

УДК 54.057:544.653:621.13:661.13

В. Л. КОВАЛЕНКО, В. А. КОТОК

**ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , ПОЛУЧЕННОГО В ЩЕЛЕВОМ ДИАФРАГМЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТА НАТРИЯ**

Изучены структурные и электрохимические характеристики образцов гидроксида никеля, синтезированных в щелевом диафрагменном электролизере в присутствии в католите сульфата натрия различной концентрации. Показана возможность синтеза высоко электрохимически активного гидроксида никеля с оптимальной кристаллической структурой и кристалличностью при различном содержании сульфата натрия. Отрицательного влияния сульфата натрия не выявлено. Полученные данные позволят создать высокоэффективную промышленную технологию непрерывного электрохимического получения гидроксида никеля.

**Ключевые слова:** гидроксид никеля, щелевой диафрагменный электролизер, щелочные аккумуляторы, кристалличность, циклическая вольтамперограмма.

Вивчені структурні та електрохімічні характеристики зразків гідроксиду нікелю, синтезованих в щілинному діафрагмовому електролізері в присутності в католіті сульфату натрію різної концентрації. Показана можливість синтезу високо електрохімічно активного гідроксиду нікелю з оптимальною кристалічною структурою та кристалічністю при різному вмісті сульфату натрію. Негативного впливу сульфату натрію не виявлено. Отримані дані дозволять створити високоєфективну промислову технологію безперервного електрохімічного отримання гідроксиду нікелю.

**Ключові слова:** гідроксид нікелю, щілинний діафрагмовий електролізер, лужні акумулятори, кристалічність, циклічна вольтамперограма.

This investigation deals with the development of the industrial technology for continuous electrochemical obtaining of nickel hydroxide with high electrochemical properties. One of the main requirements of industrial technology is water recycling. Water recycling in the nickel hydroxide obtaining from sulfate salts will increase of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration. Therefore the influence of sodium sulfate addition on the structural and electrochemical properties has been investigated. Samples of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  has been synthesised with continuous electrochemical method in slit diaphragm electrolyzer under such condition:  $i_c=12 \text{ A/dm}^2$ , catholite 0.2 M  $\text{NiSO}_4$ , catholite and anolite flow speeds are 0.2 l/h. After obtaining nickel hydroxide was filtered by vacuum pump, dried at  $90^\circ\text{C}$ , washed from soluble salt and redried. The samples have been characterized by XRD and cycling voltammogram.

The possibility of synthesis of high electrochemical active nickel hydroxide with optimal structure and crystallinity, has been shown. The negative influence of sodium sulfate addition under all studied concentrations has not found.

The results of this investigation will be used for development of highly effective continuous industrial technology of electrochemical obtaining of the nickel hydroxide.

**Keywords:** nickel hydroxide, slit diaphragm electrolyzer, alkaline secondary cell, crystallinity, cycling voltammogram.

**Введение.** Щелочные никель-кадмиевые, никель-металлгидридные и никель-железные аккумуляторы широко используются как источники тока для транспорта, на железной дороге, для питания электродвигателей различной мощности. Очень актуальным является использование щелочных аккумуляторов для устройств возобновляемой энергетики [1]. Известно, что характеристики щелочных аккумуляторов определяется характеристиками гидроксидно-никелевого электрода, а стоимость гидроксида никеля составляет 65–70 % стоимости аккумуляторов. Поэтому получение электрохимически высокоактивного  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  является приоритетным для развития щелочных аккумуляторов.

Гидроксид никеля существует в двух модификациях [2]:  $\beta$ -модификация (формула  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , структура минерала брусита) и  $\alpha$ -модификация (формула  $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , гидротальцитоподобная структура).  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  обладает значительно более высокими электрохимическими характеристиками, чем  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Однако его стабильность значительно ниже: в концентрированной щелочи, особенно при повышенных температурах,  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  переходит в  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [3], что сопровождается потерей емкости.  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  обладает высокой стабильностью при циклировании и широко применяется в качестве активного вещества как аккумуляторов [4], так и суперконденсаторов [5, 6].

**Анализ литературных данных и постановка проблемы.** Существует множество методов получения гидроксида никеля, отличающиеся источником

$\text{OH}^-$  ионов и последовательностью смешивания растворов катиона никеля и гидроксил-ионов.

Чаще всего используются химические методы, при которых в качестве источника гидроксил-анионов применяется раствор щелочи. Используется метод прямого синтеза, при котором раствор щелочи добавляется к раствору катиона металла ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Однако было показано, что при прямом синтезе происходит формирование основных солей [7], имеющих существенно более низкую электрохимическую активность. Поэтому более целесообразно использовать обратный синтез, когда раствор катиона  $\text{Ni}^{2+}$  медленно добавляют к раствору щелочи [8]. При этом сразу формируется единая фаза гидроксида. К недостаткам такого метода можно отнести то, что СДГ в начале и в конце процесса формируется при различных рН, что влияет на характеристики продукта. Для устранения такого недостатка применяют синтез при постоянном рН [9].

Для синтеза высокодисперсного гидроксида часто используется гомогенного осаждения, при котором ионы-осадители ( $\text{OH}^-$  анионы) образуются в результате термического гидролиза аминоксодержащих соединений, например мочевины или уротропина. В результате гидролиза гидроксил-ионы образуются по всему объему раствора, в отличие от метода осаждения, где реакция протекает только на границе раздела добавленной капли и исходного раствора. Для проведения синтеза раствор нитрата никеля с мочевиной (уротропином или другим водорастворимым амином) подвергают нагреву и выдержке при температуре 80–90 °C [10]. В работе [11] для синтеза использовалась

смесь воды и этилового спирта. Нагрев раствора в [12] проводили с помощью микроволнового излучения. Главным недостатком метода гомогенного осаждения является энергозатратность.

Практически все химические методы получения гидроксида никеля являются периодическими. Это существенный недостаток, т. к. при получении в периодическом режиме характеристики продукта будут колебаться от партии к партии. Для промышленного применения непрерывный метод значительно предпочтительнее.

ОН– анионы, как ионы-осадители, могут быть синтезированы в результате протекания катодной электрохимической реакции. Образовавшиеся гидроксил-ионы реагируют с катионами металлов с получением гидроксида. Однако метод катодного синтеза в основном используется для получения пленок гидроксида никеля [13]. Следует отметить, что электрохимический синтез обладает рядом преимуществ: регулирование скорости процесса регулированием плотности тока, легкость автоматизации проведения процесса. Поэтому электрохимический синтез является перспективным методом получения гидроксида никеля.

В ранее проведенных исследованиях [6, 14-16] был разработан метод непрерывного электрохимического получения  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> в щелевом диафрагменном электролизере (ЩДЭ) при подаче в катодное пространство раствора сульфата никеля. Данный метод является непрерывным и очень перспективным для синтеза гидроксида никеля. Однако исследования проводились при подаче в катодное пространство чистого раствора сульфата никеля. Однако при промышленном производстве гидроксида никеля целесообразно проводить рециклинг католита. При этом в катодите будет накапливаться сульфат натрия, влияние которого на свойства получаемого в ЩДЭ гидроксида никеля не изучено.

Цель и задачи исследования. Целью работы было изучение влияния содержания сульфата натрия в катодите на характеристики гидроксида никеля, синтезированного в ЩДЭ.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- синтезировать электрохимически в ЩДЭ образцы гидроксида никеля при различных концентрациях сульфата натрия;
- изучить структурные и электрохимические характеристики полученных образцов
- провести комплексный анализ результатов для определения возможности синтеза активного Ni(OH)<sub>2</sub> в ЩДЭ в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с определением оптимальной концентрации.

Методы, применяемые для изучения влияния сульфата натрия в катодите на характеристики гидроксида никеля. Метод синтеза в щелевом диафрагменном электролизере. Базовый метод синтеза [6, 16] основан на электролизе, проводимом в проточном щелевом диафрагменном электролизере (ЩДЭ). В катодное пространство с помощью перистальтического насоса подавался раствор сульфата никеля с концентрацией 0,2 М, в анодное пространство – раствор NaOH, с одинаковым расходом 0,2 л/ч.

При протекании тока на катоде выделялся водород, и происходило генерирование гидроксил-анионов, которые в объеме реагировали с катионами никеля с образованием осадка гидроксида никеля. Осадок выносился из аппарата с потоком католита. Гидроксид отделялся от католита сразу после выхода из ЩДЭ с помощью вакуум-насоса, колбы Бунзена и воронки Бюхнера. Образцы гидроксида высушивались при 90 °С в течение суток, размалывались, просеивались через сито 71 мкм, промывались от растворимых солей и повторно высушивались при тех же условиях.

Для определения влияния сульфата натрия его вводили в катодит в различных концентрациях. В табл. 1 приведены маркировки образцов с указанием концентрации сульфата натрия.

Таблица 1 – Маркировка образцов гидроксида никеля

Описание	Маркировка
Чистый Ni(OH) <sub>2</sub> , без добавления Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S0,2–12SF0
Ni(OH) <sub>2</sub> , концентрация Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40 г/л	S0,2–12SF40
Ni(OH) <sub>2</sub> , концентрация Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60 г/л	S0,2–12SF60
Ni(OH) <sub>2</sub> , концентрация Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80 г/л	S0,2–12SF80
Ni(OH) <sub>2</sub> , концентрация Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 г/л	S0,2–12SF100
Ni(OH) <sub>2</sub> , концентрация Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 120 г/л	S0,2–12SF120

Метод определения электропроводности раствора сульфата никеля с добавкой сульфата натрия. Удельную электропроводность католита с различной концентрацией сульфата натрия определяли с помощью моста переменного тока с частотой 40 МГц. Для определения использовали стеклянную ячейку с впаянными гладкими Pt электродами.

Методы изучения характеристик образцов Ni(OH)<sub>2</sub>, полученных в ЩДЭ при различных концентрациях сульфата натрия. Кристаллическую структуру образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3 (Россия) (Co-Kα излучение, интервал углов 10–90° 2θ, скорость сканирования 0.1 °/с). Электрохимические свойства гидроксидов никеля изучали методом циклической вольтамперометрии в специальной ячейке ЯСЭ-2 с помощью электронного потенциостата Ellins P-8 (Россия). Для исследований рабочий электрод получали путем намазывания смеси образца гидроксида никеля (81 % масс.), графита (16 % масс.) и ПТФЭ (3 % масс.) [16] на токоотвод: Ni сетка, приваренная на Ni пластинку. Электролит – 6М КОН. Противозлектрод – никелевая сетка, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Изучение проводилось в интервале потенциалов 0 – 500 мВ (НВЭ) при скорости развертки 1 мВ/с;

**Результаты изучения влияния концентрации сульфата натрия на характеристики образцов гидроксида никеля.** На рис. 1 приведена зависимость удельной электропроводности раствора сульфата никеля с различной концентрацией сульфата натрия. Следует отметить, что удельная электропроводность существенно возрастает при увеличении концентрации.

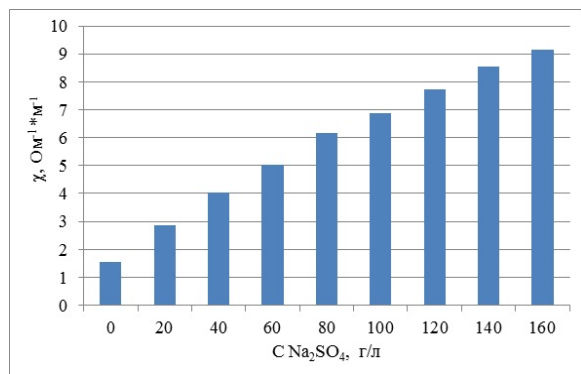


Рис. 1 – Зависимость удельной электропроводности католита от концентрации сульфата натрия,  $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$

Результаты рентгенофазового анализа. Рентгеновские дифрактограммы образцов приведены на рис. 2. Следует отметить, что все образцы имеют структуру, содержащую  $\alpha$  и  $\beta$  модификации [6]. При повышении концентрации сульфата натрия кристалличность образцов несколько снижается.

Электрохимические свойства приведены на рис. 3.

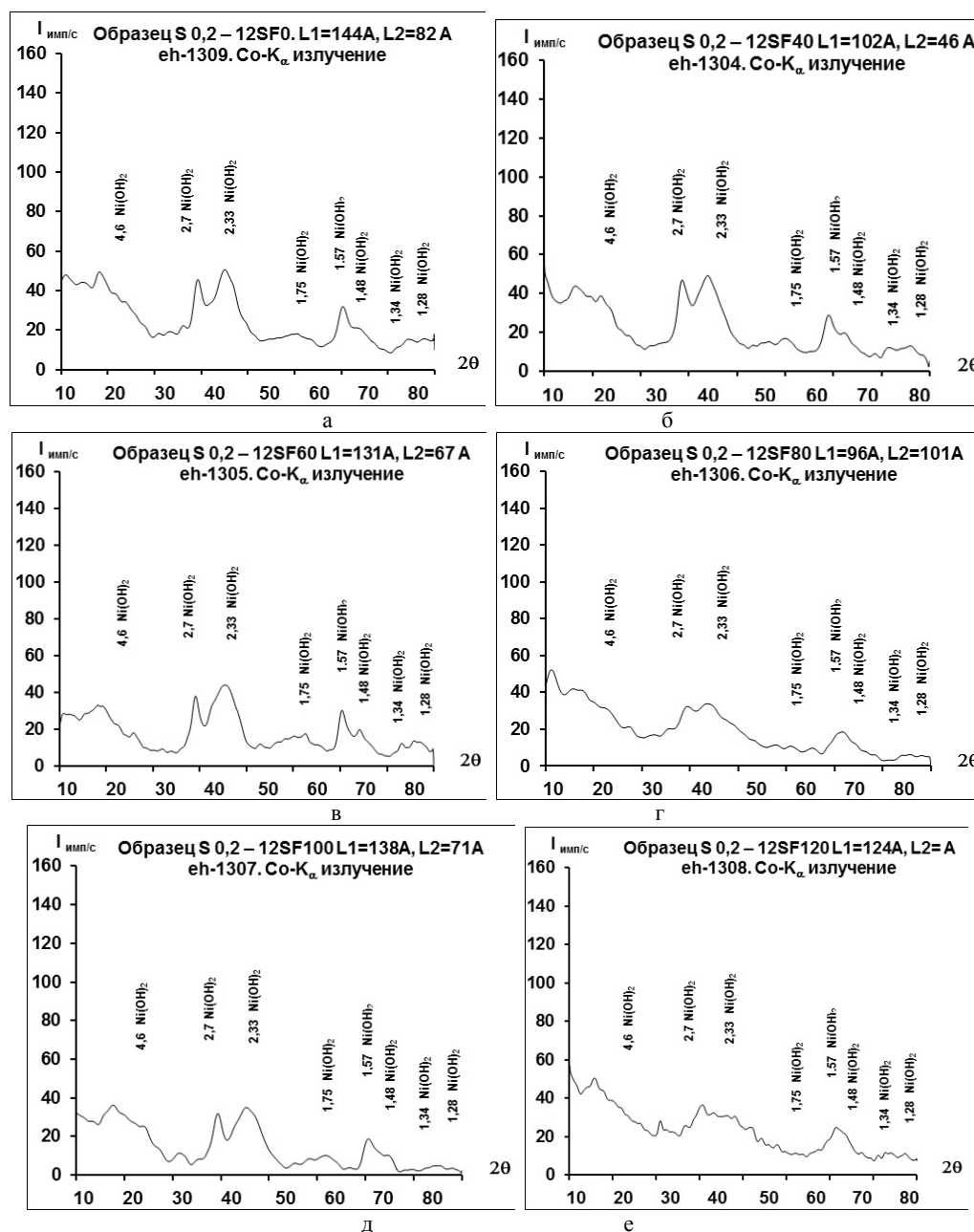


Рис. 2 – Дифрактограммы образцов гидроксида никеля: а - S0,2–12SF0; б - S0,2–12SF40; в - S0,2–12SF60; г - S0,2–12SF80; д - S0,2–12SF100; е - S0,2–12SF120

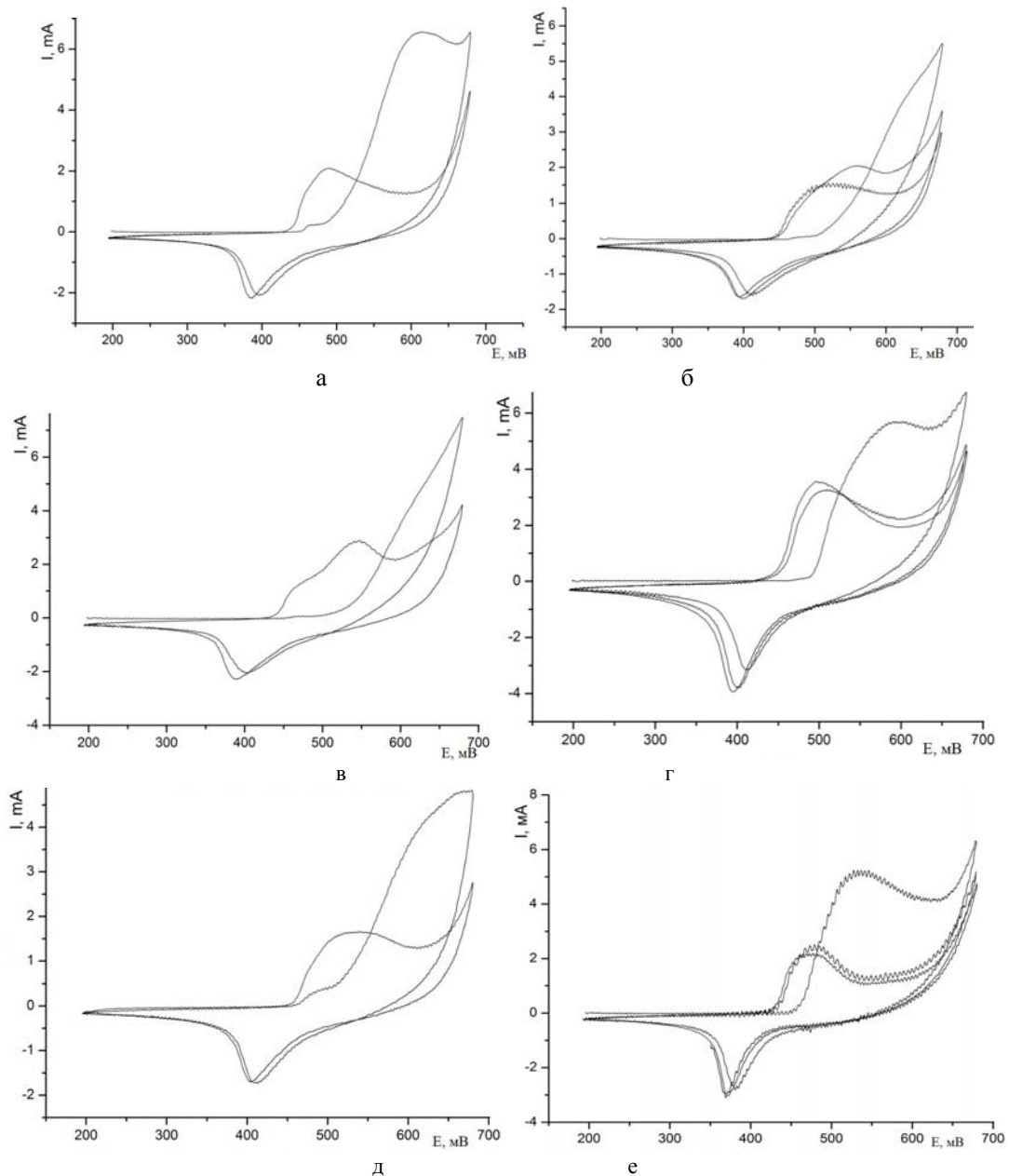


Рис. 3 – Вольтамперограммы образцов: а - S<sub>0,2</sub>-12SF<sub>0</sub>; б - S<sub>0,2</sub>-12SF<sub>40</sub>; в - S<sub>0,2</sub>-12SF<sub>60</sub>; г - S<sub>0,2</sub>-12SF<sub>80</sub>; д - S<sub>0,2</sub>-12SF<sub>100</sub>; е - S<sub>0,2</sub>-12SF<sub>120</sub>

**Обсуждение результатов изучения влияния содержания сульфата натрия** в католите на характеристики гидроксида никеля. В первую очередь необходимо отметить, что изначально была выдвинута гипотеза о возможном влиянии добавки сульфата натрия на процесс получения гидроксида никеля в ЩДЭ. Электрохимический синтез Ni(OH)<sub>2</sub> в ЩДЭ проходит в уникальных условиях [6]: гидроксил-ионы, образующиеся на катоде, непрерывно реагируют с ионами никеля. Таким образом, частица гидроксида никеля растет при движении по щели электролизера. При этом частица гидроксида никеля нагревается за счет Ленц-Джоулева тепла, в результате чего происходит старение (кристаллизация) гидроксида никеля. Количество тепла, выделяющегося в ЩДЭ, зависит от напряжения на электролизере, которое в свою очередь в значительной степени определяется

электропроводностью электролита. Введение добавки сульфата натрия в католит должно повысить электропроводность, что приведет к снижению температуры католита, снижению кристалличности и увеличению электрохимической активности. Все полученные результаты будут рассматриваться, исходя из данной гипотезы.

Определение электропроводности католита с разной концентрацией сульфата натрия. Как показано на рис. 1, удельная электропроводность католита при повышении концентрации сульфата натрия значительно возрастает, что соответствует теоретическим представлениям. Введение 20 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в католит приводит к увеличению электропроводности практически вдвое.

**Кристаллическая структура образцов.** Рентгеновские дифрактограммы (рис. 2) не выявили суще-

ственного влияния концентрации сульфата натрия на кристалличность образцов. Только для образца S0,2–12SF120 наблюдается более значительная аморфизация. Вероятно, это объясняется тем, что при столь высокой электропроводности её вклад к напряжению на электролизере не является большим. При этом следует указать, что наблюдается некоторый разброс кристалличности, что указывает на неравномерность нагрева частиц осадка в электролизере из-за конструктивных особенностей ЩДЭ и возможного образования застойных зон. В общем случае следует сле-

датель вывод, что при любой концентрации сульфата натрия образцы кристаллическая структура образцов Ni(OH)<sub>2</sub> не претерпевает значительных изменений и соответствует высокоактивному гидроксиду никеля.

Электрохимические свойства образцов. Анализ дифрактограмм проводится по наличию четко выраженного первого зарядного пика, значению и стабильности удельных токов разрядного пика и обратимости (разности потенциалов анодного и катодного пика) (табл. 2)

Таблица 2 – Параметры циклических вольтамперограмм различных образцов гидроксида никеля

Маркировка	$E_{a1}^1$ , мВ	$E_{a2}^3$ , мВ	$E_{k2}$ , мВ	$\Delta E$ , мВ	Гуд, мА
S0,2–12SF0	610	490	400	90	2.1
S0,2–12SF40	-	555	400	155	1.8
S0,2–12SF60	-	555	390	165	2.2
S0,2–12SF80	590	495	395	100	3.9
S0,2–12SF100	-	525	410	115	1.9
S0,2–12SF120	515	470	370	100	3.7

Анализ данных табл. 2 подтвердил ранее сделанный вывод о разбросе данных для различных концентраций Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Следует отметить, что четко выраженный первый зарядный (анодный) пик, указывающий на высокую электрохимическую активность, характерен для образцов S0,2–12SF80 и S0,2–12SF120. Для этих же образцов характерны самые высокие удельные токи разрядного пика и самая хорошая обратимость. Все это указывает на высокую электрохимическую активность, превышающую электрохимическую активность контрольного образца S0,2–12SF0. Характеристики образцов S0,2–12SF40, S0,2–12SF60 и S0,2–12SF100 несколько хуже. Такие результаты, вероятно указывают на локальный поверхностный перегрев образующегося осадка за счет образования застойных зон в щелевом электролизере. В общем виде следует отметить, что присутствие в катодите сульфата натрия приводит к синтезу в ЩДЭ высокоактивного Ni(OH)<sub>2</sub>. При этом получение при высоких концентрациях сульфата натрия позволяет повысить электрохимические характеристики образцов.

### Выводы

1. Были изучены структурные и электрохимические свойства образцов гидроксида никеля, полученных в щелевом диафрагменном электролизере при использовании разных концентраций сульфата натрия (от 40 до 120 г/л). Выявлено, что введение Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до концентрации 100 г/л практически не влияет на кристалличность, при дальнейшем увеличении концентрации кристалличность снижается. Показано, что все образцы, синтезированные в присутствии сульфата натрия, имеют высокую электрохимическую активность, при этом более высокие характеристики выявлены у образцов, синтезированных при высоких концентрациях Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80–120 г/л.

2. При комплексном анализе результатов сделан вывод о том, что присутствие в катодите сульфата натрия позволяет синтезировать электрохимически высокоактивные образцы гидроксида никеля. Отрицательное влияние сульфата натрия любой концентрации не выявлено.

### Список літератури:

1. Posada, J. O. G. Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions [Text] / J. O. G. Posada, A.J.R. Rennie, S. P. Villar, V. L. Martins, J., Marinaccio, A., Barnes, P. J. Hall, et. al // Renewable and Sustainable Energy Review. – 2017. – No. 68. – P. 1174–1182. doi: [10.1016/j.rser.2016.02.024](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.024)
2. Hall, D. S. Raman and Infrared spectroscopy of  $\alpha$  and  $\beta$  phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel [Text] / D. S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B. R. MacDougall // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – № 116 (25). – P. 6771–6784. doi: [10.1021/jp303546r](https://doi.org/10.1021/jp303546r)
3. Hu, M. Structural transformation and its effects on the electrochemical performances of a layered double hydroxide [Text] / M. Hu, Z. Yang, L. Lei, Y. Sun // Journal of Power Sources. – 2011. – № 196 (3). – P. 1569–1577. doi: [10.1016/j.jpowsour.2010.08.041](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.041)
4. Vidotti, M. Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries [Text] / M. Vidotti, R. Torresi, S.C. De Torresi // Quim Nova. – 2010. – Vol. 33, № 10. – P. 2176–2186.
5. Kovalenko, V. L. Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications [Text] / V. L. Kovalenko, V. A. Kotok, A. A. Sykchin, I. A. Mudryi, B. A. Ananchenko, A. A. Burkov, V. A. Solovov, S. Deabate, A. Mehdi, J.-L. Bantignies, F. Henn // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2016. – № 21 (3). – P. 683 – 691. doi: [10.1007/s10008-016-3405-2](https://doi.org/10.1007/s10008-016-3405-2)
6. Kovalenko, V. Definition of factors influencing on Ni(OH)<sub>2</sub> electrochemical characteristics for supercapacitors [Text] / V. Kovalenko, V. Kotok, A. Bolotin // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 5/6 (83). – P. 17–22. doi: [10.15587/1729-4061.2016.79406](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79406)
7. Соловов, В. А. Механизм формирования гидроксида никеля в системе Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–NaOH [Текст] / В. А. Соловов, Н. В., Николенко, В. Л. Коваленко, В. А. Коток, Д. В. Гиренко // Вестник НТУ «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях. – 2017. – № 7 (1229). – С. 199–204.
8. Ramesh, T. N. Synthesis of nickel hydroxide, Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder [Text] / T. N. Ramesh, P. V. Kamath // Journal of Power Sources. – 2006. – № 156 (2). – P. 655–661. doi: [10.1016/j.jpowsour.2005.05.050](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.050)
9. Hu, B. Controllable Synthesis of Zinc-Substituted  $\alpha$ - and  $\beta$ -Nickel Hydroxide Nanostructures and Their Collective Intrinsic Properties [Text] / B. Hu, S.-F. Chen, S.-J. Liu // Chemistry - A European Journal. – 2008. – № 14 (29). – P. 8928 – 8938. doi: [10.1002/chem.200800458](https://doi.org/10.1002/chem.200800458)
10. Gong, L. Facile solvothermal synthesis Ni(OH)<sub>2</sub> nanostructure for electrochemical capacitors [Text] / L. Gong, X. Liu, L. Su // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2011. – № 21(4). – P. 866–870. doi: [10.1007/s10904-011-9519-1](https://doi.org/10.1007/s10904-011-9519-1)



11. Yang, L.-X. Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol [Text] / L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, H. Tong, Z.-H. Liang, L. Li, L. Zhang // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – № 180 (7). – P. 2095–2101. doi: [10.1016/j.jssc.2007.05.009](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.05.009)
12. Xu, L. 3D Flowerlike  $\alpha$ -Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method [Text] / L. Xu, Y.-S. Ding, C.-H. Chen, L. Zhao, C. Rimkus, R. Joesten, S. L. Suib // Chemistry of Materials. – 2008. – № 20 (1). – P. 308–316. doi: [10.1021/cm702207w](https://doi.org/10.1021/cm702207w)
13. Fomanyuk, S. S. Kinetics of electrochromic process in thin films of cathodically deposited nickel hydroxide [Text] / S. S. Fomanyuk, Y. S. Krasnov, G. Y. Kolbasov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2013. – № 17 (10). – P. 2643–2649. doi: [10.1007/s10008-013-2169-1](https://doi.org/10.1007/s10008-013-2169-1)
14. Kovalenko, V. Obtaining of Ni-Al layered double hydroxide by slit diaphragm electrolyzer [Text] / V. Kovalenko, V. Kotok // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 2/6 (86). – P. 11–16. doi: [10.15587/1729-4061.2017.95699](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.95699)
15. Kovalenko, V. L. The synthesis of nickel hydroxide by electrolysis from nickel nitrate solution in the slit diaphragm electrolyzer. Electrochemical properties [Text] / V. L. Kovalenko, V. A. Kotok // Collection of research papers of National mining university. – 2015. – № 49 – P. 181–186.
16. Kovalenko, V. L. Electrochemical obtaining of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  from sulphate solution by flowing slit diaphragm electrolyzer [Text]: Book of abstracts / V. L. Kovalenko, V. A. Kotok, V. V. Malishev // RSE-SEE, 1<sup>st</sup> regional symposium on electrochemistry of South-East Europe, 2008. – P. 201–203.
17. Kotok, V. Optimization of nickel hydroxide electrode of the hybrid supercapacitor [Text] / V. Kotok, V. Kovalenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technology. – 2017. – № 1/6 (85). – P. 4–9. doi: [10.15587/1729-4061.2017.90810](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.90810)
- effective material for supercapacitor applications. Journal of Solid State Electrochemistry, 21 (3), 683–691. doi: [10.1007/s10008-016-3405-2](https://doi.org/10.1007/s10008-016-3405-2)
6. Kovalenko, V., Kotok, V., Bolotin, O. (2016). Definition of factors influencing on  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  electrochemical characteristics for supercapacitors. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5 (6 (83)), 17–22. doi: [10.15587/1729-4061.2016.79406](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79406)
7. Solovov, V. A., Nikolenko, N. V., Kovalenko, V. L., Kotok, V. A., Girenko, D. V. (2017) Formation mechanism of nickel hydroxide in system  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-NaOH}$ . Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies., 7 (1229), 199–204.
8. Ramesh, T. N., Kamath, P. V. (2006). Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder. Journal of Power Sources, 156 (2), 655–661. doi: [10.1016/j.jpowsour.2005.05.050](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.050)
9. Hu, B., Chen, S.-F., Liu, S.-J., Wu, Q.-S., Yao, W.-T., Yu, S.-H. (2008). Controllable Synthesis of Zinc-Substituted  $\alpha$ - and  $\beta$ -Nickel Hydroxide Nanostructures and Their Collective Intrinsic Properties. Chemistry - A European Journal, 14 (29), 8928–8938. doi: [10.1002/chem.200800458](https://doi.org/10.1002/chem.200800458)
10. Gong, L., Liu, X., Su, L. (2011). Facile Solvothermal Synthesis  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  Nanostructure for Electrochemical Capacitors. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 21 (4), 866–870. doi: [10.1007/s10904-011-9519-1](https://doi.org/10.1007/s10904-011-9519-1)
11. Yang, L.-X., Zhu, Y.-J., Tong, H., Liang, Z.-H., Li, L., Zhang, L. (2007). Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol. Journal of Solid State Chemistry, 180 (7), 2095–2101. doi: [10.1016/j.jssc.2007.05.009](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.05.009)
12. Xu, L., Ding, Y.-S., Chen, C.-H., Zhao, L., Rimkus, C., Joesten, R., Suib, S. L. (2008). 3D Flowerlike  $\alpha$ -Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. Chemistry of Materials, 20 (1), 308–316. doi: [10.1021/cm702207w](https://doi.org/10.1021/cm702207w)
13. Fomanyuk, S. S., Krasnov, Y. S., Kolbasov, G. Y. (2013). Kinetics of electrochromic process in thin films of cathodically deposited nickel hydroxide. Journal of Solid State Electrochemistry, 17 (10), 2643–2649. doi: [10.1007/s10008-013-2169-1](https://doi.org/10.1007/s10008-013-2169-1)
14. Kovalenko, V., Kotok, V. (2017). Obtaining of Ni-Al layered double hydroxide by slit diaphragm electrolyzer. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2 (6 (86)), 11–16. doi: [10.15587/1729-4061.2017.95699](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.95699)
15. Kovalenko, V. L., Kotok, V. A. (2015). The synthesis of nickel hydroxide by electrolysis from nickel nitrate solution in the slit diaphragm electrolyzer. Electrochemical properties. Collection of research papers of National mining university, 49, 181–186.
16. Kovalenko, V. L., Kotok, V. A., Malishev, V. V. (2008). Electrochemical obtaining of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  from sulphate solution by flowing slit diaphragm electrolyzer. RSE-SEE, 1<sup>st</sup> regional symposium on electrochemistry of South-East Europe, 201–203.
17. Kotok, V., Kovalenko, V. (2017). Optimization of nickel hydroxide electrode of the hybrid supercapacitor. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 1 (6 (85)), 4–9. doi: [10.15587/1729-4061.2017.90810](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.90810)

#### Bibliography (transliterated):

1. Posada, J. O. G., Rennie, A. J. R., Villar, S. P., Martins, V. L., Marinaccio, J., Barnes, A., ... Hall, P. J. (2017). Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 68, 1174–1182. doi: [10.1016/j.rser.2016.02.024](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.024)
2. Hall, D. S., Lockwood, D. J., Poirier, S., Bock, C., MacDougall, B. R. (2012). Raman and Infrared Spectroscopy of  $\alpha$  and  $\beta$  Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel. The Journal of Physical Chemistry A, 116 (25), 6771–6784. doi: [10.1021/jp303546r](https://doi.org/10.1021/jp303546r)
3. Hu, M., Yang, Z., Lei, L., Sun, Y. (2011). Structural transformation and its effects on the electrochemical performances of a layered double hydroxide. Journal of Power Sources, 196 (3), 1569–1577. doi: [10.1016/j.jpowsour.2010.08.041](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.041)
4. Vidotti, M., Torresi, R., De Torresi, S. (2010). Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries. Quim Nova, 33, 2176–2186.
5. Kovalenko, V. L., Kotok, V. A., Sykchin, A. A., Mudryi, I. A., Ananchenko, B. A., Burkov, A. A., ... Henn, F. (2016). Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an

Поступила (received) 10.04.2017

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Вивчення характеристик  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , отриманого в щільному діафрагмовому електролізері при різних концентраціях сульфату натрію / В. Л. Коваленко, В. А. Коток // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – Харків : НТУ «ХПІ», 2017. – No 16(1238). – С. 88–94. – Бібліогр.: 17 назв. – ISSN 2079-5459.**

**Изучение характеристик  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , полученного в щелевом диафрагменном электролизере при различной концентрации сульфата натрия / В. Л. Коваленко, В. А. Коток // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – Харків : НТУ «ХПІ», 2017. – No 16(1238). – С. 88–94. – Бібліогр.: 17 назв. – ISSN 2079-5459.**

**Investigation of characteristics of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , obtained in the slit diaphragm electrolyzer under different  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentrations / V. Kovalenko, V. Kotok // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Mechanical-technological systems and complexes. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2017. – № 16 (1238). – P. 88–94. – Bibliogr.: 17. – ISSN 2079-5459**

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Коваленко Вадим Леонідович** – кандидат технічних наук, доцент 1) кафедра аналітичної хімії та хімічної технології харчових добавок і косметичних засобів, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Україна, 49005

2) Кафедра технології неорганічних речовин та технологій електрохімічних виробництв, ФГБОУ ВО Вятський державний університетвул. Московська, 36, м. Кіров, Російська Федерація, 610000.

**Коваленко Вадим Леонідович** – Кандидат технических наук, доцент, 1) Кафедра аналитической химии и химической технологии пищевых добавок и косметических средств, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина, 8, г. Днепр, Украина, 49008; 2) Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических производств, ФГБОУ «Вятский государственный университет», ул. Московская, 36, г. Киров, Российская Федерация, 610000; E-mail: [vadimchem@gmail.com](mailto:vadimchem@gmail.com)

**Коток Валерій Анатолійович** – кандидат технічних наук, доцент: 1) Кафедра процесів і апаратів, та загальної хімічної технології, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Україна, 49005, 2) Кафедра технології неорганічних речовин та технологій електрохімічних виробництв, ФГБОУ ВО Вятський державний університет, вул. Московська, 36, м. Кіров, Російська Федерація, 610000, E-mail: [valeriykotok@gmail.com](mailto:valeriykotok@gmail.com)

**Коток Валерій Анатолійович** – Кандидат технических наук, доцент, 1) процессов и аппаратов, и общей химической технологии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина, 8, г. Днепр, Украина, 49008; 2) Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических производств, ФГБОУ «Вятский государственный университет», ул. Московская, 36, г. Киров, Российская Федерация, 610000, тел. +38050-602-11-15, E-mail: [valeriykotok@gmail.com](mailto:valeriykotok@gmail.com)

**Kovalenko Vadym** – PhD, associate professor; 1) The Department of Analytical Chemistry and Food Additives and Cosmetics SHEI [Ukrainian State University of Chemical Technology](http://www.ukchemtech.edu), Gagarina ave, 8, Dnipro, Ukraine, 49005

2) The Department of Technologies of Inorganic Substances and Electrochemical Manufacturing, FSBEI HE Vyatka State University, Moskovskaya str., 36, Kirov city, Russian Federation 610000, E-mail: [vadimchem@gmail.com](mailto:vadimchem@gmail.com)

**Kotok Valerii** – PhD, associate professor; 1) The Department of Processes, Apparatus and General Chemical Technology, SHEI [Ukrainian State University of Chemical Technology](http://www.ukchemtech.edu), Gagarina ave, 8, Dnipro city, Ukraine, 49005; 2) The Department of Technologies of Inorganic Substances and Electrochemical Manufacturing, FSBEI HE Vyatka State University, Moskovskaya str., 36, Kirov city, Russian Federation 610000, E-mail: [valeriykotok@gmail.com](mailto:valeriykotok@gmail.com)

УДК 662.614.2:661.975:669.18

**И. Г. ЯКОВЛЕВА, А. А. ПЕТРИК**

## К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗОВ В ВАННЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО АГРЕГАТА

Рассматривается аналитическая модель горения монооксида углерода в агрегате, позволяет анализировать зависимость концентрации газов от конструктивных параметров фурмы и дутьевого режима плавки. При этом в расчете рассматривается трехкомпонентная среда, состоящая из кислорода моно- и диоксида углерода. Результаты работы могут быть использованы при определении рациональных конструкций дутьевых устройств и технологических параметров продувки ванны сталеплавильного агрегата с учетом распределения концентраций газов, что позволит вплотную подойти к вопросу разработки энергосберегающих режимов выплавки стали.

**Ключевые слова:** трехкомпонентная среда, модель, энергосберегающий режим, дутьевое устройство, концентрация газов, монооксид углерода, газовый поток, реакционная зона, факел, сталеплавильный агрегат.

Розглядається аналітична модель горіння монооксиду вуглецю в агрегаті, яка дозволяє аналізувати залежність концентрації газів від конструктивних параметрів фурми і дутьєвого режиму плавки. При цьому в розрахунок розглядається трикомпонентне середовище, що складається з кисню моно- і діоксиду вуглецю. Результати роботи можуть бути використані при визначенні раціональних конструкцій дутьєвих пристроїв і технологічних параметрів продувки ванни сталеплавильного агрегату з урахуванням розподілу концентрацій газів, що дозволить підійти до питання розробки енергозберігаючих режимів виплавки стали.

**Ключові слова:** трикомпонентне середовище, модель, енергозберігаючий режим, дутьєвий пристрій, концентрація газів, монооксид вуглецю, газовий потік, реакційна зона, факел, сталеплавильний агрегат.

In the article is shows the burning of carbon monoxide in the steelmaking unit, which allow to analyze the dependence of the gas concentration on the design parameters of the lance and the blowing mode of melting. The result of the work is the calculation of the volume fraction of gases in the working space of the steelmaking unit, namely O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> for various designs of blowing devices. As a scientific novelty, the existing technique has been improved and the possibility of analyzing the flow of gases (O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) in the unit. It allows studying the influence of the structural features of the lance (height, nozzle angle, diameters of the nozzles of the lance) and the process parameters of purging (pressure, oxygen flow and speed) on the distribution of gas concentrations.

Practical significance lies in the possibility of using the results of the work to determine the rational design of blowing devices, which will allow us to the issue of developing energy-saving steelmaking modes.

**Keywords:** three-component medium, model, energy-saving modes, blowing device, gas concentration, carbon monoxide, gas stream, reaction zone, torch, steelmaking unit.

© И. Г. Яковлева, А. А. Петрик. 2017