_2 отфильтровывали, высушивали при температуре 90–120°C, отмывали от ионов SO_4^{2-} , высушивали повторно, измельчали, смешивали с компонентами анодной массы и проводили испытания в ламелях и аккумуляторах для определения электрических характеристик в соответствии с методиками, изложенными в табл. 1, 2.

Для более детального исследования полученных результатов и обнаруженных закономерностей был также привлечен комплекс химических и физико-химических анализов (ИК-спектроскопия, дериватография, рентгенофазовый анализ, седиментаци-

онный анализ). Количество и форма существования воды в структуре Ni(OH)_2 определялись с помощью дериватографического анализа (дериватограф системы «F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey»). При записи температурной кривой измерялась температура исследуемого образца. Нагрев осуществлялся линейно, со скоростью 10°C в минуту. Эталон служил свежeproкаленный оксид алюминия. Дополнительную информацию о связи гидроксильной и межслоевой воды с элементами кристаллической решетки давал метод ИК-спектроскопии. Спектры поглощения исследуемых образцов регистрировались на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 с использованием призм LiF, NaCl, KBr в интервале волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Градуировка прибора проверялась по полистиролу, скорость регистрации 120 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$. В качестве иммерсионной среды использовали вазелиновое масло. Спектрограммы приведены в шкале пропускания. Рентгенограммы препаратов снимались на K_α -излучении железа и меди в рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведение анализа результатов осаждения Ni(OH)_2 щелочью NaOH из раствора NiSO_4 не выявило однозначной взаимосвязи между избытком щелочи суспензии Ni(OH)_2 и емкостью активных масс (рис.3). Несмотря на имеющийся довольно большой разброс концентрации NaOH в общей пробе суспензии Ni(OH)_2 , зависимости от этого параметра в указанном диапазоне избытка щелочи отмечено не было. Однако аппроксимация данных (пунктирная линия на рис.3) выявила некоторую отрицательную динамику, которая позволяет сделать предположение, что увеличение избытка NaOH негативно сказывается на электрохимической активности анодных масс.

Также было установлено влияние концентрации NaOH в общей пробе суспензии Ni(OH)_2 на содержание SO_4^{2-} в Ni(OH)_2 после операций его отмыв-



Рис. 2. NMI установки для осаждения Ni(OH)₂

Таблица 1

Режимы электрических испытаний образцов анодных масс в ламелях

Технологические параметры					Режимы испытаний					
Контрольная масса брикета, г	Давление прессования по манометру, МПа (кг/см ²)			Количество ламелей, шт.	Заряд		Разряд		Количество циклов, шт.	Емкость (не менее), А·ч
	Брикета	При гофрировании	При зажиме ребер		Ток, мА	Время, ч	Ток, мА	Потенциал, В		
7.5	7.84 (80)	5.88 (60)	5.88 (60)	2	200.0	12.0	140.0	1.58	3	1.25

Таблица 2

Режимы электрических испытаний аккумуляторов KL250P

Условия испытаний	1-й тренировочный цикл					2-й тренировочный цикл				Контрольный цикл					Ем- кость (не менее), А·ч	Примечание
	Заряд		Разряд			Заряд		Разряд		Заряд		Разряд				
	Ток, А	Время, ч	Ток, А	Время, ч	Напря- жение, В	Ток, А	Время, ч	Ток, А	Напря- жение, В	Ток, А	Время, ч	Ток, А	Время, ч	Напря- жение, В		
Определение номиналь- ной емкости $I_{25} = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$	50.0	10.0	50.0	4.0	1.0	50.0	10.0	50.0	1.0	50.0	8.0	50.0	5.0	1.0	250.0	-
Определение емкости при заряде при постоян- ном напряжении 1.5 В, $t_{25} = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70.0	6.5	50.0	5.0	1.0	250.0	-
Определение емкости при заряде при постоян- ном напряжении 1.5 В, $t_{33} = (40 \pm 2)^\circ\text{C}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70.0	4.0	120.0	1.0	1.1	120.0	-
Определение емкости при заряде при постоян- ном напряжении 1.6 В, $t_{33} = -(20 \pm 2)^\circ\text{C}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70.0	6.0	50	2.5	1.0	125.0	-
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении 1.6 В, $t_{33} = -(40 \pm 2)^\circ\text{C}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	6.0	50	1.5	1.0	75.0	Испытания начинают при достижении $t_{33} = -(30 \pm 2)^\circ\text{C}$

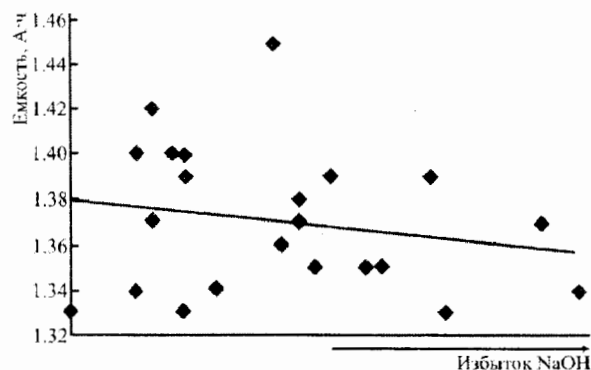


Рис.3. Зависимость емкости анодной массы от избытка NaOH при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$

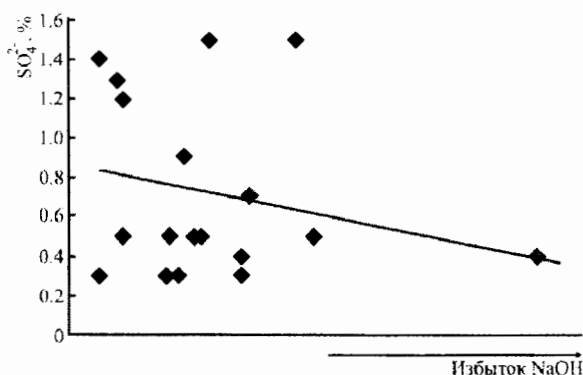


Рис.4. Зависимость содержания SO_4^{2-} в $\text{Ni}(\text{OH})_2$ после отмывки от избытка NaOH при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$

ки и повторной сушки (рис. 4). Рассмотренные результаты свидетельствуют о том, что снижение концентрации NaOH в суспензии $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ухудшает эффективность последующей отмывки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от SO_4^{2-} .

Согласно [6, 7], в кислой и нейтральной средах происходит образование основных солей состава $\text{NiSO}_4 \cdot 9\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{Ni}(\text{OH})_2$, из которых первая с трудом разлагается щелочью в процессе образования, но с течением времени гидролизуется водой, а вторая при гидролизе образует промежуточные продукты с пятью и шестью молекулами гидроксида на одну молекулу сульфата [7]. Присутствие основных солей затрудняет фильтрацию и увеличивает потери при отмывке $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Попадая в положительную массу, основная соль вследствие своей низкой электрохимической активности снижает коэффициент использования никеля анодной массы и вызывает чрезмерное ее разбухание в пластинах при эксплуатации аккумулятора [8].

У хлоридов, нитратов и сульфатов никеля склонность к образованию основных солей неодинакова. Анионы сульфата обладают наибольшей адсорбционной способностью по отношению к осадку [9]. С этой точки зрения, для получения чистого $\text{Ni}(\text{OH})_2$ лучше использовать нитрат или хлорид никеля, что могло бы облегчить процесс отмывки осадка. Однако природа аниона исходной соли никеля оказывает влияние на свойства $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Так, например, согласно [9], кажущийся удельный объем осадков, полученных из хлоридов и сульфатов, одинаков, но он больше в случае осаждения из нитратов. Природа аниона исходной соли практически не изменяет величину набухания активной массы. Самый низкий коэффициент использования никеля имеют анодные массы, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ которых получен из хлорида никеля. Когда в качестве исходной соли берется нитрат, активная масса разрабатывается очень быстро, но уже к сотому циклу коэффициент использования никеля становится таким же, как у массы, на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ полученной из сульфата. Осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из нитрата никеля позволяет

изготавливать анодные массы с высоким коэффициентом использования никеля, но целый ряд технологических операций (осаждение, фильтрация, сушка и отмывка $\text{Ni}(\text{OH})_2$) сопровождается выделением в воздух рабочей зоны аммиака. Это отрицательно сказывается на обстановке внутри производственных помещений и требует разработки специального оборудования. Не обладая вышеуказанными недостатками, технология получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из сульфата никеля является наиболее приемлемой [9, 10].

Для выяснения влияния условий осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на его физико-химические свойства были выбраны три интервала избытка щелочи, условно названные как «слабощелочной» (вариант I), «щелочной» (вариант II) и «сильнощелочной» (вариант III). В каждом из интервалов проводили по три осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$, согласно разработанной методике, изложенной ранее (см. рис. 1). В табл.3 сведены результаты по отмывке $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от сульфата натрия и параметры оценки электрохимической активности приготовленных анодных масс в зависимости от избытка NaOH при осаждении образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Данные анализов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и смешанных анодных масс (табл. 4, 5) свидетельствуют об их соответствии требованиям технологической документации.

Рассмотрение представленных материалов позволяет сделать вывод о том, что существующий рабочий диапазон избытка NaOH «слабощелочной» при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не является оптимальным. Скорее всего, осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при низком избытке NaOH приводит к образованию мелкодисперсного продукта с вероятным присутствием основных солей никеля. Все это существенно затрудняет отмывку $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от SO_4^{2-} , о чем свидетельствует количество израсходованного конденсата (см. табл.3). На 1 кг $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного с избытком NaOH по варианту I, было израсходовано 146 л конденсата, что на 41% превышает аналогичный показатель $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с избытком NaOH по варианту II (86 л на 1 кг $\text{Ni}(\text{OH})_2$). Дальнейшее увеличение избытка щелочи (вариант III) привело к образованию

Таблица 3

Технологические параметры процесса осаждения, отмывки и электрических испытаний Ni(OH)₂

Вариант	№	1-я отмывка		2-я отмывка		3-я отмывка		Общий <i>V</i> _{конд.} л/кг	Емкость ламелей, А·ч	
		<i>V</i> _{конд.} л/кг	SO ₄ ²⁻ , %	<i>V</i> _{конд.} л/кг	SO ₄ ²⁻ , %	<i>V</i> _{конд.} л/кг	SO ₄ ²⁻ , %		3-й цикл	10-й цикл
I вариант, «слабо- щелочной»	1	99	3.5	45	1.1	30	0.3	174	1.25	1.43
	2	86	1.8	43	0.4	-	-	129	1.28	1.44
	3	86	1.5	50	0.5	-	-	136	1.29	1.46
								ср. – 146	ср. – 1.27	ср. – 1.44
II вариант, «щелочной»	4	86	0.8	-	-	-	-	86	1.27	1.43
	5	86	0.7	-	-	-	-	86	1.27	1.43
	6	86	0.4	-	-	-	-	86	1.37	1.43
								ср. – 86	ср. – 1.30	ср. – 1.43
III вариант, «сильно- щелочной»	7	99	2.8	50	0.3	-	-	149	1.25	1.43
	8	86	1.1	29	0.3	-	-	115	1.28	1.44
	9	86	1.3	30	0.2	-	-	116	1.37	1.44
								ср. – 127	ср. – 1.30	ср. – 1.44
Требования ТД		86 л	≤ 1	-	-	-	-	-	≥ 1.25	-

Таблица 4

Данные химического анализа Ni(OH)₂

Вариант	№	Содержание, %					
		Ni, %	SO ₄ ²⁻ / Ni, %	Влага, %	Fe / Ni, %	Mg / Ni, %	Cu / Ni, %
I вариант, «слабо- щелочной»	1	58.6	0.3	2.3	0.02	0.10	0.003
	2	60.7	0.4	0.5	0.03	0.11	0.003
	3	60.2	0.5	0.6	0.03	0.11	0.002
II вариант, «щелочной»	4	58.7	0.8	3.1	0.02	0.10	0.003
	5	60.4	0.7	1.0	0.02	0.11	0.003
	6	58.7	0.4	3.1	0.03	0.09	0.003
III вариант, «сильно- щелочной»	7	59.3	0.3	2.9	0.03	0.10	0.003
	8	59.3	0.3	3.1	0.03	0.10	0.003
	9	60.5	0.2	2.1	0.02	0.10	0.003
Требования ТД		≥ 58.5	≤ 1.0	0.5÷5.4	≤ 0.12	≤ 0.15	≤ 0.015

Таблица 5

Данные химического анализа анодных масс

Вариант	№	Содержание, %									
		Ni+Co	Mg/Ni+Co	Co/Ni+Co	C	C/Ni+Co	Ba/Ni+Co	Влага	Fe/Ni+Co	Ситовой	
										+1.2	-0.063
I вариант, «слабо- щелочной»	1	41.5	0.12	1.6	18.1	43.8	2.0	12.5	0.06	9.6	10.4
	2	42.1	0.11	1.6	17.6	41.8	1.9	12.1	0.06	9.6	8.0
	3	42.2	0.12	1.5	17.3	41.0	1.9	12.8	0.06	14.0	4.4
II вариант, «щелочной»	4	41.6	0.12	1.6	18.4	44.2	1.9	12.2	0.06	13.6	4.8
	5	42.1	0.12	1.6	18.2	43.2	1.9	11.9	0.06	12.4	6.8
	6	41.9	0.1	1.6	18.8	44.9	1.9	10.9	0.06	12.4	5.2
III вариант, «сильно- щелочной»	7	42.3	0.12	1.6	17.2	40.7	1.9	12.2	0.07	10.8	7.6
	8	42.2	0.12	1.6	18.0	42.6	1.9	12.1	0.06	9.6	7.6
	9	43.0	0.11	1.6	18.1	42.1	1.9	10.1	0.06	6.8	10.0
Требования ТД		≥ 41.5	≤ 0.2	≥ 1.5	≥ 17.0	39.5÷45.0	≥ 1.7	10÷12.5	≤ 0.4	≤ 10.0	≤ 20.0

твердых и более крупных частиц $\text{Ni}(\text{OH})_2$, что отрицательно отразилось на качестве отмывки (количество израсходованного при этом конденсата составило 127 л на 1 кг $\text{Ni}(\text{OH})_2$) и осложнило его размол. Однозначной зависимости электрохимической активности от избытка щелочи в исследуемом диапазоне концентраций выявлено не было (см. табл.3). Низкая емкость анодной массы №1 (вариант I) объясняется меньшим количеством Ni^{2+} как в исходном

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (58.6%), так и в приготовленной из него анодной массе (41.5%).

Дальнейшие исследования физико-химических свойств $\text{Ni}(\text{OH})_2$ проводили на образцах №1, №4 и №7 (см. табл.3), которые получены в интервалах избытка NaOH всех трех диапазонов соответственно. Химический анализ образцов показал, что они имеют практически одинаковый состав, как по содержанию Ni^{2+} , так и по наличию примесей (табл. 6).

Таблица 6

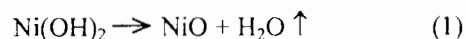
Результаты испытаний аккумуляторов KL250P

Испытания	Емкость, А ч								Требования ТУ
	Контрольные				Опытные				
	1	2	3	Сред.	1	2	3	Сред.	
Определение номинальной емкости $t_{33} = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$	282.5	288.0	282.5	284.3	287.5	285.0	289.0	287.1	≥ 250
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении $t_{33} = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$	259.5	260.0	260.5	266.5	284.0	288.0	283.0	285.0	≥ 250
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении 1.5 В, $t_{33} = (40 \pm 2)^\circ\text{C}$	169.2	169.0	170.1	169.2	199.0	200.0	195.0	198.0	≥ 120
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении 1.6 В, $t_{33} = -(20 \pm 2)^\circ\text{C}$	204.0	204.2	204.1	204.1	214.0	215.0	216.0	215.0	≥ 125
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении 1.6 В, $t_{33} = -(40 \pm 2)^\circ\text{C}$	111.3	112.0	111.5	111.6	118.0	119.0	123.0	120.0	≥ 75

Инфракрасные спектры исследуемых образцов соответствуют «классическому» $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [7, 11, 12]. На рис.5 приведены ИК-спектры исследуемых образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в областях валентных, деформационных и «решеточных» колебаний. Для всех исследуемых образцов полоса поглощения в области 3642 см^{-1} соответствует валентным колебаниям свободных гидроксильных групп $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Значительная интенсивность полос в этой области свидетельствует об их энергетической однородности [12]. Особо следует отметить снижение интенсивности полос поглощения (см. рис. 5, а) для валентных колебаний гидроксильных групп при убывании избытка NaOH в образцах $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В этой области (3642 см^{-1}) пропускание для образца №1 составило 0.098%, для образца №4 – 0.131% и для образца №7 – 0.262%. По-видимому, симметричность кристалла $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и степень его окристаллизованности оказывают влияние на светопоглощающие свойства образцов. Согласно имеющимся данным, большей прозрачностью обладает $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученный при большем избытке NaOH . Полоса поглощения в области 3578 см^{-1} и размытая полоса в области 3414 см^{-1} свидетельствует о наличии водородосвязанного состояния гидроксильных групп $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с молекулами межслоевой воды [11, 12]. Характер ИК-спектров в областях деформационных и «решеточных» колебаний у всех образцов одинаков и не поддается количественному анализу.

Дериватографический метод анализа оказался не менее информативным. На рис. 6 приведены кривые ДТА, ДТГ и ТГ в интервале температур $20\text{--}900^\circ\text{C}$.

На кривых ДТА и ДТГ уже при температуре 60°C у всех образцов отмечается плавное изменение хода, соответствующее началу удаления адсорбированной воды. Максимальная скорость ее удаления достигается при 80°C для образцов №1 и №4 и при 100°C для образца №7. Первая стадия процесса термоллиза заканчивается при $\sim 200^\circ\text{C}$, потеря веса для образцов №1, №4 и №7 составила по 3% для первых двух и 4% для последнего образца соответственно. Согласно предположению автора [12], в этих условиях удаляется не только вода, адсорбированная на поверхности частиц, но также некоторая доля ее, находившаяся в межслоевом пространстве кристаллитов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и удерживаемая более прочными связями. Изменение характера кривой ДТА показывает, что за процессом первой стадии дегидратации следует перестройка решетки $\text{Ni}(\text{OH})_2$, протекающая с выделением избытка энергии и сопровождающаяся экзотермическим эффектом с максимумом при $\sim 240^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагревании на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект удаления гидроксильной воды по реакции



в интервале температур $250\text{--}380^\circ\text{C}$ с максимумом при 290°C (у образцов №1 и №4) и 310°C (образец №7). Процесс протекает со значительной скоростью, при этом у образца №1 удаляется 16% гидроксильной воды (87% от стехиометрического количества), а у образцов №4 и №7 по 17% (92% от стехиометрического количества).

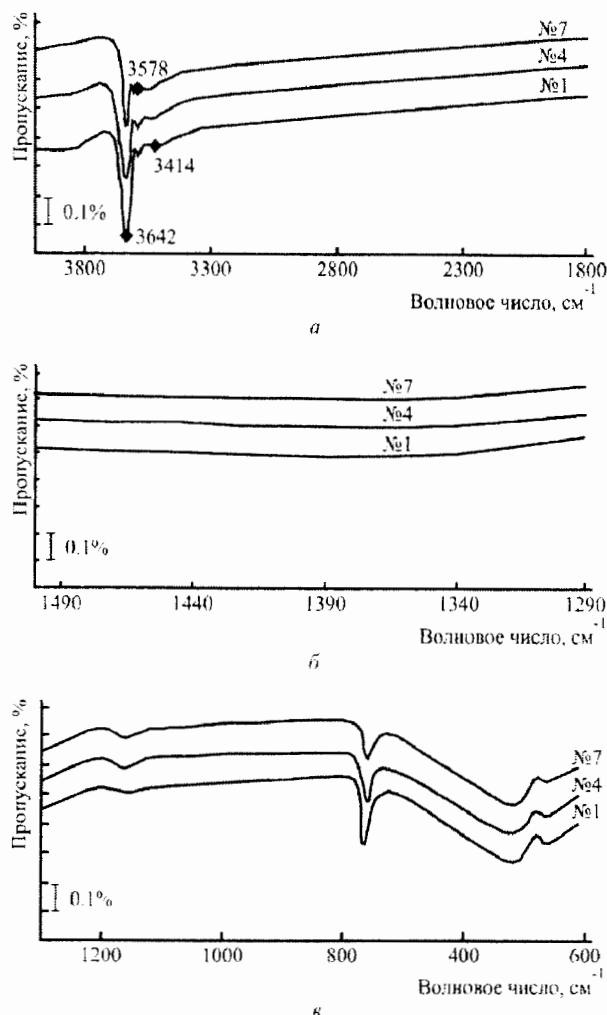


Рис. 5. ИК-спектры образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – образец №1 («слабо-щелочной»), образец №4 избыток («щелочной»), образец №7 («сильнощелочной»): а – в областях валентных колебаний OH^- ; б – в областях деформационных колебаний OH^- ; в – в областях «решеточных» колебаний

Обращает на себя внимание тот факт, что у образца №7 удаление гидроксильной воды происходит при более высокой температуре, что можно объяснить большей прочностью кристаллической решетки и лучшей окристаллизованностью $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Одновременно с этим у образца №7 наблюдается несимметричность эндозффекта как на кривой ДТА, так и на кривой ДТГ. Это свидетельствует о наличии межслоевой воды, удаляющейся при температурах более 220°C и не проявившейся в отдельном эндозффекте ввиду близости ее температуры удаления к температуре термического разрушения $\text{Ni}(\text{OH})_2$. На более чувствительной кривой ДТА это наглядно фиксируется.

Кривые ТГ у всех образцов носят ступенчатый характер, однако на них отсутствуют стабильные горизонтальные площадки, что говорит о постепенном удалении продуктов термолитиза и переходе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в NiO . Общая потеря веса при термолитизе

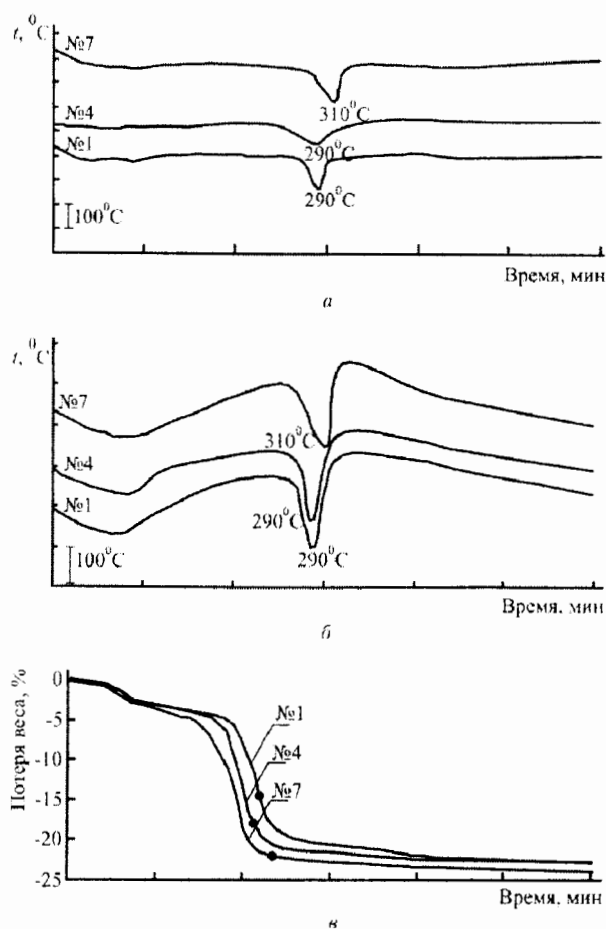


Рис. 6. Дериватограммы образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – образец №1 («слабо-щелочной»), образец №4 («щелочной»), образец №7 («сильнощелочной»): а – ДТГ; б – ДТА; в – ТГ

для образцов №1 и №4 составила по 23% (104.5% от стехиометрического количества). Для образца №7 общая потеря веса составила 24% (105.5% от стехиометрического количества), причем, как это видно на термогравиметрической кривой (см. рис. 6, в), за счет незначительно большего содержания межслоевой воды. С учетом содержания влаги в $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (см. табл. 4) можно предположить, что количество химически связанной межслоевой воды, иммобилизованной при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$, составляет для образца №1 – 2.2%, для образца №4 – 1.4% и для образца №7 – 2.6%.

Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазового анализа. На рис. 7 приведены рефлексы (001) дифрактограмм для исследуемых образцов. Более узкий и резкий характер рефлекса у образца №7 свидетельствует о его лучшей окристаллизованности и упорядоченности кристаллической решетки. Рассчитанные по результатам рентгенофазового анализа параметры кристаллической решетки a и c образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ составили: для образца №1: $a=3.117 \text{ \AA}$ и $c=4.68 \text{ \AA}$, для образца №4: $a=3.113 \text{ \AA}$ и $c=4.69 \text{ \AA}$, для образца №7: $a=3.120 \text{ \AA}$ и

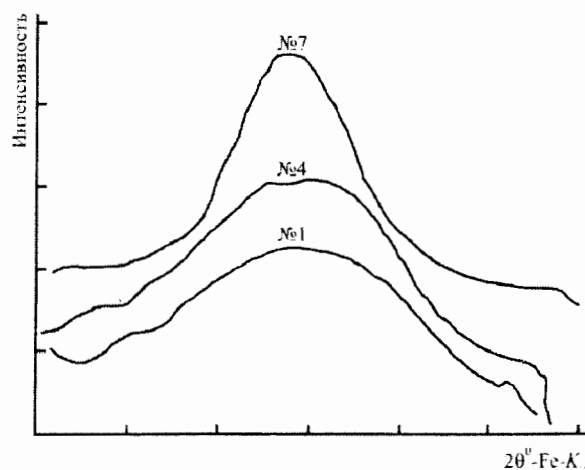


Рис. 7. Рефлексы (001) рентгеновских дифрактограмм образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$: образец №1 («слабощелочной»), образец №4 («щелочной»), образец №7 («сильнощелочной»)

$c=4.66 \text{ \AA}$ (табличные данные $a=3.11 \text{ \AA}$, $c=4.60 \text{ \AA}$ [7]). Полученные результаты свидетельствуют о более плотной упаковке основных слоев структуры $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в образце №7.

По результатам седиментационного анализа была сделана оценка фракционного состава образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Следствием проведения осаждения в слабощелочной среде явилось наличие в образце №1 существенного количества мелких частиц с радиусом $\leq 50 \text{ мкм}$ (рис. 8, а). При увеличении избытка NaOH (образец №4) наблюдалось возрастание минимального радиуса частиц $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до размеров порядка $52 \div 56 \text{ мкм}$ и сокращение их количества (рис. 8, б). Дальнейшее повышение избытка NaOH при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ способствовало укрупнению частиц продукта и образованию в целом более однородного фракционного состава $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (рис. 8, в).

Обобщая полученные результаты анализов, можно предположить, что с возрастанием избытка NaOH при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в исследуемом диапазоне щелочности происходит образование более окристаллизованного продукта, обладающего меньшей удельной поверхностью, большей термической стойкостью и прозрачностью образуемых сред. Показано, что межслоевая вода, иммобилизованная при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$, и вода гидроксильных групп прочнее удерживается в кристаллической решетке образца, полученного при более высоком избытке NaOH. Вероятно сокращение параметра c кристаллической решетки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ приводит к увеличению энергии активации, необходимой для осуществления процесса дегидратации. Образующуюся фазу при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в исследуемых условиях можно классифицировать как $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Зафиксированное присутствие незначительного содержания межслоевой воды не привело к увеличению параметра c кристаллической решетки до размеров, характерных для фазы $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

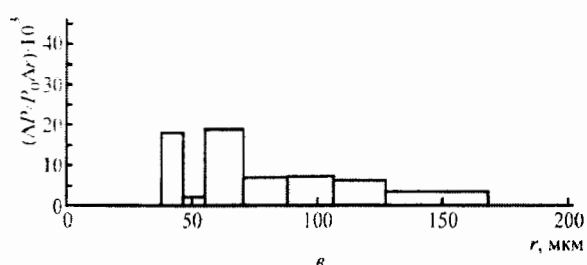
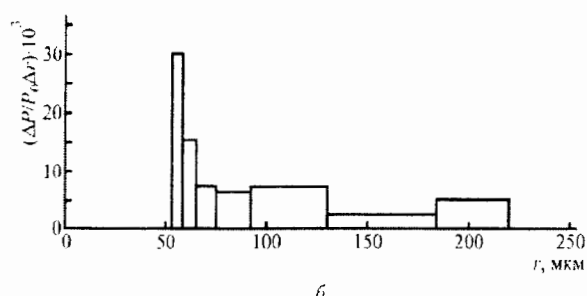
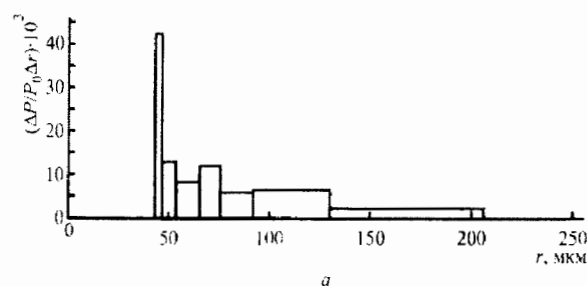


Рис. 8. Гистограммы распределения частиц образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ по радиусам: а – образец №1 («слабощелочной»); б – образец №4 («щелочной»); в – образец №7 («сильнощелочной»)

Для выяснения влияния физико-химических различий $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на электрохимические характеристики источников были изготовлены шесть аккумуляторов типа KL250P. Из них три аккумулятора изготовлены согласно действующей технологической документации (при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ избыток NaOH по варианту I, «слабощелочному») и три аккумулятора ОНЭ которых изготовлены из анодных масс на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного с избытком NaOH по варианту II, «щелочному». Применение для испытаний $\text{Ni}(\text{OH})_2$ варианта III («сильнощелочного») было признано нецелесообразным ввиду его меньшей электрохимической активности, а также сложностей, возникающих при его отмывке от SO_4^{2-} (высокий расход конденсата) и размоле. Положительный и отрицательный электроды использовались ламельной конструкции, счет пластин в блоке 12 «+» / 11 «-» электродов. В качестве электролита использовали водный раствор KOH плотностью $1.19\text{--}1.21 \text{ г/см}^3$ с добавкой 10 г/л LiOH .

После проведения формировки оба варианта аккумуляторов были подготовлены и испытаны в соответствии с условиями, изложенными в табл. 2 по ТУ 3482-006-05758523-97. Аккумуляторы контрольного и опытного вариантов KL250P полностью

соответствовали требованиям ТУ 3482-006-05758523-97 (см. табл. 6). При этом опытный вариант показал на всех испытаниях более высокие характеристики по сравнению с контрольным: снятие номинальной емкости током 50 А – на 0.9% (2.8 А·ч), разряд при постоянном напряжении и температуре +20°С – на 9.6% (25 А·ч), разряд током 120 А при температуре +40°С – на 17.0% (28.8 А·ч), разряд током 50 А при температуре 20° С – на 5.3% (10.5 А·ч), разряд током 50 А при температуре –40°С – на 7.5% (8.4 А·ч).

Полученные результаты послужили основанием для проведения их дальнейшей проверки в условиях действующего производства. На анодном участке ОАО «Завод АИТ» было проведено осаждение 92 партий $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с избытком NaOH по варианту II («щелочному»). Из них для осаждения 46 партий $\text{Ni}(\text{OH})_2$ использовали $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ производства «КМЭЗ» (г. Кыштым, Россия), соответствующего требованиям ГОСТ 4465-74, а для 46 партий $\text{Ni}(\text{OH})_2$ использовали $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ производства «OMG HARJAVALTA NICKEL OY» (Финляндия). Значение избытка NaOH в ходе осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ было увеличено путем сокращения подачи раствора NiSO_4 . Сравнительные физико-химические и электрохимические характеристики $\text{Ni}(\text{OH})_2$, изготовленного по действующей технологической документации (избыток NaOH по варианту I, «слабощелоч-

ному»), и опытного $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного с избытком NaOH по варианту II, «щелочному», сведены в табл. 7.

Таблица 7
Физико-химические и электрохимические характеристики
производственных и опытных образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Вариант	Производитель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Количество партий, шт.	Средний вес партии, кг	Средняя емкость анодных масс на 1-м цикле, А·ч	
				минимум	максимум
Производственный («слабощелочной»)	Россия	114	145.9	1.28	1.40
	Финляндия	43	147.6	1.26	1.40
Опытный («щелочной»)	Россия	46	156.3	1.30	1.42
	Финляндия	46	159.0	1.31	1.39

При проведении производственной проверки было выявлено увеличение веса партии $\text{Ni}(\text{OH})_2$: для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из отечественного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в среднем на 4.5%, для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из финского $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в среднем на 7.7% (табл. 8). Одновременно с этим произошло ожидаемое сокращение процентного содержания SO_4^{2-} и увеличение содержания Ni^{2+} в партиях $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (рис. 9). Емкость анодных масс на основе

Сводные цеховые данные по движению сырья и материалов

Таблица 8

Контролируемые параметры	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Россия)		$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Финляндия)	
	Опытный $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Производственный $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Опытный $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Производственный $\text{Ni}(\text{OH})_2$
Количество израсходованного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, кг	21000	-	20750	-
Количество партий $\text{Ni}(\text{OH})_2$	46	-	46	-
Средний вес $\text{Ni}(\text{OH})_2$ партии, кг	159.0	147.6	156.3	145.9
Общий вес $\text{Ni}(\text{OH})_2$ всех партий, кг	7314.0	-	7189.8	-
Расход $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 1 кг $\text{Ni}(\text{OH})_2$, кг	2.871	2.967	2.886	2.967
Стоимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$, руб.	350.8	350.8	350.8	350.8

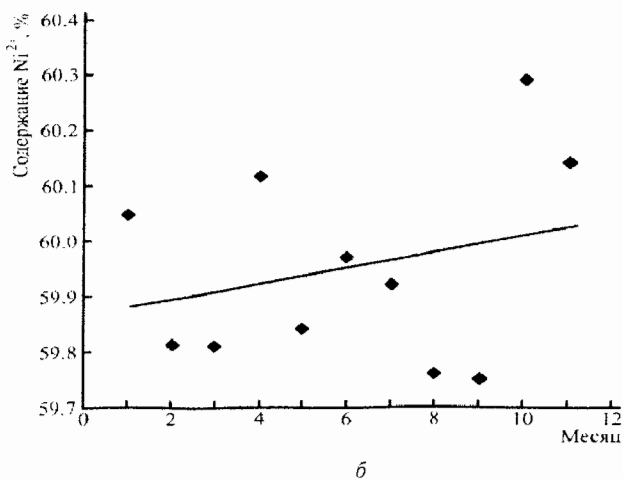
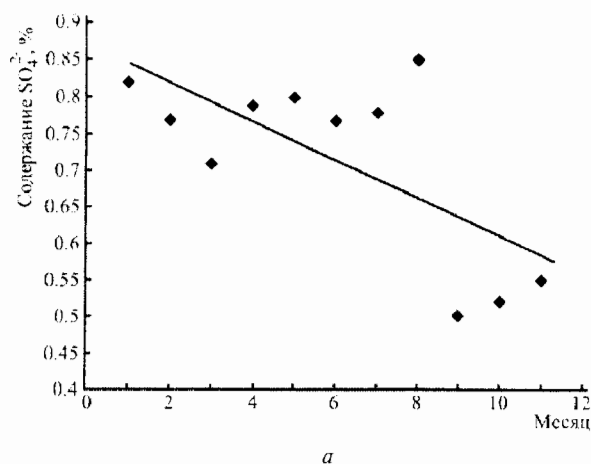


Рис. 9. Среднее процентное содержание SO_4^{2-} (а) и Ni^{2+} (б) в партиях $\text{Ni}(\text{OH})_2$ по месяцам

опытного $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полностью соответствовала требованиям технологической документации (не менее 1.25 А·ч на третьем цикле). Минимальная емкость анодных масс из опытного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ повысилась на 1.4–1.6%.

Объяснить полученные результаты можно с позиций влияния избытка NaOH при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на его кристаллическую структуру и фракционный состав продукта. Изменение условий кристаллизации и выбор оптимального диапазона протекания процессов кристаллообразования $\text{Ni}(\text{OH})_2$ позволяет минимизировать технологические потери дорогостоящего никельсодержащего сырья на операциях осаждения, фильтрации и отмывки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (см. рис. 1). Сокращение количества промывного конденсата снижает энергоемкость процесса в целом и благоприятно сказывается на экологической составляющей данного технологического процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование автоматизированной системы осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ открывает новые возможности для изучения свойств этого соединения в зависимости от условий его получения. Создано оборудование, которое существенно повышает достоверность получаемых практических результатов. Реализованный комплексный подход позволил провести обоснованную оптимизацию основных параметров технологии осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и достичь повышения экономической и экологической эффективности производственного процесса получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и стабилизировать высокие электрохимические характеристики никель-кадмиевых аккумуляторов. В даль-

нейшем запланирован комплекс работ по внедрению автоматизированной системы управления осаждением $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в действующее производство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский В.В., Зайцев С.И., Горбунов В.В. // Автоматизация и управление в машино- и приборостроении: Межвуз. науч. сб. Саратов: Изд-во Сарат. гос. техн. ун-та, 2001. С.51.
2. Волынский В.В., Чипига И.В., Виноградов М.В. // Автоматизация и управление в машино- и приборостроении: Межвуз. науч. сб. Саратов: Изд-во Сарат. гос. техн. ун-та, 2002. С.60.
3. Волынский В.В. и др. // Электрохимическая энергетика. 2003. Т.3, №3. С.155.
4. Волынский В.В., Казаринов И.А., Цимбаленко Е.В., Колесников И.В. // Системы и источники вторичного электропитания и элементная база для них: Сб. докл. науч.-техн. конф. М., 2004. С.138.
5. Lopashov A.V., Volynsky V.V., Kolesnikov I.V., Tsybaleiko E.V. // 16th Intern. Congr. of Chemical and Process Engineering «CHISA». Praha: Process Engineering Publ., 2004. P.1452.
6. Дасоян М.А., Новодережкин В.В., Томашевский Ф.Ф. Производство электрических аккумуляторов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1970.
7. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наук. думка, 1972.
8. Дасоян М.А., Новодережкин В.В., Томашевский Ф.Ф. Производство электрических аккумуляторов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1977.
9. Скалзубов М.Ф. Активные массы электрических аккумуляторов. Новочеркасск: Изд-во Новочеркас. политехн. ин-та, 1962.
10. А.с. 588580 СССР, МКИ Н 01 М 4/32. Способ изготовления активной массы окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора.
11. Ежов Б.Б. Физико-химические основы активации гидроксидно-никелевого электрода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994. 48 с.
12. Шамина И.С. Влияние условий осаждения и термической дегидратации на структуру и адсорбционные свойства гидрата закиси никеля: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1971. 181 с.