

*На правах рукописи*

**ОСТРОЖКОВА Елена Юрьевна**

**КИНЕТИКА И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ  
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ  
ОКСИДА НИКЕЛЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий  
02.00.05 – Электрохимия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Тамбов 2011**

Работа выполнена в Государственном общеобразовательном учреждении высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ГОУ ВПО ТГТУ) на кафедре химии.

Научный руководитель                      доктор химических наук, профессор  
***Килимник Александр Борисович***

Официальные оппоненты:                доктор технических наук, профессор  
***Леонтьева Альбина Ивановна,***

доктор химических наук, профессор  
***Гамбург Юлий Давидович***

Ведущая организация                      **ОАО «Корпорация Росхимзащита»**

Защита диссертации состоится 24 июня 2011 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 ГОУ ВПО ТГТУ по адресу: г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, ауд. 60.

Отзывы в двух экземплярах, скрепленные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, ГОУ ВПО ТГТУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.260.02.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО ТГТУ по адресу: 392032, г. Тамбов, ул. Мичуринская, д. 112, корп. «Б», а с авторефератом диссертации дополнительно – на официальном сайте [www.tstu.ru](http://www.tstu.ru).

Автореферат разослан 23 мая 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

***В.М. Нечаев***

---

---

Подписано к печати 20.05.2011.  
Формат 60 × 84/16. 1,05 усл. печ. л.; 1 уч-изд. л. Тираж 100 экз. Заказ № 227

Издательско-полиграфический центр ГОУ ВПО ТГТУ  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время большой интерес представляет разработка технологий производства ультрамикродисперсного порошка оксида никеля, который используется в каталитическом синтезе углеродных наноматериалов. Существующие методы синтеза порошков оксида никеля характеризуются невысокой производительностью, применением различных токсичных химических реагентов и отличаются большим количеством выбросов в атмосферу поллютантов, создающих экологические проблемы при промышленной реализации. Решение технологических и экологических проблем возможно путем замены традиционных химических технологий на электрохимическую. Электрохимические способы получения веществ, как правило, экологически чисты, так как в процессе не применяются химические окислители и восстановители и токсичные вещества. Кроме того, возможна организация малоотходной технологии с замкнутым циклом использования реагентов и воды. Дополнительным преимуществом электрохимических технологий является сокращение числа стадий производства.

В связи с этим разработка и совершенствование электрохимической технологии синтеза ультрамикродисперсного порошка оксида никеля является актуальной задачей.

Работа проведена в рамках реализации аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2006 – 2008 годы» (РНП 2.1.1 1635) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК № П 1146, ГК № 14.740.11.0376).

**Цель работы:** установление закономерностей кинетики синтеза ультрамикродисперсного порошка оксида никеля на переменном токе различной частоты и разработке аппаратурно-технологического оформления процесса.

### **Задачи работы**

1. Исследовать кинетические закономерности процесса получения порошка оксида никеля: влияние концентрации, температуры раствора гидроксида натрия, частоты переменного синусоидального тока и его асимметрии, а также воздействия ультразвукового излучения на скорость расхода никеля. Определить параметры технологического процесса, необходимые для достижения максимальной скорости получения ультрамикродисперсного порошка и на этой основе внедрить технологию его получения.

2. Определить размеры частиц и качественный состав получаемых порошков путем проведения комплексного физико-химического исследования; определить влияние условий электролиза на характеристики полученных продуктов.

3. Выявить основные закономерности электрохимического поведения никелевого электрода при наложении переменного синусоидального тока различной частоты.

4. Разработать аппаратурно-технологическую схему получения порошка оксида никеля на переменном синусоидальном токе с применением ультра-

звукового излучения, разработать методику расчета электролизера и технологических параметров синтеза.

5. Установить возможность использования ультрамикродисперсного порошка оксида никеля, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе в каталитическом производстве углеродного наноматериала (УНМ) пиролизом углеводородов.

**Научная новизна.** Разработана технология получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля электролизом на переменном синусоидальном токе различной частоты и асимметрии с наложением ультразвукового излучения, позволяющая получать порошки оксида никеля заданного состава и морфологии. (Положительное решение о выдаче патента от 01.04.2011 «Способ получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля». Заявка № 2010108875 (012397) от 09.03.10).

Впервые установлено влияние частоты переменного синусоидального тока на кинетику разрушения никелевого электрода; указанная зависимость проходит через максимум, отвечающий частоте тока 20 Гц.

Выявлена закономерность влияния асимметричного переменного тока в концентрированных щелочных растворах на скорость разрушения никелевых электродов. Максимальная скорость расхода никелевого электрода наблюдается в 17 М NaOH при соотношении анодной плотности тока к катодной, равной 2,5.

Впервые установлена зависимость частоты переменного синусоидального тока на гранулометрический состав образующихся оксидов (20 Гц: 40...100 нм, 30 Гц: 20...70 нм, 50 Гц: 10...40 нм, 70 Гц: 10...25 нм).

На основе закономерностей вольтамперного поведения никеля установлена область потенциалов, при которых возможно образование ультрамикродисперсных порошков оксида никеля заданного химического состава.

### **Практическая ценность работы**

1. На основе проведенных электрохимических исследований процесса разрушения никелевого электрода под действием переменного синусоидального тока различной частоты и асимметрии разработаны и апробированы на пилотной установке технологические приемы получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля.

2. Установлены эффективные режимы технологии получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля: 17 М NaOH; температура раствора 70 °С; частота переменного синусоидального тока 20 Гц; асимметричный переменный синусоидальный ток при соотношении анодной плотности тока к катодной, равной 2,5, при которых производительность процесса возрастает в 8 раз.

3. Установлено, что наложение ультразвукового поля частотой 20...100 кГц на никелевые электроды приводит к увеличению скорости образования порошка в 2 раза. Использование эффективного технологического режима и наложение ультразвука позволяет повысить производительность процесса в 16 раз.

4. Термогравиметрическими и рентгенофазными методами установлено влияние температуры термообработки на фазовый состав продуктов электрохимического синтеза. Показано, что в зависимости от условий электролиза

образуется гидратированный продукт переменного состава, который полностью переходит в NiO при температуре 300 °С.

5. Разработана инженерная методика расчета основных параметров процесса получения порошка оксида никеля на переменном синусоидальном токе различной частоты и асимметрии с применением ультразвукового излучения, позволяющая осуществлять масштабный переход при аппаратурно-технологическом оформлении промышленного производства ультрамикродispersного порошка оксида никеля.

6. Рекомендовано перед стадией отделения фильтрацией ультрамикродispersного порошка оксида никеля производить нейтрализацию щелочи уксусной кислотой, что позволяет снизить количество промывных вод на 50% и уменьшить время проведения стадии на 60%.

7. Ультрамикродispersный порошок оксида никеля, полученный электролизом на переменном синусоидальном токе, внедрен ООО «НаноТех-Центр» (г. Тамбов) для использования в технологии производства углеродных наноматериалов.

**Апробация работы.** Основные положения, результаты и выводы, содержащиеся в диссертации, докладывались на региональных и международных научно-практических конференциях: Всероссийской школе семинаре молодых ученых, преподавателей, аспирантов и менеджеров малых предприятий (Тамбов, 2007); Всероссийской научной школе для молодежи «Современные аспекты твердотельной электрохимии» (Москва, 2009); Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева (Москва, 2009); 9<sup>th</sup> International Frumkin Symposium «Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century» (Moscow, 2010); Международной конференции «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов, 2011).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, пять из которых в журналах, рекомендованных ВАК, 1 патент.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа содержит 175 страниц, в том числе 67 рисунков, 15 таблиц, список используемых источников из 145 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость. Представлены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен обзор существующих методов получения порошков оксида никеля. Рассмотрены и обобщены литературные данные по электрохимическому поведению металлов при наложении переменного синусоидального тока различной формы и частоты. Проанализировано влияние ультразвукового воздействия на электрохимические процессы.

Показано, что в опубликованных работах отсутствуют научно-обоснованные рекомендации по эффективным режимам осуществления процессов

получения порошков оксидов металлов заданного состава электролизом на переменном токе. Поставлены задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** описаны методы и объекты исследований. Для экспериментального исследования процесса получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля была сконструирована установка, позволяющая варьировать частоту переменного синусоидального тока в пределах 10...500 Гц. Электроды для препаративного электролиза изготавливали из никеля марки Н-0 в виде прямоугольных пластин с площадью поверхности 4 см<sup>2</sup>. Электролиз проводили в термостатированной ячейке объемом 200 мл. Электроды и термометр закреплялись во фторопластовой крышке. Постоянная температура раствора в ячейке поддерживалась при помощи термостата. Скорость растворения никеля определялась весовым методом по убыли массы электрода.

Влияние условий электролиза на скорость разрушения никелевых электродов изучали в растворе гидроксида натрия «ч.д.а.» с концентрацией 1...17 М.

Для получения асимметричного переменного тока была сконструирована и изготовлена установка, позволяющая получать асимметричный переменный ток с различными значениями амплитуды и одинаковой продолжительностью полупериодов анодного и катодного токов.

Воздействие ультразвука (20...100 кГц) на скорость разрушения никелевых электродов изучалось с помощью специально собранной для этих целей установки, состоящей из генератора, усилителя мощности и излучателя.

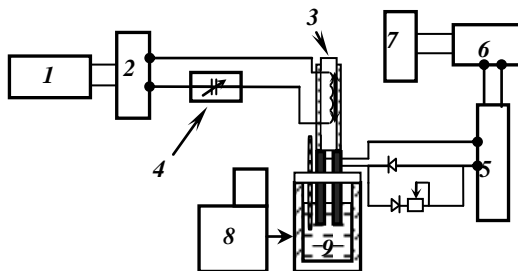
Приведено описание технологии получения порошка оксида никеля, включающей в себя следующие стадии: приготовление раствора; подача реакционной массы в электролизер; получение порошка оксида никеля под действием переменного тока; отстаивание, декантация, нейтрализация уксусной кислотой, фильтрование, промывка, сушка целевого продукта.

Порошки оксида никеля исследовались методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, БЭТ, рентгенофазовым анализом. Химический состав порошка анализировался энергодисперсионным методом на электронном микроскопе Neon-24, оснащенного соответствующей приставкой.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) на стационарном дисковом никелевом микроэлектроде получены с использованием установки СВА-1БМ, модуля АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB и трехэлектродной электрохимической ячейки. ЦВА на синусоидальном токе сняты на стационарном дисковом никелевом микроэлектроде с использованием генератора ГЗ-118, потенциостата EP 22, модуля АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB. Запись вольтамперограмм на обеих установках осуществляли с помощью персонального компьютера. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Скорость сканирования потенциала устанавливали в пределах 0,02...500 В/с. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода сравнения.

В **третьей главе** описано аппаратно-технологическое оформление синтеза порошка оксида никеля на переменном токе и результаты исследова-

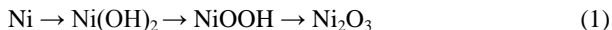
ния. Изучены основные закономерностей формирования ультрамикродисперсного порошка оксида никеля электролизом на переменном синусоидальном токе различной частоты и асимметрии при наложении ультразвукового излучения на электроды. Установка для получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля представлена на рис. 1. Ток и напряжение в цепи контролировались с помощью измерительных приборов. На основании предварительных экспериментов для получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля был выбран раствор гидроксида натрия.



**Рис. 1. Схема электрической части:**

1, 7 – генераторы; 2, 6 – усилители; 3 – излучатель; 4 – магазин емкостей;  
5 – ламп; 8 – термостат; 9 – электролизер

В связи с периодической сменой полярности на электродах при наложении переменного синусоидального тока происходит протекание ряда последовательных и параллельных окислительно-восстановительных и механических процессов: в анодный полупериод образование оксидных зародышей по схеме (1) и выделение кислорода



в катодный полупериод происходит частичное восстановление образующихся оксидов и выделение водорода, который способствует механическому отрыву частиц от поверхности электрода.

Как показали исследования, с ростом концентрации щелочи скорость расхода никеля увеличивается. При этом уменьшается напряжение на клеммах электролизера и затраты электроэнергии. Максимальная скорость образования порошка наблюдается в 17 М растворе NaOH, при плотности тока 2,5 А/см<sup>2</sup>.

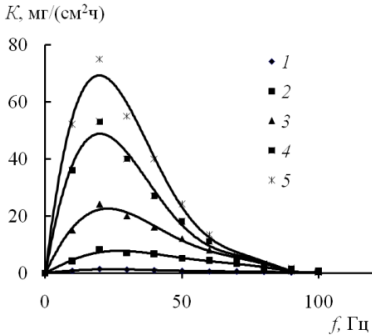
Дальнейшее повышение плотности тока приводит к интенсивному выделению газа и резким колебаниям тока в электрической цепи установки, вместе с этим происходит интенсивный разогрев электролита и его выкипание, которое требует корректировки концентрации электролита. Поэтому повышение плотности тока более 2,5 А/см<sup>2</sup> технологически нецелесообразно. Установлено, что максимальная скорость образования порошка наблюдается при температуре 70 °С (повышение и понижение температуры приводит к снижению скорости расхода никелевого электрода).

Исследование влияния частоты переменного синусоидального тока на скорость расхода никелевого электрода показало, что с максимальной скоростью образование порошка оксида никеля во всех исследованных растворах



гидроксида натрия наблюдается при частоте переменного тока 20 Гц (в 3 раза больше, чем при использовании частоты тока 50 Гц), что позволяет снизить расход электроэнергии на 74% и повысить производительность аппарата. При частотах более 100 Гц скорость разрушения никелевых электродов практически не зависит от частоты накладываемого тока (рис. 2). При частоте переменного тока менее 20 Гц, скорость расхода никелевого электрода несколько снижается. Видимо, это связано с тем, что при частотах менее 20 Гц поверхность никелевого электрода успевает сильнее пассивироваться, на поверхности образуется плотная оксидная пленка, которую выделяющейся в катодный полупериод водород уже не способен сорвать.

Применение асимметричного переменного тока позволило интенсифицировать процесс расхода никеля. Так скорость расхода никелевых электродов проходит через максимум при  $i_k = 1 \text{ A/cm}^2$  и  $i_a = 2,5 \text{ A/cm}^2$ . При уменьшении плотности тока в катодный полупериод менее  $1 \text{ A/cm}^2$  не достигаются потенциалы интенсивного выделения водорода и убыль массы электродов снижается. При  $i_k$  более  $1 \text{ A/cm}^2$  происходит интенсивное выделение водорода, на окисление которого в анодный полупериод расходуется ток. Соответственно доля тока, идущего на образование оксидов, уменьшается. Максимальная скорость расхода  $64 \text{ мг/(см}^2\cdot\text{ч)}$  никеля наблюдается при отношении анодной плотности тока к катодной равной 2,5 (табл. 1).



**Рис. 2. Зависимость скорости расхода никеля от частоты переменного тока при различных концентрациях гидроксида натрия, М:**  
1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 13; 5 – 17

**1. Зависимость скорости расхода никелевых электродов от соотношения токов в катодные и анодные полупериоды**

Плотность тока, А/см <sup>2</sup>		K, мг/(см <sup>2</sup> ·ч)
<i>i</i> <sub>а</sub>	<i>i</i> <sub>к</sub>	
2,5	2,5	20
2,5	2	35
2,5	1,5	42
2,5	1	64
2,5	0,5	35
2,5	0,1	5

Наложение ультразвукового поля частотой 20...100 кГц на никелевые электроды приводит к увеличению скорости образования порошка в 2 раза. По-видимому, ультразвуковое воздействие способствует снятию с электродов продуктов окисления, при этом происходит обновление поверхности электрода. Применение ультразвукового поля позволяет увеличить предельно-допустимую плотность тока до 3,5 А/см<sup>2</sup>.

Технологических параметры процесса синтеза порошка оксида никеля при различных режимах приведены в табл. 2.

## 2. Технологические характеристики процесса получения порошка оксида никеля

$C, M$	$f, Гц$	$f_{yz}, кГц$	$i, A/cm^2$	$U, B$	$t, °C$	$K, мг/(см^2 \cdot ч)$	$W, кВт \cdot ч/кг^*$
17	50	—	$i_a = i_k = 2,5$	4	70	24	96
17	20	—	$i_a = i_k = 2,5$	4	70	75	38
17	50	—	$i_a = 2,5; i_k = 1$	4	70	64	36
17	50	35	$i_a = i_k = 2,5$	3,3	70	48	39
17	20	35	$i_a = i_k = 2,5$	3,3	70	150	12,7

\* Расход электроэнергии приведен в пересчете на соответствующий оксид никеля.

**Исследование состава и свойств продуктов электролиза.** По данным электронной микроскопии полученные порошки полидисперсны. Частицы имеют плоскую структуру с «рваными» краями. Проведенные исследования методами сканирующей микроскопии показали, что размер частиц получаемого оксида никеля зависит от применяемой частоты переменного синусоидального тока. Порошки оксида никеля, полученные при частоте тока 20 Гц, представляют собой агломераты одиночных частиц с размерами, приведенными к сферическому: 40...100 нм. При частоте тока 50 Гц размер частиц находится в диапазоне 10...40 нм (рис. 3). Дальнейшее увеличение частоты тока приводит к формированию порошков оксида никеля с размерами до 25 нм. Воздействие ультразвука на поверхность электродов помимо увеличения выхода продукта позволяет добиться получения порошка с небольшим разбросом размеров частиц  $12 \pm 3$  нм.

С ростом частоты переменного тока происходит уменьшение размеров частиц, что связано, по-видимому, с уменьшением времени образования оксидных зародышей в анодный полупериод тока с ростом частоты изменения полярности электрода.

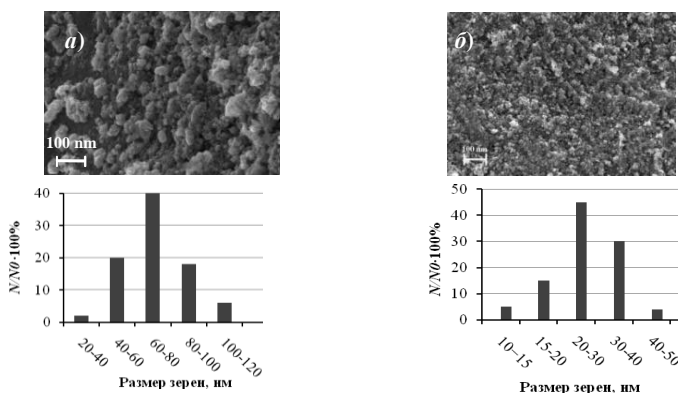


Рис. 3. Микрофотография и распределение частиц порошка оксида никеля по размерам, полученного при частоте тока, Гц: а – 20; б – 50

Состав получаемых порошков зависит от применяемой частоты тока и его асимметрии. Так в 17 М NaOH при частоте тока 20 Гц тока получаются порошки черного цвета, характерные для трехвалентных соединений никеля, что подтверждается исследованиями элементного состава порошков (табл. 3). При частотах переменного тока 70 Гц и выше, при той же плотности тока, образуется преимущественно смесь оксидов двухвалентного никеля нестехиометрического состава зеленого цвета. При  $i_a$  более  $0,25 \text{ А/см}^2$  во всех случаях получают порошки оксидов трехвалентного никеля черного цвета, а при  $i_a 0,25 \text{ А/см}^2$  – оксиды двухвалентного никеля (табл. 3).

### 3. Элементный состав порошков оксида никеля, полученного при различных режимах

$f, \text{ Гц}$		20	50	70	50
$i, \text{ А/см}^2$		$i_a = i_k = 2,5$	$i_a = i_k = 2,5$	$i_a = i_k = 2,5$	$i_a = 0,25, i_k = 2,5$
Ni	Атомный, %	39,79	39,93	46,20	48,08
О		58,90	58,30	52,82	49,82
Примеси		1,31	1,77	0,98	2,08
Соотношение О/Ni		1,48	1,46	1,14	1,01

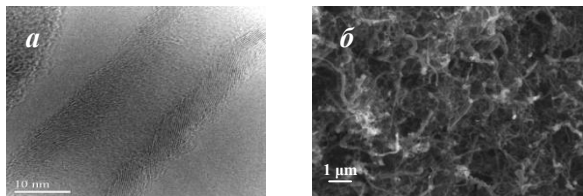
Значения удельной поверхности и кажущийся объем микро- и мезопор порошков, полученных при максимальных по выходу продукта режимах (17 М NaOH,  $f = 20 \text{ Гц}$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), измеренные многоточечным методом БЭТ, равны соответственно  $90 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,053 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Проведенный дифференциально-термический анализ показал, что данный продукт представляет собой сложную гидратированную систему оксидов никеля, которые дегидратируют ступенчато. Первый из эндотермических эффектов в интервале  $5...150 \text{ }^\circ\text{C}$  свидетельствует об удалении свободной влаги из продукта, потеря массы при этом составляет 2,41 %. Второй и последующие эндотермические эффекты в интервале  $150...290 \text{ }^\circ\text{C}$ , по-видимому, связаны с удалением гидратной воды. При температуре  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит переход из трехвалентного состояния никеля в двухвалентное, что подтверждается также данными рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ порошков оксид никеля, высушенных при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , показал, что порошок оксида никеля рентгеноаморфный. Результаты РФА анализа позволяют констатировать, что при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается начало кристаллизации рентгеноаморфных образцов. На рентгенограммах обнаружены рефлексy, соответствующие межплоскостным расстояниям 0,242, 0,207, 0,1474, 0,1259 нм по совокупности которых прокаленные образцы можно идентифицировать как оксид никеля (II). При повышении температуры обработки до  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  частицы приобретают правильные формы, происходит кристаллизация порошков и увеличение их размеров.

Полученные порошки оксида никеля, предварительно восстановленные током водорода, испытывались при синтезе углеродных наноструктурированных материалов в лабораторном реакторе с индукционным нагревом. Испытания показали перспективность использования полученных порошков в качестве катализаторов синтеза УНМ, как альтернатива применяющимся в настоящее

время катализаторам, синтезированных традиционным методом «мокрого» сжигания, отличающихся большими выбросами в атмосферу загрязняющих веществ. При этом получают углеродные волокна морфологии «стопка чашек» с углом конусности  $20...46^\circ$ , внешним диаметром  $21...30$  нм и внутренним диаметром  $7...12$  нм, длиной до  $3$  мкм (рис. 4). Выход продукта на единицу массы восстановленного катализатора составляет  $11 \text{ г/г}_{\text{кат}}$ .

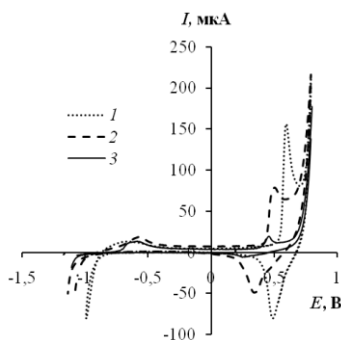
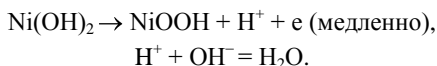


**Рис. 4. Изображение УНМ, полученные методами просвечивающей (а) и сканирующей (б) электронной микроскопии:**  
а – одиночная многослойная нанотрубка; б – общий вид

В четвертой главе представлены результаты электрохимических исследований, необходимые для объяснения закономерностей разрушения никелевых электродов под действием переменного тока в препаративном синтезе и разработки технологической схемы.

На рисунке 5 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА), снятые в растворах гидроксида натрия различной концентрации при скорости развертки потенциала  $20 \text{ мВ/с}$ . При анодной поляризации в области потенциалов  $-0,85...-0,37$ ;  $-0,82...-0,4$ ;  $-0,75...-0,45 \text{ В}$  для  $1, 10, 17 \text{ М}$  раствора щелочи соответственно, возможны ионизация адсорбированного на поверхности водорода и образование двухвалентных соединений никеля.

По мере сдвига потенциала в положительную сторону в области потенциалов  $0,3...0,65 \text{ В}$  на ЦВА наблюдаются пики. В области потенциалов  $0,44...0,55 \text{ В}$ ,  $0,35...0,44 \text{ В}$ ,  $0,3...0,37 \text{ В}$  для  $1, 10, 17 \text{ М}$  раствора щелочи соответственно, возможно протекание реакции образования  $\text{NiOOH}$ . Установлено, что производная  $(dE/d\lg i)_{\text{pH}}$  не зависит от pH и равна  $0,12 \text{ В}$ , а производная  $(d\lg i/d\lg a_{\text{OH}^-})_{\eta} = 0$ , соответственно схему образования трехвалентного соединения никеля можно записать:



**Рис. 5. ЦВА, снятые при скорости развертки потенциала  $20 \text{ мВ/с}$  в растворах  $\text{NaOH}$ , с концентрацией, М:**  
 $I - 1$ ;  $2 - 10$ ;  $3 - 17$

При дальнейшей поляризации по мере увеличения толщины оксидного слоя, по-видимому, происходит переход  $\text{NiOOH}$  в  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , сопровождающийся уменьшением тока за счет образования оксидного слоя с меньшей электропроводностью.

В связи с тем, что в препаративном синтезе нами установлена возможность образования порошка оксида никеля в диапазоне частот 10...100 Гц проведено исследование поведения никеля при скоростях развертки потенциала близким к этим частотам (2...500 В/с). На ЦВА, полученных при высоких скоростях развертки потенциала, участки кривых, соответствующие той или иной реакции, выражены менее четко, чем при низких скоростях развертки. Следует отметить, что при скоростях развертки потенциала (2...200 В/с) при сканировании от потенциала воздушноокисленного никелевого электрода до 0,6 В в концентрированных растворах гидроксида натрия после циклирования в течение 5 минут на поверхности никелевого электрода наблюдаются следы разрушения. Электрод покрывается слоем ультрамикродисперсного порошка. Поверхность же никелевого электрода, циклирование которого проводилось в растворах гидроксида натрия с концентрацией 1...5 М, остается блестящей. Проведенные расчеты, с учетом пропорциональности площади под пиком кривой  $E - I$  количеству протекшего через систему электричества, показали, что при малых концентрациях щелочи количество электричества пошедшее на анодный процесс образования оксидов, соизмеримо с количеством электричества, пошедшим на восстановительные процессы. Следствием этого является отсутствие накопления оксидов и расхода никелевого электрода. Повышение концентрации гидроксида натрия приводит к увеличению этого соотношения и количества осыпавшегося оксида никеля. При концентрации щелочи, равной 17 М, оно достигает 4,94 (табл. 4).

**4. Влияние концентрации NaOH на соотношение количества электричества, пошедшего на анодные процессы образования оксидов  $q_a$  и катодные процессы их восстановления  $q_k$**

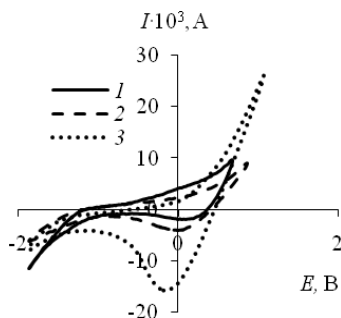
$C, \text{ моль/дм}^3$	1	2	5	7	10	13	15	17
$q_a / q_k$	1,04	1,39	1,57	1,75	2	2,9	3,8	4,94

При смещении начального катодного потенциала поляризации электрода ( $E_1$ ) в отрицательную сторону разрушение никелевых электродов значительно усиливается во всех исследуемых растворах гидроксида натрия. Этому способствует водород, выделяющейся в катодный полупериод, который срывает невосстановившуюся часть оксидов с поверхности электрода. Причем, чем ниже концентрация гидроксида натрия, тем отрицательнее должен быть смещен начальный катодный потенциал, для того чтобы началось осыпание ультрамикродисперсного порошка.

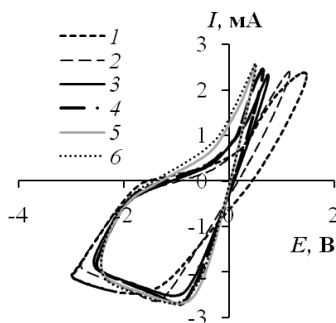
Влияние максимального задаваемого значения анодной поляризации ( $E_2$ ), на процессы окисления и восстановления, происходящие на никелевых электродах в 17 М NaOH при больших скоростях сканирования потенциала, показано на рис. 6. Цвет и состав оксидов зависит от задаваемого в анодной

полупериод потенциала. Так в 17 М NaOH при  $E_2$  до 0,4 В продукты разрушения никелевого электрода имеют зеленый цвет, характерный для двухвалентных соединений никеля. При задании анодного потенциала поляризации более 0,4 В визуально наблюдается увеличение скорости осыпания оксидов никеля, а также изменение цвета образующихся порошков на черный, характерный для трехвалентных соединений никеля, что подтверждается также исследованием элементного состава порошка.

Таким образом, установлены определенные значения  $E_1$  и  $E_2$ , индивидуальные для каждой концентрации щелочи, отрицательнее и положительнее которых соответственно возможно разрушение электрода. Интенсивность разрушения тем выше, чем больше разность между максимально допустимыми значениями  $E_1$  и  $E_2$ .



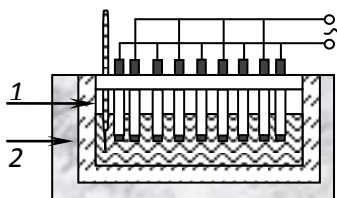
**Рис. 6.** ЦВА, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH при скорости сканирования потенциала, соответствующей 50 Гц при циклировании от  $E_1 = -1,8$  В до  $E_2$  (В): 1 – 0,6; 2 – 0,8; 3 – 1



**Рис. 7.** ЦВА, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH при различных частотах переменного синусоидального тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

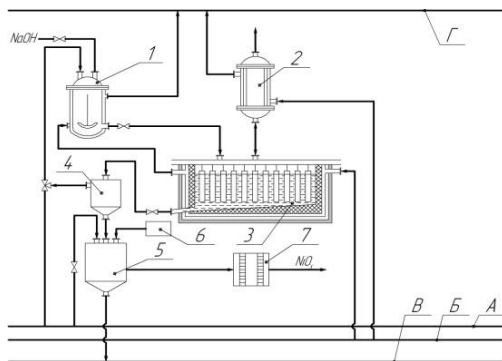
Изучено поведение никелевого электрода при наложении переменного синусоидального тока различной частоты. На рисунке 7 приведены ЦВА, снятые в 17 М растворе NaOH при частоте синусоидального тока 20...200 Гц. Характер протекающих процессов зависит от частоты тока. При частотах переменного тока 70 Гц и выше не достигаются потенциалы образования трехвалентных соединений никеля. При частотах ниже 70 Гц достигаются потенциалы образования трехвалентных соединений никеля (рис. 7, кривые 1 – 3). Соответственно в зависимости от частоты переменного тока изменяется цвет и состав получаемых порошков, что согласуется с данными элементного анализа. Подобную закономерность мы наблюдали при получении порошка оксида никеля в препаративном синтезе и при съемке ЦВА.

В пятой главе приведены рекомендации по масштабированию и аппаратно-технологическому оформлению процесса синтеза порошка оксида никеля, методика расчета основных размеров аппарата, а также энергетических параметров процесса электрохимического синтеза. Предложена конструкция электролизера с параллельным включением электродов и наложением ультразвукового излучения производительностью 200 кг/год (рис. 8).



**Рис. 8. Схема электролизера для получения порошков оксида никеля при наложении переменного синусоидального тока в ультразвуковом поле:**  
1 – электролизер с рубашкой;  
2 – ультразвуковая ванна

Данные препаративного синтеза и электрохимических исследований позволили разработать технологическую схему производства ультрамикродispersного порошка оксида никеля (рис. 9).



**Рис. 9. Технологическая схема процесса синтеза порошка оксида никеля электролизом на переменном синусоидальном токе при наложении ультразвукового излучения:**  
1 – реактор для приготовления раствора щелочи; 2 – конденсатор; 3 – электролизер; 4 – отстойник; 5 – фильтр; 6 – дозатор уксусной кислоты; 7 – сушилка; А – вода дистиллированная; Б – хладагент; В – раствор ацетата натрия на вторичную использование; Г – линия отвода хладагента

Приготовление раствора гидроксида натрия осуществляется в аппарате 1. Выделяющаяся при растворении излишняя теплота (с целью поддержания заданной температуры раствора) отводится хладагентом, поступающим из теплообменника электролизера. Раствор щелочи с температурой 70 °С подается в электролизер 3. После заполнения рабочей зоны электролизера на электроды подается напряжение переменного тока. Выделяющееся в ходе электролиза «джоулево» тепло с помощью хладагента направляется в теплообменник реактора 1 для поддержания необходимой температуры раствора щелочи, так как после завершения процесса растворения гидроксида натрия в воде прекращается выделение теплоты в аппарате 1.

Общая рабочая поверхность электродов определяется выражением  $S_{\text{ог}} = S_r (n - 1)$ .

Токовая нагрузка рассчитывается по формуле  $I_{\text{ог}} = i S_{\text{ог}} / 2$ .

Производительность аппарата  $P = CKS_{\text{ог}}$ .

Скорость расхода никеля  $K$  рассчитывается по формуле  $K = \Delta m / (S_r \tau)$ .

Перемещение всей конструкции электродной рамы по мере расхода никелевых электродов производится опускающим механизмом с определенной скоростью:  $Z = \Delta m / (\rho S_r \tau)$ .

Количество теплоты, выделяющееся при растворении щелочи в воде  $E_{\text{раств}} = c_{\text{эл}} m_{\text{эл}} \Delta t$ .

Основными составляющими расхода электрической энергии, потребляемой установкой в стационарном режиме работы, являются затраты на электрохимические реакции и внутренние электрические сопротивления:

$$E_{\text{об}} = E_{\text{эx}} + E_m.$$

Энергия, затрачиваемая на электрохимические реакции, непосредственно связана с выходом по току выражением  $E_{\text{эx}} = \eta E_{\text{об}}$ .

Выделяющееся «джоулево» тепло расходуется на нагрев электролита, потери тепла с отходящим водородом и через корпус электролизера. Затраты энергии на нагрев электролита составляют

$$E_{\text{эл}} = m_{\text{эл}} c_{\text{эл}} (t_{\text{эф}} - t_{\text{нэл}}).$$

Расход энергии на потери тепла с отходящим из электролизера водородом рассчитывается по уравнению

$$E_{\text{H}_2} = G_{\text{H}_2} c_p^{\text{H}_2} t_{\text{эф}}.$$

С учетом теплоизоляции аппарата принимаем потери энергии в виде тепла в окружающую среду, равными 5%:  $E_{\text{пот}} = 0,05 E_m$ .

Для поддержания оптимальной температуры раствора электролита в процессе получения порошка оксида никеля, проводимого при высоких плотностях тока, необходимо отводить вторичное тепло, с помощью водяной охлаждающей рубашки и змеевиков. Рассчитать эту энергию, отводимую в виде тепла, позволяет уравнение

$$E_{\text{изб}} = E_m - E_{\text{эл}} - E_{\text{H}_2} - E_{\text{пот}}.$$

Избыточное «джоулево» тепло отводится с помощью охлаждающей воды, ее расход рассчитывают по уравнению

$$G_{\text{хл}} = \frac{0,95 E_{\text{об}} (1 - \eta) - E_{\text{эл}} - E_{\text{H}_2}}{c_p^{\text{H}_2\text{O}} (t_{\text{к}} - t_{\text{н}})}.$$

Стадия отмывки является наиболее трудоемкой в схеме получения порошка оксида никеля. Нейтрализация щелочи на первом этапе отмывки уксусной кислотой приводит к снижению затрат промывных вод на 50% , при этом также уменьшается время на эту операцию на 60%.

Расход уксусной кислоты, необходимый для нейтрализации щелочи на первом этапе промывки, рассчитывается по формуле

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (V_{\text{р-ра}} \rho_{\text{р-ра}} M_{\text{CH}_3\text{COOH}} / M_{\text{NaOH}}) \cdot 100 / W_{\text{CH}_3\text{COOH}}.$$

Электрическое питание электролизера в зависимости от желаемых характеристик получаемого продукта может быть осуществлено различным образом, как на симметричном, так и на асимметричном токе различной частоты, а также с применением ультразвука ( $f_{\text{уз}}$ ).

Приведен расчет экономической эффективности разработанного процесса в ценах 2010 года.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что скорость электрохимического расхода никеля в 1...17 М растворе гидроксида натрия растет с увеличением концентрации щелочи. Показано, что с ростом концентрации гидроксида натрия, соотношение ко-



личества электричества, пошедшего на анодный процесс образования оксидов, к количеству электричества, пошедшего на их восстановление, увеличивается.

2. Показано, что максимальная скорость образования порошка оксида никеля достигается при частоте тока, равной 20 Гц, при частотах более 100 Гц разрушение электродов практически прекращается. При частотах 10...50 Гц образуется черный порошок состава  $\text{NiO}_{1,48}$ , а при частотах более 70 Гц – зеленая смесь двухвалентных соединений никеля нестехиометрического состава  $\text{NiO}_{1,14}$ . Установлено: связано это с тем, что при частотах более 70 Гц потенциал никелевого электрода не достигает значения, при котором возможно образование трехвалентных соединений никеля.

3. Впервые установлено, что варьирование частоты переменного синусоидального тока позволяет, получать порошки оксида никеля с заданным гранулометрическим составом (20 Гц: 40...100 нм, 30 Гц: 20...70 нм, 50 Гц: 10...40 нм, 70 Гц: 10...25 нм).

4. Обнаружена интенсификация расхода никеля при электролизе переменным асимметричным током в 17 М NaOH. Установлено, что максимальная скорость получения порошка оксида никеля в 17 М NaOH наблюдается при соотношении анодной плотности к катодной, равной 2,5.

5. Найдено, что при наложении ультразвука (20...100 кГц) скорость расхода никеля увеличивается в 2 раза. При этом затраты электроэнергии снижаются на 50%. Наложение ультразвукового воздействия позволяет получать порошки оксида никеля с размерами частиц от  $12 \pm 3$  нм.

6. Найдены условия, при которых скорость получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля максимальна: 17 М NaOH, 70 °С, частота переменного синусоидального тока 20 Гц, плотность тока 2,5 А/см<sup>2</sup>, частота ультразвукового излучения 20...100 кГц. При этом достигаются затраты электроэнергии 12,7 кВт·ч/кг.

7. На основе исследования особенностей технологического процесса разработаны экологически чистые лабораторный способ и малоотходная технологическая схема получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля на переменном асимметричном синусоидальном токе с применением ультразвукового излучения, позволяющая повысить производительность процесса в 16 раз и исключить образование твердых отходов.

8. Приведена инженерная методика расчета электродного блока электролизера для получения порошка оксида никеля на переменном синусоидальном токе с применением ультразвукового излучения, позволяющая производить масштабный переход к опытно-промышленной установке.

9. Ультрамикродисперсный порошок оксида никеля, полученный электрохимическим способом, внедрен для использования в качестве катализатора в технологию производства углеродных наноматериалов в ООО «НаноТех-Центр» (г. Тамбов). При этом экономическая эффективность разработанного процесса синтеза порошка оксида никеля обеспечивается уменьшением себестоимости продукта на 30%, что составляет 195,2 тыс. р. год (в ценах 2010 года) и значительным снижением затрат на утилизацию отходов по сравнению с существующим традиционным способом получения катализатора методом «мокрого» сжигания.

### Условные обозначения

$S_r$  – рабочая поверхность одного электрода,  $\text{см}^2$ ;  $S_{\text{об}}$  – общая поверхность электродов,  $\text{см}^2$ ;  $n$  – число электродов;  $\Delta m$  – убыль массы электрода,  $\text{мг}$ ;  $K$  – скорость расхода электродов,  $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $Z$  – скорость опускания электродов,  $\text{см}/\text{ч}$ ;  $\rho$  – плотность никеля,  $\text{мг}/\text{см}^3$ ,  $P$  – производительность аппарата,  $\text{кг}/\text{ч}$ ;  $C$  – коэффициент, учитывающий образование гидратированного оксида никеля из металлического никеля;  $E_{\text{эж}}$  – энергия, расходуемая на электрохимические реакции,  $\text{Дж}$ ;  $E_{\text{раств}}$  – энергия, выделяемая при растворении гидроксида натрия в воде,  $\text{Дж}$ ;  $E_m$  – энергия, выделяющаяся в виде «джоулева» тепла,  $\text{Дж}$ ;  $m_{\text{эл}}$  – масса электролита в электролизере,  $\text{кг}$ ;  $c_{\text{эл}}$  – удельная теплоемкость электролита,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $t_{\text{эф}}$  – эффективная температура процесса,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{нэл}}$  – начальная температура электролита,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $G_{\text{H}_2}$  – расход водорода,  $\text{кг}/\text{ч}$ ;  $c_{\text{p}}^{\text{H}_2}$  – удельная теплоемкость водорода,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $G_{\text{хл}}$  – расход охлаждающей воды,  $\text{кг}/\text{ч}$ ;  $c_{\text{p}}^{\text{H}_2\text{O}}$  – удельная теплоемкость охлаждающей воды,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $t_{\text{к}}$ ,  $t_{\text{н}}$  – начальная и конечная температура охлаждающей воды,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  – масса кислоты, необходимая для нейтрализации,  $\text{мл}$ ;  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора гидроксида натрия,  $\text{мл}$ ;  $\rho_{\text{р-ра}}$  – плотность раствора гидроксида натрия,  $\text{г}/\text{мл}$ ;  $W_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  – массовая доля уксусной кислоты, %.

### Основное содержание диссертации представлено в следующих работах

*В периодических изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:*

1. Острожкова (Никифорова), Е.Ю. Электрохимическое поведение воздушноокисленного никеля в концентрированных растворах гидроксида натрия / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), А.Б. Килимник // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2009. – Т. 15, № 1. – С. 147 – 153.
2. Острожкова (Никифорова), Е.Ю. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), А.Б. Килимник // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2009 – Т. 15, № 3. – С. 604 – 615.
3. Килимник, А.Б. Установка для изучения электродных процессов на переменном токе // А.Б. Килимник, Е.Ю. Острожкова (Никифорова) // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 16, № 1. – С. 74 – 79.
4. Острожкова (Никифорова), Е.Ю. Электрохимическое разрушение никеля в щелочных растворах под действием переменного тока / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), А.Б. Килимник // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 3. – С. 27 – 31.
5. Острожкова (Никифорова), Е.Ю. Влияние частоты переменного синусоидального тока на скорость разрушения никелевого электрода / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), А.Б. Килимник // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2011. – № 5. – С. 109 – 113.

*В других изданиях:*

6. Острожкова (Никифорова), Е.Ю. Электрохимические способы получения порошков металлов / Е.Ю. Острожкова (Никифорова) // Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образование : сб. тр. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – С. 132 – 136.

7. Электрохимическое получение ультрамикродисперсного порошка оксида никеля и его применение в процессе газофазного образования нанотрубок при пиролизе углеводородного сырья / А.Б. Килимник, Е.Ю. Острожкова (Никифорова), Е.С. Бакунин, А.В. Рухов // Междунар. конф. Рос. химического общества им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». – М. : Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. – С. 127.

8. Острожкова (Никифорова), Е.Ю. К вопросу об использовании электролитического порошка оксида никеля для синтеза углеродных нанотрубок / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), А.В. Рухов, А.Б. Килимник // Нанотехнологии. – 2008. – № 4. – С. 47 – 53.

9. Острожкова (Никифорова), Е.Ю. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое поведение никеля в 17 М растворе гидроксида натрия / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), А.Б. Килимник, Е.С. Бакунин // Всерос. науч. шк. для молодежи «Современные аспекты твердотельной электрохимии». – М. : Изд-во ООО НОЦ «Росинтал», 2009. – С. 154.

10. Синтез мелкодисперсного порошка оксида никеля электролизом на переменном токе и его применение в качестве катализатора при пиролизе углеводородов / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), Д.В. Образцов, А.Б. Килимник, В.П. Шелуховостов // XIII Междунар. науч.-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии-2010». – Иваново : Изд-во Иванов. гос. химико-технол. ун-та, 2010. – С. 331.

11. Ostozkova (Nikiphorova), E.Yu. Influence of concentration of sodium hydroxide on electrochemical destruction of nickel alternating current / E.Yu. Ostozkova (Nikiphorova), A.B. Kilimnik // 9<sup>th</sup> International Frumkin Symposium «Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century». – М. : Изд-во ИФХРАН, 2010. – Р. 176.

12. Разработка электрохимического способа получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля электролизом на переменном синусоидальном токе / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), Д.В. Образцов, А.В. Рухов, А.Б. Килимник // II Всероссийская научно-инновационная молодежная конференция с международным участием «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент». – Тамбов : Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – С. 235 – 237.

13. Острожкова, (Никифорова) Е.Ю. Электрохимическое получение порошка оксида никеля на переменном токе заданного гранулометрического состава / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), А.Б. Килимник // Междунар. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии». – Саратов : Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2011. – С. 168 – 171.

14. Решение о выдачи патента от 01.04.2011. Способ получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля / А.Б. Килимник, Е.Ю. Острожкова (Никифорова). Заявка № 2010108875 (012397) от 09.03.10.