

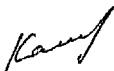
На правах рукописи

КОЛЕСНИКОВ ИГОРЬ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА
НИКЕЛЯ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ВЫСОКИМИ
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук



Саратов 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского» и в ОАО «Завод автономных источников тока».

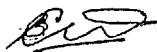
- Научный руководитель: - доктор химических наук, профессор
Казаринов Иван Алексеевич
- Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор
Финаенов Александр Иванович
- кандидат технических наук
Степанов Алексей Борисович
- Ведущая организация: - ЗАО «НИИХИТ -2», г. Саратов

Защита состоится « 17 » марта 2006 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет» по адресу: 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Саратовского государственного технического университета.

Автореферат разослан « 16 » февраля 2006 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



В.В. Ефанова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Щелочные аккумуляторы с положительными оксидоникелевыми электродами (ОНЭ) являются одними из наиболее распространенных типов вторичных источников тока. В связи с этим остается актуальной проблема получения гидроксида никеля (II) с высокой электрохимической активностью. Дальнейшее улучшение эксплуатационных характеристик ОНЭ возможно лишь при наличии четких представлений о взаимосвязи между физико-химическими и электрохимическими свойствами $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Однако применяемые в настоящее время технологии получения гидроксида никеля (II) не обеспечивают получение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ стабильно высокого качества, что осложняет проведение системного анализа данных и является одной из причин разброса емкостных характеристик щелочных источников тока.

Известным способом совершенствования технологических процессов является внедрение автоматизированного управления с жестким контролем физико-химических параметров. 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 о ходе технологического процесса 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. Анализ последних достижений в этой области позволил сформулировать задачу, от решения которой во многом зависит стабильность качества выпускаемых промышленностью никель-кадмиевых батарей и их себестоимость.

Цель данной работы – с привлечением новейших достижений в области промышленной автоматизации усовершенствовать технологический процесс получения гидроксида никеля (II) для производства никель-кадмиевых аккумуляторов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Задачи исследования:

- исследовать физико-химические и электрохимические свойства $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного при различных условиях осаждения;

- разработать функциональную схему автоматизированной системы управления технологическим процессом получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на основе современных высокоточных дозирующих устройств;

- оценить допустимую относительную погрешность дозирования реагентов при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$;

- разработать комплекс измерительных и исполнительных устройств, управляющих температурой и расходом растворов, устойчивых к воздействию агрессивных сред;

- оценить технологические возможности и функциональную надежность автоматизированной системы управления пилотной установки получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$;

- внедрить результаты работы в действующее производство ОАО «Завод АИТ», рассчитать экономический эффект.

На защиту выносятся:

- алгоритм управляющих воздействий на технологические параметры процесса получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$;

- автоматизированная технология получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с высокими показателями электрохимической активности;

- комплекс современных измерительных и исполнительных устройств в составе пилотной установки для получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$;

- реактор для осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$, обеспечивающий заданные условия протекания процессов кристаллообразования;

- зависимость физико-химических и электрохимических свойств $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от условий его осаждения и определение оптимального избытка NaOH для формирования $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с заданными свойствами;

- пилотная установка получения гидроксида никеля (II).

Научная новизна.

Разработан алгоритм автоматизированного управления процессом, на базе которого создана усовершенствованная технология получения гидроксида никеля (II). Определена необходимая точность поддержания расхода реагирующих растворов.

Создана пилотная автоматизированная установка получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$, с помощью которой оптимизированы условия осаждения и изучено влияние избыточной концентрации NaOH на физико-химические и электрохимические свойства гидроксида никеля (II), что позволяет внести коррективы в действующий технологический процесс получения гидроксида никеля (II) по величине избыточной щелочности.

Для обеспечения физико-химической однородности условий протекания реакции осаждения гидроксида никеля (II) разработан ультразвуковой реактор непрерывного действия.

Практическая ценность работы. Введение в технологический процесс осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ совокупности новых операций, связанных с контролем и регулированием расхода растворов, позволило стабилизировать

параметр технологического процесса – соотношение реагирующих компонентов, путем измерения и регулирования с высокой точностью величин, связанных с массовым расходом растворов.

Выбор оптимальных условий протекания процессов осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ позволил минимизировать технологические потери дорогостоящего никельсодержащего сырья. В ходе производственных испытаний отмечено снижение расхода сернокислого никеля для получения 1 кг $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на 3,3 %. При этом зафиксировано уменьшение процентного содержания сульфат-ионов и увеличение содержания никеля (II) в образцах полученного $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Экономический эффект от внедрения результатов работы составил около 3 млн. руб. в год.

Создано оборудование для получения гидроксида никеля (II), внедрение которого в производство существенно увеличивает стабильность эксплуатационных характеристик никель – кадмиевых аккумуляторов.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на: научно-технической конференции «Системы и источники вторичного электропитания и элементная база для них» (Москва, 2004), 16 Международном конгрессе по химии и химическим технологиям «CHISA-2004» (Прага, 2004), научно-технической конференции «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов, 2005), V Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2005), VI Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2005).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 9 печатных работ в форме научных статей.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы (135 наименований); изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 29 рисунков, 2 приложения.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом фундаментальных исследований, проводимых в Саратовском государственном университете по теме «Теоретическое и экспериментальное исследование новых материалов и систем с заданными физико-химическими свойствами» (№ гос. регистрации 01.200114306, 01.200306280), а также в соответствии с техническим планом ОАО «Завод автономных источников тока» на 2003 год, раздел II, пункт 10 «Автоматизация процесса получения гидроксида никеля (II)».

Краткое содержание работы.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы и формулируется цель работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных по уровню современных технологий получения гидроксида никеля (II) и физико-химическим свойствам этого соединения. Для более полного понимания

природы электрохимических процессов на ОНЭ рассмотрены основные этапы развития и построения физической модели протонного массопереноса, классифицированы известные способы активации ОНЭ.

Во второй главе проработана функциональная схема автоматизированной системы управления технологическим процессом получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$, рассчитаны допустимые погрешности при дозировании реагирующих компонентов и рассмотрены элементы управления и контроля пилотной установки.

В третьей главе представлены результаты оценки технологических возможностей и функциональной надежности автоматизированной системы управления процессом получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

В четвертой главе исследовано влияние избытка NaOH при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на его физико-химические и электрохимические свойства с использованием пилотной установки. По результатам исследований проведено изменение условий осаждения в ОАО «Завод автономных источников тока».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Создание пилотной установки получения гидроксида никеля (II) и оценка ее технологических возможностей

Функциональная схема пилотной установки для осаждения гидроксида никеля представлена на рис. 1. Система включает в себя два герметично закрытых бака 1 и 2, заполненных растворами сульфата никеля и натриевой щелочи соответственно. Нагретые до заданной температуры жидкости в необходимом соотношении подаются из баков в реактор непрерывного действия 6. Получаемая суспензия гидроксида никеля накапливается в баке-сборнике 14.

Для контроля и обеспечения заданных условий протекания реакции информация с датчиков температуры 3, плотности 4 и расхода жидкости 5 на входе в реактор и прибора, контролирующего pH среды 12, на выходе из реактора в реальном времени должна обрабатываться компьютером 13 для подачи сигналов на регуляторы расхода 8 и терморегуляторы 15. Назначение пилотной установки – отработка технологии осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с автоматическим дозированием исходных растворов, с ультразвуковой активацией смешивания компонентов и с непрерывным контролем качества суспензии.

Сделанный расчет допустимой относительной погрешности дозирования растворов при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ позволил сформулировать требования к необходимой точности поддержания расхода соответствующих реагентов. Показано, что суммарная относительная погрешность всей системы управления процессом осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не должна превышать

0.4 %, а погрешность измерения величин первичными датчиками расхода должна быть ещё более низкой.

На данном основании выбрана первичная элементная база – гидростатические датчики (уровнемеры) для контроля расхода жидких реагентов в составе пилотной установки.

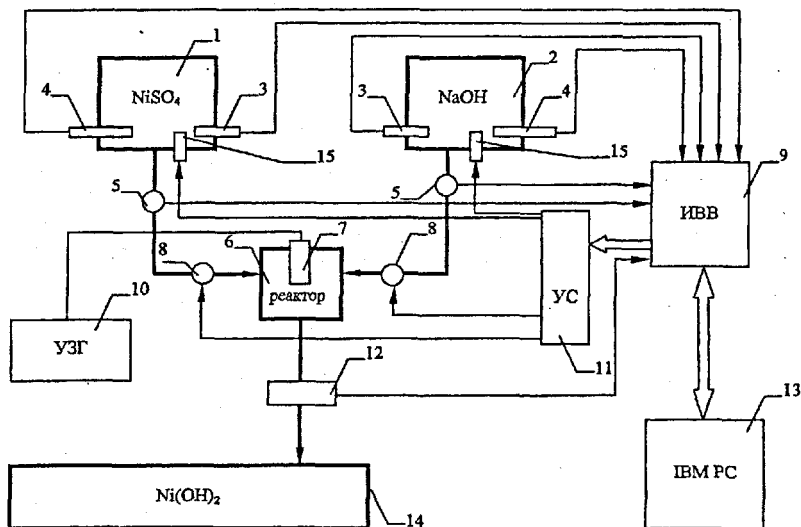


Рис. 1. Функциональная схема пилотной установки для осаждения гидроксида никеля: 1 – бак для раствора сернокислого никеля; 2 – бак для раствора натриевой щелочи; 3 – термодатчик; 4 – датчик плотности раствора; 5 – расходомер; 6 – бак-реактор; 7 – излучатель; 8 – регулятор расхода; 9 – интерфейс ввода-вывода; 10 – ультразвуковой генератор; 11 – устройство сопряжения; 12 – pH-метр; 13 – персональный компьютер; 14 – бак-сборник суспензии гидроксида никеля; 15 – терморегулятор

Общий вид установки показан на рис. 2. Конструктивно она состоит из стола 1 с размещенными внутри него баками для реагентов 2, 3 и готового продукта 4, 5, электрическими нагревателями 6, 7 и гидропневмоаппаратурой 8, 9. На выносных стойках стола 1 смонтированы блоки датчиков плотности и расхода 10. На столешнице также закреплены ультразвуковой реактор 11 с механической мешалкой 12. Температурные датчики установлены на трубопроводах в зоне нагрева и перед входом в реактор.

Ультразвуковой генератор 13 и стойка управления 14 располагаются вблизи стола.

Оценка технологических возможностей и функциональной надежности автоматизированной системы управления процессом осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ проводилась по заранее разработанной методике, некоторые этапы которой подвергались корректировкам в ходе проведения пусконаладочных работ.

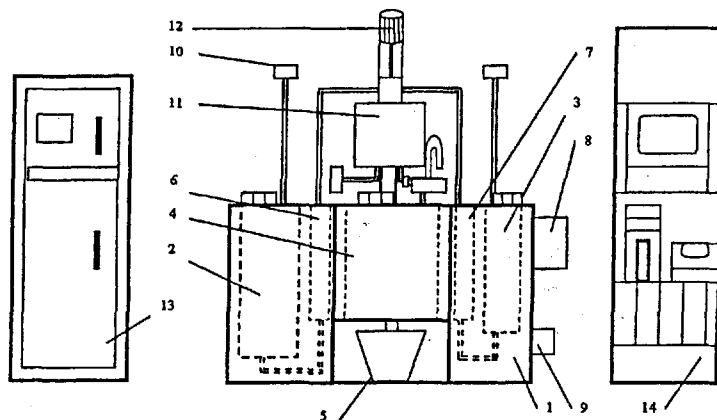


Рис. 2. Общий вид установки для осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$: 1 - стол; 2 - бак для раствора NaOH ; 3 - бак для раствора NiSO_4 ; 4 - бак-сборник суспензии $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 5 - бак для слива суспензии $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 6 - ТЭН-4 кВт; 7 - ТЭН-1,5 кВт; 8 - блок клапанов; 9 - блок подготовки воздуха; 10 - блок датчиков; 11 - ультразвуковой реактор; 12 - мешалка; 13 - ультразвуковой генератор; 14 - стойка управления

Окончательный вариант этой методики можно представить в виде алгоритма (рис. 3).

Проведение пусконаладочных работ и опытной эксплуатации пилотной установки для получения гидроксида никеля (II) выявило ее недостатки, в основном связанные с несовершенной конструкцией реактора и проблемами по непрерывному измерению pH суспензии $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в потоке. В дальнейшем, для создания большей поверхности контакта взаимодействующих растворов и стабилизации условий протекания реакции, ультразвуковой реактор был модернизирован и оснащен лопастной мешалкой с электроприводом. Разработкой и подключением усилителя для преобразования напряжения электрических параметров датчика реализовано техническое решение по непрерывному измерению pH суспензии



Рис. 3. Алгоритм оценки функциональной надежности пилотной установки для осаждения Ni(OH)_2

получаемого продукта, величина которой является основным параметром формирования гидроксида никеля (II) оптимальной структуры.

Отсутствие в схеме перекачивания реагентов дозирующих насосов устранило фактор влияния агрессивных свойств растворов на точность дозирования. Универсальная система подачи воздуха в баки для выдавливания компонентов обеспечила возможность проведения реакции в широком интервале скоростей без снижения точности поддержания заданного соотношения реагентов. Использование бесконтактных дифференциальных датчиков давления для определения массового расхода жидкостей позволяло поддерживать его на заданном уровне и учитывать неоднородность растворов в объеме по плотности. Точная и стабильная работа самой автоматизированной системы управления по дозированию реагентов достигалась двухконтурной обратной связью, компьютерной обработкой сигналов датчиков и алгоритмов выработки управляющих воздействий. Программное обеспечение и аппаратная реализация позволяли устанавливать и поддерживать все определяющие параметры процесса с минимальной дискретностью. Ход технологического процесса (ТП) отражался на экране компьютера. Управление системой не требовало участия человека, но таблицы и графики параметров процесса и управляющих воздействий сохранялись в памяти компьютера в специальном файле отчета о каждом осаждении. Введение совокупности новых операций позволило стабилизировать параметр технологического процесса — избыток щелочи, путем измерения и регулирования массового расхода растворов с высокой точностью без контакта измерительных и исполнительных устройств с агрессивной средой. Постоянный контроль массы

растворов в резервуарах обеспечивал поддержание необходимого соотношения жидкостей не только в текущий момент, но и с учетом количества растворов, израсходованных на старте.

На основании положительных результатов испытаний аккумуляторов KL250P (табл.1) и стабильного функционирования всех элементов автоматизированной системы для получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ установка была принята в эксплуатацию на ОАО «Завод АИТ».

Таблица 1
Результаты испытаний по ТУ 3482-006-5758523-97
аккумуляторов KL250P

Испытания	Емкость, А·ч				Требования ТУ
	1	2	3	Средняя	
Определение номинальной емкости п. 1.3.2	306.6	305	304.2	$305.2 \pm 0,8$	≥ 250
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении $t_{\text{эл}} = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$ п. 1.3.6	267	266.5	266	$266.5 \pm 0,3$	≥ 250
Определение емкости при $t_{\text{эл}} = (40 \pm 2)^\circ\text{C}$ п. 1.3.7., п. 1.3.8	205	203	204	$204 \pm 0,6$	≥ 120
Определение емкости при $t_{\text{эл}} = -(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ п.1.3.9	198	197	197.5	$197.5 \pm 0,3$	≥ 125
Определение емкости при $t_{\text{окр}} = -(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ п. 1.3.10	94	93.2	93.1	$93.4 \pm 0,3$	≥ 75

2. Оптимизация условий осаждения гидроксида никеля (II)

С помощью пилотной установки, позволяющей поддерживать высокую точность дозирования реагирующих растворов и, таким образом, проводить осаждение гидроксида никеля (II) в узком интервале избыточной щелочности суспензии, было изучено влияние условий осаждения на физико - химические и электрохимические свойства образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Данное направление для исследований выбрано с целью снижения материальных и энергетических затрат при производстве $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с высокой электрохимической активностью.

Для изучения влияния условий осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на его физико-химические свойства были выбраны три интервала избытка щелочи: $0.1 \div 1.7$ г/л (производственный), $1.71 \div 3.3$ г/л, $3.31 \div 4.90$ г/л. В каждом из интервалов проводили по три осаждения образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В табл. 2 приведено количество израсходованного конденсата на отмывку полученных

образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от сульфата натрия и данные по электрохимической емкости активных масс, приготовленных из исследуемых образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Рассмотрение представленных в работе материалов позволяет сделать вывод о том, что существующий рабочий диапазон избытка NaOH 0.1÷1.7 г/л при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не является оптимальным. Осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при концентрации щелочи 0.1÷1.7 г/л приводит к образованию мелкодисперсного продукта, с присутствием основных солей никеля. Все это существенно затрудняет отмывку $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от сульфат – ионов и приводит к значительному расходу конденсата (табл. 2).

Таблица 2

Технологические параметры процесса осаждения, отмывки
и электрических испытаний $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Вариант	№	1 отмывка		2 отмывка		3 отмывка		Общий $V_{\text{конд}}$ л/кг	Емкость ламелей, А·ч (коэффициент использования Ni^{2+} , %)	
		$V_{\text{конд}}$ л/кг	SO_4^{2-} , %	$V_{\text{конд}}$ л/кг	SO_4^{2-} , %	$V_{\text{конд}}$ л/кг	SO_4^{2-} , %		3 цикл	10 цикл
I вариант 0.10÷1.70 г/л NaOH	1	99	3.5	45	1.1	30	0.3	174	1.25(88.0)	1.43(97.7)
	2	86	1.8	43	0.4	-	-	129	1.28(88.8)	1.44(96.3)
	3	86	1.5	50	0.5	-	-	136	1.29(89.5)	1.46(97.6)
								ср. – 146 ± 18	ср. – 1.27 ± 0.02 (88.7±0.5)	ср. – 1.44 ± 0.01 (97.2±0.6)
II вариант 1.71÷3.30 г/л NaOH	4	86	0.8	-	-	-	-	86	1.27(89.4)	1.43(97.7)
	5	86	0.7	-	-	-	-	86	1.27(88.1)	1.43(97.3)
	6	86	0.4	-	-	-	-	86	1.37(95.1)	1.43(97.0)
								ср. – 86 ± 0,00	ср. – 1.30 ± 0.04 (91.1±3.1)	ср. – 1.43 ± 0.00 (97.3±0.2)
III вариант 3.31÷4.90 г/л NaOH	7	99	2.8	50	0.3	-	-	149	1.25(86.8)	1.43(96.3)
	8	86	1.1	29	0.3	-	-	115	1.28(88.8)	1.44(97.0)
	9	86	1.3	30	0.2	-	-	116	1.37(94.4)	1.44(96.3)
								ср. – 127 ± 15	ср. – 1.30 ± 0.05 (90±2.9)	ср. – 1.44 ± 0.00 (96.5±0.3)
Треб. ТД		86 л	≤ 1 %	-	-	-	-	-	≥ 1.25	-

На 1 кг Ni(OH)_2 , полученного с избытком щелочи $0.1+1.7$ г/л, было израсходовано 146 л конденсата, что на 41 % превышает аналогичный показатель для образцов Ni(OH)_2 , полученных с избытком щелочи в интервале $1.71+3.30$ г/л (86 л на 1 кг Ni(OH)_2). Дальнейшее увеличение избытка щелочи до $3.31+4.9$ г/л привело к образованию после первой сушки механически твердых и более крупных конгломератов частиц Ni(OH)_2 , что отрицательно отразилось на качестве отмывки (количество израсходованного при этом конденсата составило 127 л на 1 кг Ni(OH)_2) и осложнило его размол.

Исследование электрохимической активности исследуемых образцов Ni(OH)_2 показало, что к десятому циклу электрохимическая емкость и коэффициент использования никеля в ламелях для всех вариантов осажденных практически одинаковы (табл. 2, рис. 4).

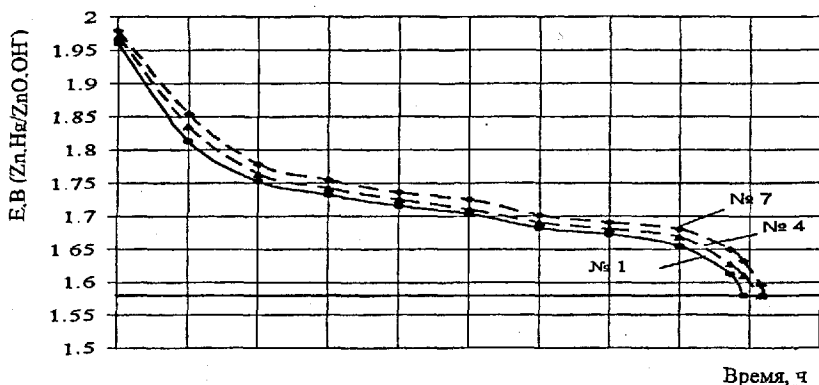


Рис. 4. Разрядные кривые ламельного окисноникелевого электрода в щелочном растворе КОН плотностью $1.19-1.21$ г/см³ при токе 140 мА на третьем цикле: образец № 1 (NaOH $0.10+1.70$ г/л), образец № 4 (NaOH $1.71+3.30$ г/л), образец № 7 (NaOH $3.31+4.90$ г/л)

Потенциал измерен относительно амальгамного цинкового электрода сравнения в том же растворе щелочи.

Для более детального анализа физико-химических свойств и их влияния на электрохимическую активность образцов Ni(OH)_2 проводили исследования на образцах №1, №4 и №7, которые получены в интервалах избытка NaOH всех трех диапазонов. Данные образцы изучали при по-

мощи ИК- спектроскопии, термографического метода, рентгенофазового и седиментационного анализов.

Результаты термографического анализа (рис.5) указывают на взаимосвязь термической стойкости кристаллической решетки образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с условиями осаждения. Максимальная температура удаления гидроксильной воды 310°C зафиксирована у образца №7, полученного при наибольшем избытке NaOH .

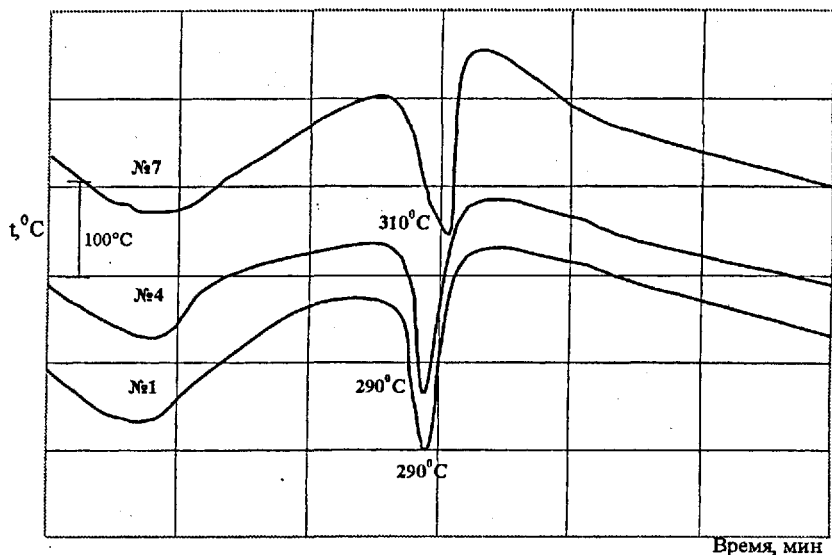


Рис. 5. Кривая ДТА исследуемых образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – образец №1 (NaOH 0.10 ± 1.70 г/л), образец №4 (NaOH 1.71 ± 3.30 г/л), образец №7 (NaOH 3.31 ± 4.90 г/л)

Наблюдаемая несимметричность эндозффекта на кривой ДТА образца №7 свидетельствует о наличии межслоевой воды, удаляющейся при температурах более 220°C и не проявившейся в отдельном эндозффекте ввиду близости температуры ее удаления к температуре термического разрушения гидроксильных групп $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Инфракрасные спектры исследуемых образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ подтверждают наличие водородосвязанного состояния гидроксильных групп $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с молекулами межслоевой воды (рис.6). Об этом свидетельствует наличие полос поглощения в области 3570 см^{-1} и размытых полос в области

3400 см^{-1} , характерные для $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного осаждением из раствора NiSO_4 щелочно-содовым раствором.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о более плотной упаковке основных слоев структуры $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в образце №7, полученном при более высоком избытке щелочи (рис. 7). 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 $c=4.66 \text{ \AA}$.

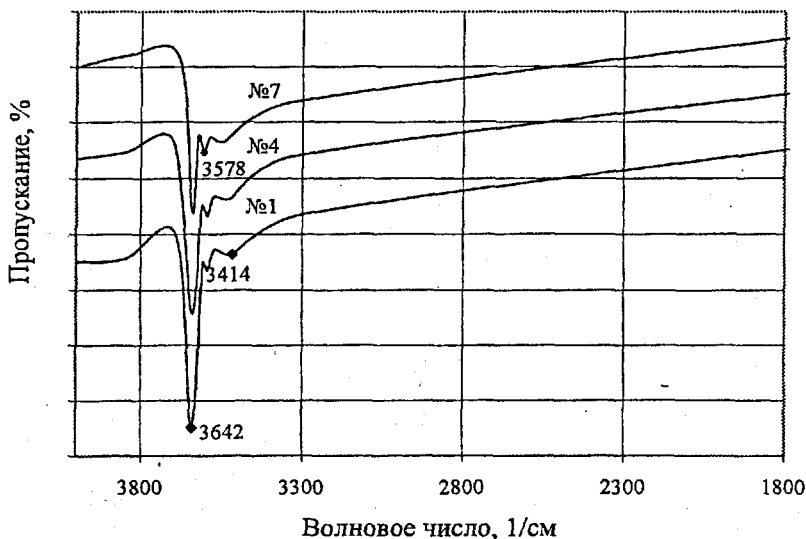


Рис. 6. ИК-спектры образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – образец №1 (NaOH 0.10÷1.70 г/л), образец №4 (NaOH 1.71÷3.30 г/л), образец №7 (NaOH 3.31÷4.90 г/л) в областях валентных колебаний OH^-

На рис.7 приведены рефлексы (001) для исследуемых образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Более узкий и резкий характер рефлекса у образца №7 свидетельствует о его лучшей окристаллизованности и упорядоченности кристаллической решетки.

По результатам седиментационного анализа была проведена оценка фракционного состава образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Осаждение в слабощелочной среде привело к образованию в образце №1 монодисперсной системы с максимумом размера частиц в области 50 мкм; образец №4 – бидисперсен

с максимумами в областях 52 и 100 мкм, а образец № 7— полидисперсен в области от 75 до 150 мкм.

Обобщая полученные результаты физико-химических исследований, можно сделать вывод о том, что с увеличением избытка NaOH от 0.1 до 4.9 г/л при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из раствора сернокислого никеля щелочно-содовым раствором происходит образование более окристаллизованного продукта, обладающего меньшей дисперсностью, большей термической стойкостью и прозрачностью образуемых сред.

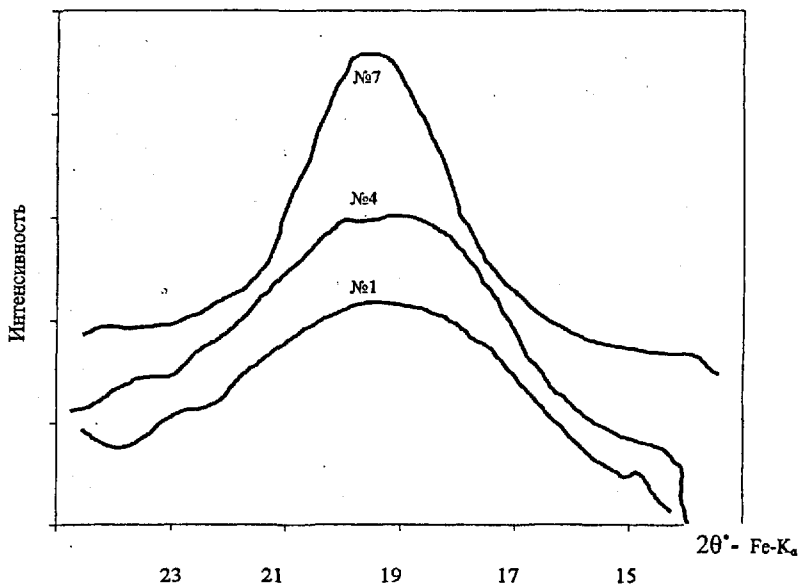


Рис.7. Рефлексы (001) рентгеновских дифрактограмм образцов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, синтезированных при различных избытках щелочи:

№1 - 0.10±1.70 г/л; №4 - 1.71±3.30 г/л; №7 - 3.31±4.90 г/л

Показано, что межслоевая вода и вода гидроксильных групп прочнее удерживаются в кристаллической решетке образца, полученного при более высоком избытке NaOH. Образующуюся фазу при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в исследуемых условиях можно классифицировать как $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

3. Электрохимические свойства гидроксида никеля (II) и производственные испытания

Результаты изучения взаимосвязи физико-химических и электрохимических свойств гидроксида никеля (II) послужили основанием для изменения действующего в производстве $\text{Ni}(\text{OH})_2$ диапазона избыточной щелочности (0.1-1.7 г/л) на более оптимальный (1.7-3.3 г/л) и проведения производственных испытаний. На участке осаждения ОАО «Завод АИТ» было проведено осаждение 92 партий $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с избытком NaOH – 1.71-3.3 г/л. 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 остальных 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 уменьшения подачи раствора NiSO_4 .

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. 3). Одновременно с этим произошло ожидаемое сокращение процентного содержания сульфат-иона и увеличение содержания никеля (II) в партиях $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (табл. 4 и 5).

Таблица 3

Сравнительные физико-химические и электрохимические характеристики производственных партий 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 активных масс на 1-м цикле, А·ч	
				минимум	максимум
Производственный (NaOH 0.1÷1.7 г/л)	Россия	114	145.9±1.2	1.28±0.005	1.40±0.006
	Финляндия	43	147.6±1.5	1.26±0.007	1.40±0.005
Опытный (NaOH 1.71÷3.3 г/л)	Россия	46	156.3±1.3	1.30±0.006	1.42±0.007
	Финляндия	46	159.0±1.4	1.31±0.005	1.39±0.006

Таблица 4

Среднее процентное содержание SO_4^{2-} и Ni^{2+} в партиях
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (производственный диапазон - 0.1-1.7 г/л NaOH)

Количество месяцев	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Треб. ТД
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ni}, \%$	0.82	0.77	0.71	0.79	0.8	0.77	0.78	0.85	0.5	≤ 1.0
$\text{Ni}^{2+}, \%$	60.0	59.8	59.8	60.1	59.8	59.9	59.9	59.7	59.7	≥ 58.5

Таблица 5

Среднее процентное содержание SO_4^{2-} и Ni^{2+} в партиях
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (опытный диапазон - 1.71- 3.30 г/л NaOH)

Количество месяцев	10	11	12	13	14	15	16	Треб. ТД
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ni}, \%$	0.52	0.55	0.7	0.82	0.86	0.35	0.38	≤ 1.0
$\text{Ni}^{2+}, \%$	60.2	60.1	60.1	60.5	60.3	60.6	60.4	≥ 58.5

Емкость активных масс на основе опытного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ полностью соответствовала требованиям технической документации (не менее 1.25 А·ч на третьем цикле).

Таким образом, изменение условий кристаллизации и выбор оптимального соотношения компонентов позволяют минимизировать технологические потери дорогостоящего никельсодержащего сырья на операциях осаждения, фильтрации и отмывки $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Сокращение количества промывного конденсата снижает энергоемкость процесса в целом и благоприятно сказывается на экологической составляющей данного технологического процесса.

Проведенные исследования по определению оптимального диапазона избыточной щелочности при производстве гидроксида никеля (II) позволили улучшить качество никель-кадмиевых аккумуляторов и стабилизировать электрохимические характеристики. Экономический эффект от внедрения новой технологии получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ составил около 3 млн. руб. в год.

ВЫВОДЫ

1. Рассчитана допустимая относительная погрешность автоматизированной системы управления процессом осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из раствора сернокислого никеля щелочно-содовым раствором, которая не должна превышать 0.4 %. Показано, что по совокупности техниче-

ских, эксплуатационных и экономических показателей в качестве первичной элементной базы для применения в составе пилотной установки получения гидроксида никеля (II) наиболее обосновано использование дифференциальных гидростатических датчиков давления.

2. Введение нового контролируемого параметра – массового расхода растворов в сочетании с высокоточным измерением расхода исходных реагентов по объему позволяет автоматизированной системе поддерживать необходимое соотношение компонентов не только в текущий момент времени, но и учитывать количество растворов, израсходованное при выполнении процедуры старта процесса осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$.
3. Конструкция разработанного ультразвукового реактора непрерывного действия обеспечивает управляемость условиями кристаллообразования $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и однородность физико-химического состава получаемой суспензии.
4. Установлено, что при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из раствора сернокислого никеля (II) щелочно-содовым раствором на пилотной установке с увеличением избыточной щелочности от 0.1 до 4.9 г/л происходит образование более окристаллизованного продукта, обладающего меньшей дисперсностью, большей термической стойкостью. Полученные в этих условиях образцы гидроксида никеля (II) обладают высокой электрохимической активностью, коэффициент использования Ni^{2+} в активных массах положительных электродов аккумуляторов KL250P достигает 95-98 % и мало зависит от избыточной щелочности. Проведение ресурсных испытаний изготовленных аккумуляторов подтвердило их соответствие требованиям Международной Электротехнической Комиссии.
5. Обеспечение избытка NaOH в интервале концентраций 1.71 ± 3.3 г/л при осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ приводит к снижению технологических потерь дорогостоящего никельсодержащего сырья, уменьшению процентного содержания SO_4^{2-} в партиях $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и увеличению содержания Ni^{2+} . Экономический эффект от внедрения данного технического предложения составил около 3 млн. руб. в год.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Автоматизация технологического процесса получения гидроксида никеля / В.В.Волынский, С.И. Зайцев, И.А. Казаринов, А.А. Игнатьев, И.В. Колесников, Е.В. Цимбаленко // Электрохимическая энергетика.- 2003. -Т.3, №3. - С.155-158.
2. Automated control system of nickel hydroxide precipitation / V.V. Volynsky, A.V. Lopashov, I.V. Kolesnikov, E.V. Tsymbalenko // 16th

- International Congress of Chemical and Process Engineering «CHISA». - Praha, 2004. - P.1452.
3. Переработка ламельных оксидоникелевых электродов / В.В. Во-
лынский, А.В. Лопашев, И.А. Казаринов, И.В. Колесников //
Электрохимическая энергетика. - 2004. - Т.4, №3. - С.165-167.
 4. Структурные и электрохимические свойства гидроксидов никеля /
В.В. Волынский, А.В. Лопашев, И.А. Казаринов, И.В. Колесни-
ков, Е.В. Цимбаленко // Электрохимическая энергетика. -2004. -
Т.4, №4. - С.179-194.
 5. Оценка технологических возможностей и функциональной на-
дежности установки для осаждения гидроксида никеля (II) /
В.В. Волынский, А.В. Лопашев, И.А. Казаринов, И.В. Колесни-
ков // Актуальные проблемы электрохимической технологии:
Сб. науч. ст.- Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2005.-С.242-248.
 6. Колесников И.В.. Автоматизированная система управления про-
цессом получения гидроксида никеля (II) / В.В. Волынский,
И.А. Казаринов, И.В. Колесников // Современные проблемы тео-
ретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. тр.-
Саратов: Научная книга, 2005.-С.244-247.
 7. Применение информационных технологий в производственных
процессах аккумуляторной промышленности / В.В. Волынский,
А.В. Лопашев, И.А. Казаринов, А.А. Игнатьев, И.В. Колесников //
Вестник Саратовского государственного технического универси-
тета. - 2005. №2 (7). - С.60-77.
 8. Автоматизированная система управления процессом получения
гидроксида никеля для анодных масс щелочных аккумуляторов/
В.В. Волынский, А.В. Лопашев, И.А. Казаринов, И.В. Колесни-
ков. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергети-
ки: VI Междунар. конф. - Саратов: Сарат. ун-т, 2005.- С.70-71.
 9. Влияние условий получения на физикохимические свойства гид-
роксида никеля (II) / В.В. Волынский, А.В. Лопашев, И.А. Каза-
ринов, И.В. Колесников // Электрохимическая энергетика. -2005.
-Т.5, №3. - С.185-193.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность сво-
ему научному руководителю д.х.н. И.А. Казаринову, научному консуль-
танту к.т.н. В.В. Волинскому - за неоценимую помощь при выполнении
экспериментов и обсуждении результатов работы, а также администрации
ОАО «Завод АИТ»: генеральному директору А.В. Лопашеву, техниче-
скому директору Н.Е. Семенову, главному технологу В.В. Волинской - за
оказанную поддержку и благоприятные условия работы.

2

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 14.02.06

Формат 60×84 1/16

Бум. тип.

Усл. печ.л. 1,16

Уч.-изд.л. 1,1

Тираж 100 экз.

Заказ 60

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77