

На правах рукописи

**КОХАЦКАЯ Мария Сергеевна**

**ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
ЛОМА НИКЕЛЬ - ЖЕЛЕЗНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Специальность 05.16.02 - Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт - Петербург - 2006

**Работа выполнена** в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт - Петербургский государственный политехнический университет»

**Научный руководитель:**

доктор химических наук,  
профессор

Демидов Александр Иванович

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук,  
профессор

Белоглазов Илья Никитич

кандидат технических наук,  
доцент

Андреев Юрий Владимирович

**Ведущая организация:**

АО «Институт Гипроникель»

**Защита состоится** « 21 » декабря 2006 г. в 16 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт - Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, химический корпус, ауд. № 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт - Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан « 17 » ноября 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.229.14

доктор технических наук, профессор

Кондратьев С.Ю.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

За последние 15 лет в мире существенно обострилась проблема ресурсосбережения цветных металлов. Ограниченные объёмы прироста производства первичных металлов заставляют основных потребителей обращаться к альтернативным источникам сырья. Поэтому актуальность проблемы переработки вторичного сырья, содержащего цветные металлы, в последние годы существенно возросла.

Ввиду особой специфики технического оснащения отечественной промышленности и транспортной инфраструктуры одними из наиболее распространенных источников тока остаются щелочные аккумуляторы с ламельными оксидноникелевыми электродами. При производстве щелочных аккумуляторов основными материалами, как по объёму, так и по стоимости, являются гидроксид никеля (II), железный концентрат и графит. Согласно расчетам ведущих предприятий цветной металлургии потребности аккумуляторной промышленности России и стран СНГ в вышеуказанных расходимых компонентах могут быть полностью покрыты за счёт глубокой комплексной переработки и рециклинга вторичного аккумуляторного сырья. На основании этого можно заключить, что проблема переработки (утилизации) лома никель - железных (НЖ) аккумуляторов остается актуальной.

### **Цель работы:**

Разработать технологию гидрOMETаллургической переработки лома НЖ - аккумуляторов на основе экспериментального изучения процессов выщелачивания никеля из активных масс положительных электродов серной кислотой и растворения отработанной железной активной массы в воде.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Провести фазовый и химический анализ активной массы положительного и отрицательного электродов отработанного НЖ - аккумулятора.

2. Разработать метод определения кинетических параметров процесса взаимодействия гидроксида никеля (II) с серной кислотой, который позволил бы контролировать изменение состава электролита в ходе процесса растворения.

3. Экспериментально изучить закономерности кислотного выщелачивания никеля из активных масс положительного электрода и получить растворы сульфата никеля, очищенные от примесей железа.

4. Экспериментально изучить кинетику взаимодействия железной активной массы с кислородом и водой с целью её дальнейшего использования в качестве готового продукта при изготовлении новых отрицательных электродов.

5. Оценить возможности использования полученных результатов в новых или существующих схемах утилизации лома НЖ - аккумуляторов.

### **Научная новизна работы**

1. Предложен метод расчета энергии Гиббса образования соединений никеля различной степени окисления на один моль атомов исходных веществ, что позволило объяснить наличие двух участков постоянства потенциала на разрядной кривой оксидноникелевого электрода.

2. Проведен термодинамический анализ процессов, протекающих при разряде железного электрода в щелочном электролите, в результате которого установлена последовательность протекания реакций и рассчитано теоретическое значение ЭДС НЖ - аккумулятора.

3. Предложен метод расчета теоретических кривых кондуктометрического титрования, использующий значения удельной электрической проводимости исходных веществ, что позволило оценить концентрации, при которых на кривых титрования отчётливо фиксируются точки эквивалентности.

4. На основе кондуктометрических измерений разработан метод определения кинетических параметров процесса кислотного выщелачивания никеля из активной массы положительного электрода НЖ - аккумулятора, позволяющий контролировать изменение состава электролита в ходе процесса растворения.

5. Проведен термодинамический анализ процессов выделения железа в форме гидроксида железа (III) из растворов выщелачивания при обработке растворов кислородом и аммиаком, в результате которого было установлено, что при совместном присутствии в растворе ионов железа (II) и никеля (II) предпочтительным является образование аммиачных комплексов никеля, способствующих более полному отделению железа от никеля.

6. Проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия железа с кислородом в присутствии паров воды и исследована кинетика взаимодействия активной массы отрицательного электрода с кислородом и водой, что позволило очистить активную массу от карбоната и гидрокарбоната натрия с минимальным переходом железа в раствор.

### **Практическая ценность работы**

1. Предложен способ переработки положительного электрода НЖ - аккумулятора, позволяющий получать очищенный от примесей раствор сульфата никеля.

2. Предложен экологически чистый способ переработки отрицательного электрода НЖ - аккумулятора, позволяющий очищать активную массу от остаточной щелочности с минимальным переходом железа в раствор.

### **На защиту выносятся:**

– результаты термодинамического расчета процессов разряда оксидноникелевого и железного электродов;

– результаты экспериментального исследования свойств активной массы оксидноникелевого и железного электродов отработанного НЖ - аккумулятора;

– результаты экспериментального исследования процесса выщелачивания никеля из активной массы отработанных положительных электродов НЖ - аккумулятора;

– результаты экспериментального исследования процесса растворения отработанной активной массы железных электродов НЖ - аккумулятора;

– предлагаемая концепция гидрометаллургической переработки лома НЖ - аккумуляторов.

### **Апробация работы**

Основные положения работы были представлены на:

- Всероссийской межвузовской научно - технической конференции студентов и аспирантов. С. - Петербург, 2002г.
- VII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы. С. - Петербург, 2003г.
- VI Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Саратов, 2005г.
- X Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы. С. - Петербург, 2006г.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ: тезисы 4 докладов и 7 статей в Журнале прикладной химии РАН.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения с последующими выводами, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 123 страницах, содержит 20 рисунков и 15 таблиц. Список литературы состоит из 97 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность исследования, сформулирована цель работы, отражены научная новизна и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** диссертации описан НЖ - аккумулятор, его конструкция и электродные процессы, рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о гидрометаллургической переработке аккумуляторного лома и способах очистки сульфатных растворов от примесей железа.

Никель - железный аккумулятор, предложенный Эдисоном в начале прошлого века, относится к щелочным ламельным аккумуляторам. По содержанию никеля наибольший интерес представляют положительные

электроды. Их полный химический состав следующий, %: 22 - 25Ni; 32 - 37Fe; 8 - 10C; 0.04 - 0.07S; 0.01 - 0.02P; 0.04 - 0.06Cu; 0.11 - 0.15Sn. Отрицательные электроды содержат, %: 78Fe; 1.96C; 0.31Ni; 0.03S; 0.01P; 0.06Cu. Ежегодные потери никеля и железа с подобным ломом составляют тысячи тонн, поэтому актуальность переработки вторичного аккумуляторного сырья в последние годы существенно возросла. Приоритетным направлением считается развитие гидрометаллургических схем переработки, характеризующихся экологичностью и невысокими энергозатратами. Известно, что в процессах переработки твёрдых никельсодержащих отходов используется как аммиачное, так и кислотное выщелачивание. Применение аммиачного выщелачивания к переработке положительных электродов НЖ - аккумуляторов не требует предварительной разборки ламелей и позволяет удалять из раствора одну из самых трудно отделяемых примесей – железо. Однако малая растворимость аммиаков никеля в воде и высокое давление пара аммиака делают такой подход нерациональным для малых предприятий. Высокая растворимость сульфата никеля делает кислотное выщелачивание металла более эффективным, чем аммиачное. Однако в этом случае необходимо производить разделку электродов, что в дальнейшем требует проведения очистки раствора сульфата никеля от примесей железа (II) так называемыми черными гидратами.

С экологической точки зрения НЖ - аккумуляторы более предпочтительны по сравнению с никель - кадмиевыми или свинцовыми аккумуляторами. По своей устойчивости по отношению к примесям, способным вызывать отравление, железный электрод не имеет себе равных среди других электродов химических источников тока. Это позволяет использовать железный порошок отработанных отрицательных пластин в качестве основного компонента для изготовления активной массы железных электродов новых щелочных аккумуляторов. Однако такой подход не учитывает влияния карбоната и гидрокарбоната натрия, остающихся в пористых структурах железных масс, что оказывает отрицательное воздействие на свойства используемого электродного материала.

**Вторая глава** посвящена методам исследования, используемым для получения информации о свойствах исходных объектов переработки (активных масс положительного и отрицательного электродов отработанного НЖ - аккумулятора марки ТНЖ - 250 - У2), о содержании никеля и железа в промежуточных растворах переработки, а также о кинетике выщелачивания никеля из активных масс положительного электрода серной кислотой и растворения железного порошка в воде.

В работе были использованы следующие методы исследований:

- гранулометрический (ситовой) анализ для оценки гранулометрического состава исходных объектов переработки;
- рентгенофазовый метод для качественного анализа исследуемых порошков;
- метод комплексонометрического титрования для определения содержания никеля в активной массе положительного электрода;
- спектрофотометрический метод анализа для определения содержания ионов никеля в промежуточных растворах переработки;
- метод потенциометрического титрования для определения содержания железа (II) в активной массе положительного электрода;
- кондуктометрические методы анализа для определения остаточной щелочности в отработанных активных массах положительного и отрицательного электродов, а также при изучении кинетики взаимодействия гидроксида никеля с серной кислотой.

**В третьей главе** предложен метод расчета энергии Гиббса образования соединений никеля различной степени окисления на один моль атомов исходных веществ, что позволило объяснить наличие двух участков постоянства потенциала на разрядной кривой оксидноникелевого электрода. В результате термодинамического анализа процессов, протекающих при разряде железного электрода в щелочном электролите, была установлена последовательность протекания реакций и рассчитано теоретическое значение ЭДС НЖ - железного аккумулятора, которое составило 1.367 В.

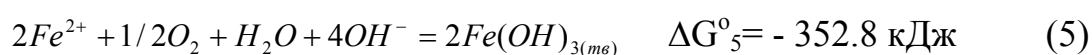


Проведены расчеты изменения стандартной энергии Гиббса для реакций, протекающих при взаимодействии железа и его оксидов с кислородом, а также кислородом, насыщенным парами воды. Результаты термодинамического анализа подтвердили экспериментальные данные о том, что при определенных условиях влажности и достаточном доступе кислорода на поверхности железа образуются только  $\alpha$ -FeOOH и  $\gamma$ -FeOOH.

В работе проведены расчеты изменения стандартных энергий Гиббса процессов окисления ионов железа (II) кислородом и осаждения ионов железа (III) в форме гидроксида. Результаты термодинамического анализа показали, что процесс окисления ионов железа (II) в воде происходит с образованием димеров  $Fe_2(OH)_2^{4+}$



которые впоследствии при подщелачивании раствора образуют нерастворимый осадок  $Fe(OH)_{3(m\theta)}$  (реакции 2 - 4).



В работе значительное внимание уделено изучению различных равновесий в водных карбонатно-сульфатных растворах. Предложен метод расчета теоретических кривых кондуктометрического титрования, использующий значения удельной электрической проводимости исходных веществ, что позволило оценить концентрации, при которых на кривых титрования отчетливо фиксируются точки эквивалентности. На примере титрования растворов гидроксида натрия, карбоната натрия, смесей гидроксида натрия и карбоната натрия, карбоната натрия и гидрокарбоната натрия серной кислотой показано влияние концентрации титруемых растворов на форму теоретических кривых кондуктометрического титрования (рис.1).

Рекомендовано использовать метод кондуктометрического титрования для анализа разбавленных растворов.

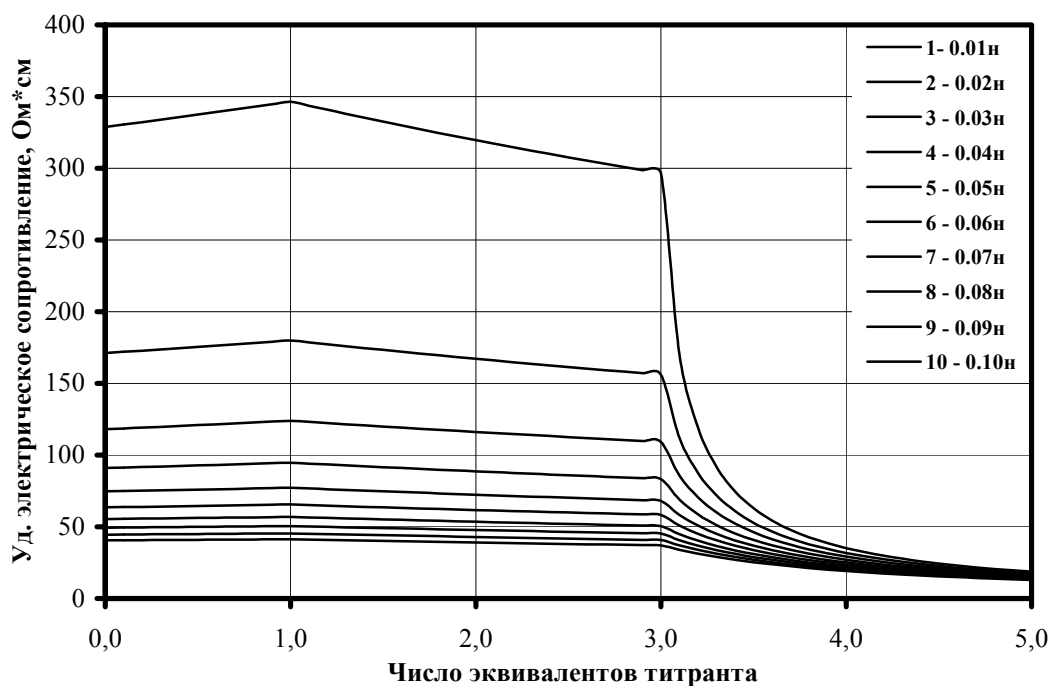


Рис.1. Теоретическая зависимость удельного электрического сопротивления раствора от числа эквивалентов титранта при титровании раствора, содержащего карбонат натрия и гидрокарбонат натрия, 0.1н  $H_2SO_4$  при  $25^\circ C$

На основании кондуктометрических измерений был разработан метод определения кинетических параметров процесса взаимодействия гидроксида никеля (II) с серной кислотой, позволяющий контролировать изменение состава электролита в ходе процесса растворения. Следует отметить, что результаты определения концентрации сульфата никеля в водном растворе кондуктометрическим и спектрофотометрическим методами при температурах  $25 - 75^\circ C$  привели к хорошо согласующимся результатам (табл.1). При температуре  $50^\circ C$  в условиях проведенных опытов степень извлечения никеля в раствор лежала в пределах 89 - 94%, при  $75^\circ C$  – 96 - 97%. На основании экспериментально определенных величин энергии активации установлено, что в интервале температур  $25 - 75^\circ C$  процесс растворения порошка гидроксида никеля в серной кислоте протекает в кинетической области.

Сравнение результатов определения концентрации сульфата никеля кондуктометрическим и спектрофотометрическим методами при выщелачивании серной кислотой различной концентрации при 25, 50 и 75<sup>0</sup>С

C(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), г-экв/л	Кондуктометрия			Спектрофотометрия		
	25 <sup>0</sup> С	50 <sup>0</sup> С	75 <sup>0</sup> С	25 <sup>0</sup> С	50 <sup>0</sup> С	75 <sup>0</sup> С
0.1	0.0647± ±0.0051	0.0916± ±0.0030	0.0969± ±0.0170	0.0640± ±0.0053	0.0906± ±0.0042	0.0969± ±0.0018
0.2	0.1214± ±0.0061	0.1802± ±0.0055	0.1910± ±0.0040	0.1209± ±0.0059	0.1786± ±0.0057	0.1912± ±0.0046
0.4	0.2559± ±0.0093	0.3750± ±0.0019	0.3839± ±0.0014	0.2259± ±0.0092	0.3749± ±0.0027	0.3838± ±0.0023
0.5	0.3912± ±0.0077	0.4661± ±0.0063	0.4834± ±0.0017	0.3907± ±0.0088	0.4672± ±0.0059	0.4863± ±0.0020

В четвертой главе приводится характеристика исходного сырья, результаты изучения закономерностей кислотного выщелачивания никеля из отработанной активной массы положительного электрода и взаимодействия активной массы отрицательного электрода с кислородом и водой.

В качестве исходного сырья использовался порошок активной массы железного и оксидноникелевого электродов отработанного НЖ - аккумулятора марки ТНЖ - 250 - У2, размер частиц порошка по результатам ситового анализа не превышал 1.0мм. Фазовый состав определялся методом рентгенофазового анализа, на основании которого было установлено, что в активной массе отрицательного электрода содержится металлическое железо, оксид дижелеза (III) – железа (II) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, метагидроксид железа FeO(OH) и графит. В активной массе положительного электрода преобладающей кристаллической фазой является гидроксид никеля Ni(OH)<sub>2</sub> при небольшом количестве графита. Дифрактограммы порошка активной массы отрицательного и положительного электродов отработанного НЖ - аккумулятора приведены на рис. 2 и 3, соответственно.

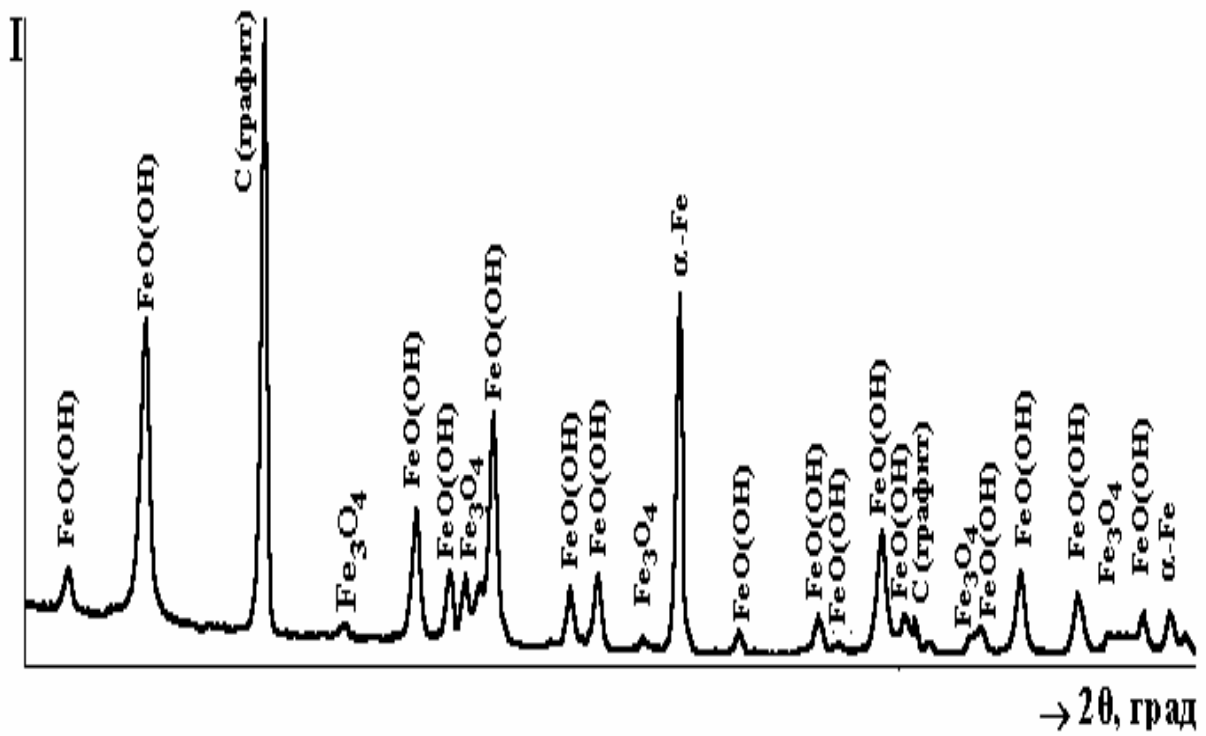


Рис.2. Дифрактограмма порошка активной массы отрицательного электрода отработанного НЖ - аккумулятора марки ТНЖ - 250 - У2

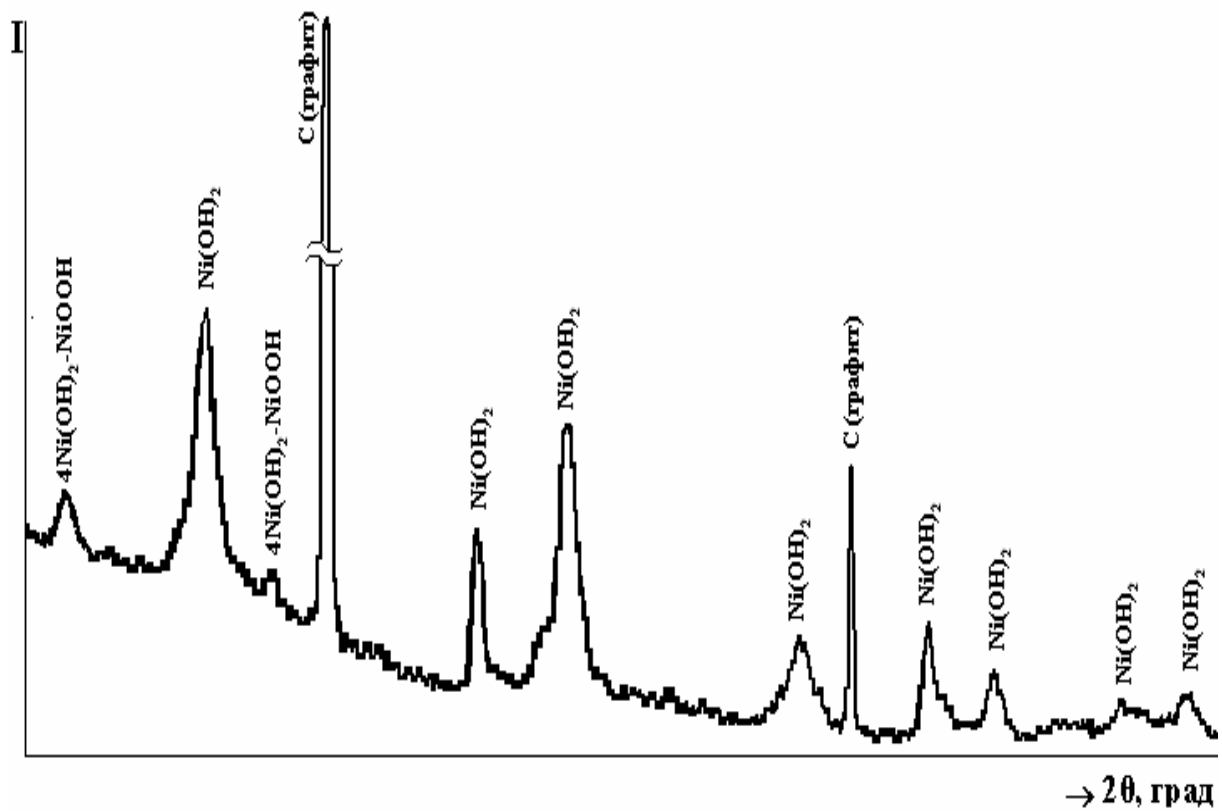


Рис.3. Дифрактограмма порошка активной массы положительного электрода отработанного НЖ - аккумулятора марки ТНЖ - 250 - У2

Содержание никеля (II) в активной массе положительного электрода определялось методом комплексонометрического титрования, содержание железа в той же активной массе – методом потенциометрического титрования. В ходе анализа было установлено, что содержание никеля (II) и содержание железа (II) составило  $(36.6 \pm 0.2)\%$  и  $(0.7 \pm 0.3)\%$ , соответственно.

Содержание карбоната и гидрокарбоната натрия, оставшихся в порах активной массы положительного и отрицательного электрода, оценивалось кондуктометрическим методом (исследовали фильтрат после промывки активных масс дистиллированной водой). В положительном электроде содержание карбоната и гидрокарбоната натрия составило  $(6.1 \pm 1.0)\%$  и  $(7.3 \pm 1.0)\%$ ; в отрицательном –  $(0.8 \pm 0.2)\%$  и  $(2.2 \pm 0.2)\%$ , соответственно. Экспериментальным путем было установлено, что в процессе хранения на воздухе в активной массе уменьшается содержание карбоната натрия и увеличивается содержание гидрокарбоната натрия (рис.4). При повторном анализе через 6 месяцев содержание карбоната и гидрокарбоната натрия в положительном электроде составило  $(5.7 \pm 0.6)\%$  и  $(9.0 \pm 0.6)\%$ , соответственно.

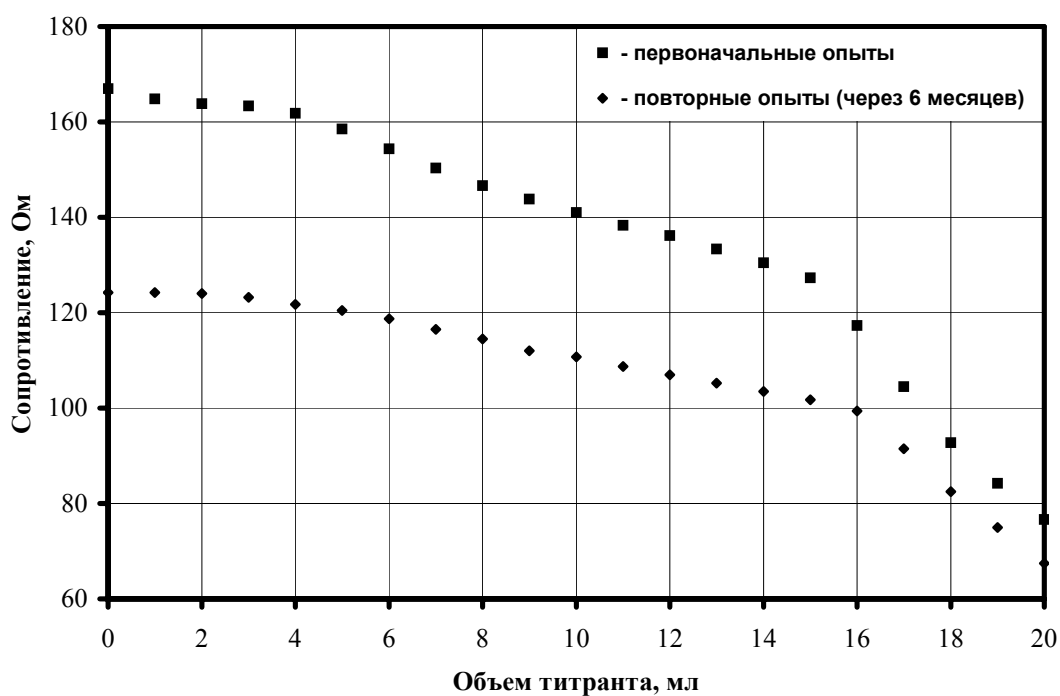


Рис. 4. Изменение сопротивления раствора от объема титранта при кондуктометрическом титровании фильтрата 0.1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 18°С

С целью изучения закономерностей кислотного выщелачивания никеля из отработанной активной массы положительного электрода в работе с помощью кондуктометрического метода была изучена кинетика взаимодействия отработанной активной массы оксидноникелевого электрода с серной кислотой при 25, 50 и 75°C (рис. 5). При обработке экспериментальных данных использовалось уравнение Ерофеева-Колмогорова:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n),$$

где  $\alpha$  - степень извлечения никеля;  $k$  - константа скорости;  $t$  - время;  $n$  - показатель степени, учитывающий изменение поверхности в ходе протекания процесса растворения порошка активной массы. Растворение гидроксида никеля, как и в модельных опытах, происходит в кинетической области, степень извлечения никеля из положительной активной массы в раствор составила при 25, 50 и 75°C 66, 75 и 88%, соответственно.

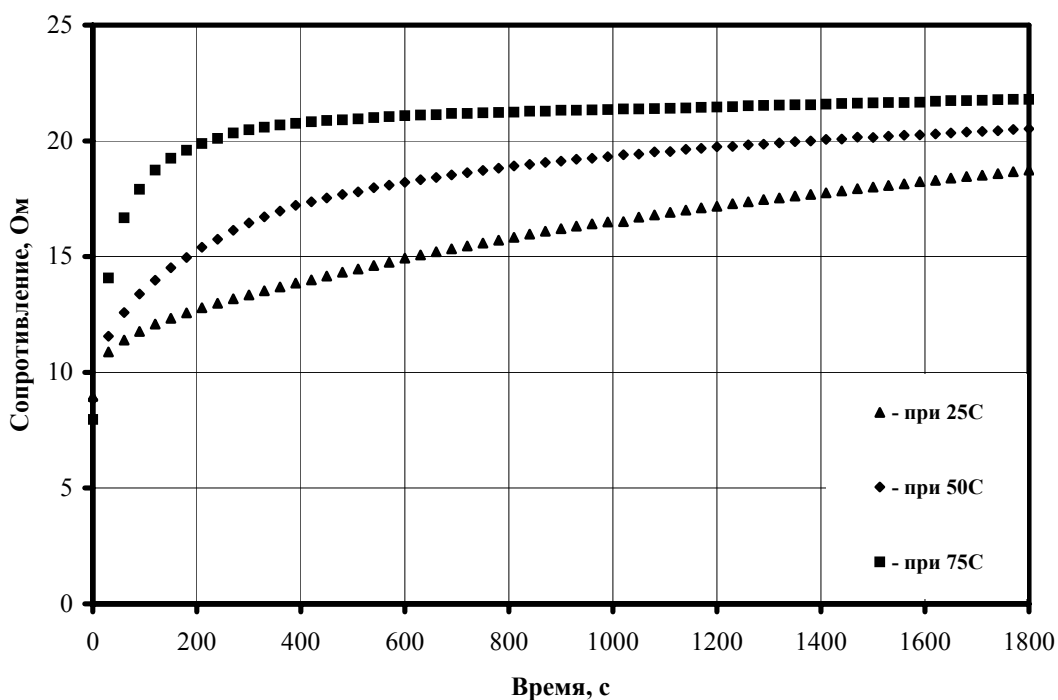


Рис.5. Изменение сопротивления во времени при растворении порошка активной массы положительного электрода отработанного НЖ - аккумулятора в 0.1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных температурах

Основной примесью в растворе сульфата никеля, образующегося при растворении активной массы положительного электрода в  $H_2SO_4$ , является сульфат железа (II). Для его удаления в работе предложен метод очистки раствора путем продувки воздухом при подщелачивании раствора аммиаком – железо осаждается в виде  $Fe(OH)_3$ .

Известно, что в смеси измельченных отрицательных электродов используемых для изготовления активной массы содержатся компоненты электролита: карбонат и гидрокарбонат натрия. Из этого следует, что переработка отрицательных электродов НЖ - аккумуляторов должна предусматривать стадию удаления карбоната и гидрокарбоната из активной массы. В связи с этим в работе с помощью кондуктометрического метода была исследована кинетика растворения порошка активной массы железного электрода в воде (рис.6). В водную фазу переходят содержащиеся в порошке карбонат и гидрокарбонат натрия и в незначительной степени ионы железа (II) и (III). Рекомендован режим промывки порошка, при котором переход ионов железа в раствор становится минимальным.

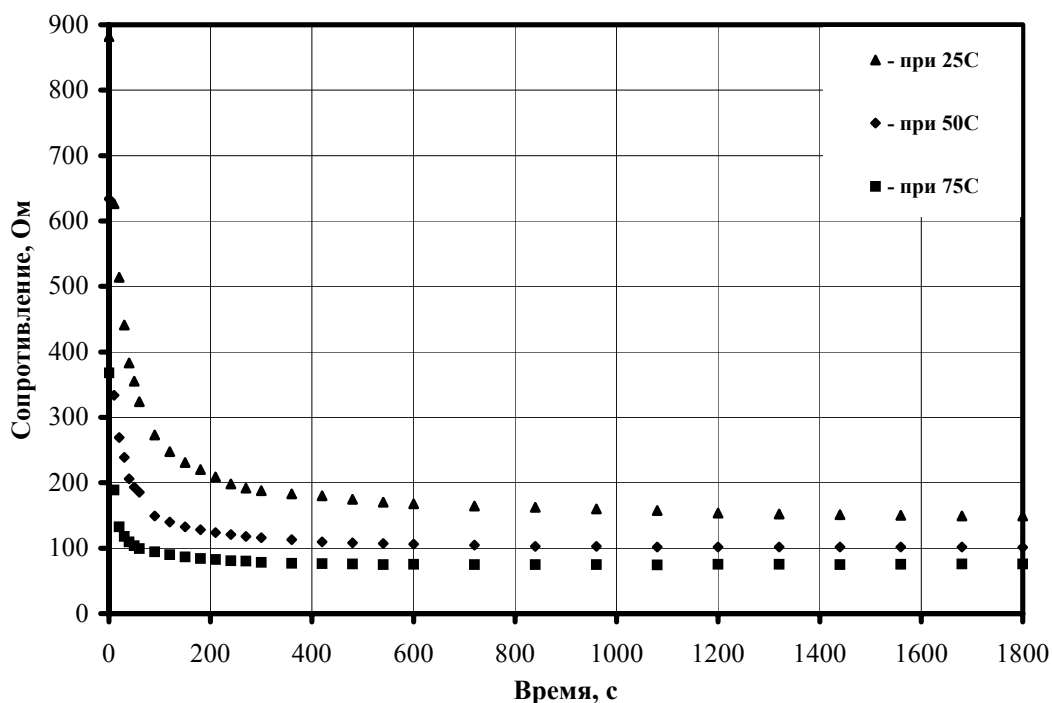


Рис.6. Изменение сопротивления во времени при растворении порошка активной массы отрицательного электрода отработанного НЖ - аккумулятора в воде при различных температурах

На основании проведенных физико-химических исследований рекомендована и опробована в лабораторных условиях технологическая схема гидromеталлургической утилизации лома НЖ - аккумуляторов, которая представлена на рис. 7. Согласно схеме, из отработанного аккумулятора сливают щелочной электролит и производят его разделку: корпус поступает на склад металлолома, изоляционные прокладки и стержни - в отвал, отрицательные электроды и положительные электроды отделяются друг от друга. Измельченную активную массу оксидноникелевого электрода подвергают кислотному выщелачиванию, после чего для отделения графита проводят фильтрацию сульфатного раствора. К отфильтрованному раствору добавляют аммиак и пропускают кислород воздуха, в результате чего выпадает осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который отделяют и получают чистый раствор сульфата никеля. Из отрицательных электродов извлекают активную железную массу, проводят ее размол и рассев, после чего подвергают промывке водой с целью очистки от карбоната и гидрокарбоната натрия, оставшихся в пористой структуре активной массы, далее её сушат и подвергают повторному рассеву. Схема характеризуется минимальным количеством отходов и практически безопасна в экологическом отношении.

**В заключении** содержится перечень основных результатов диссертационной работы.



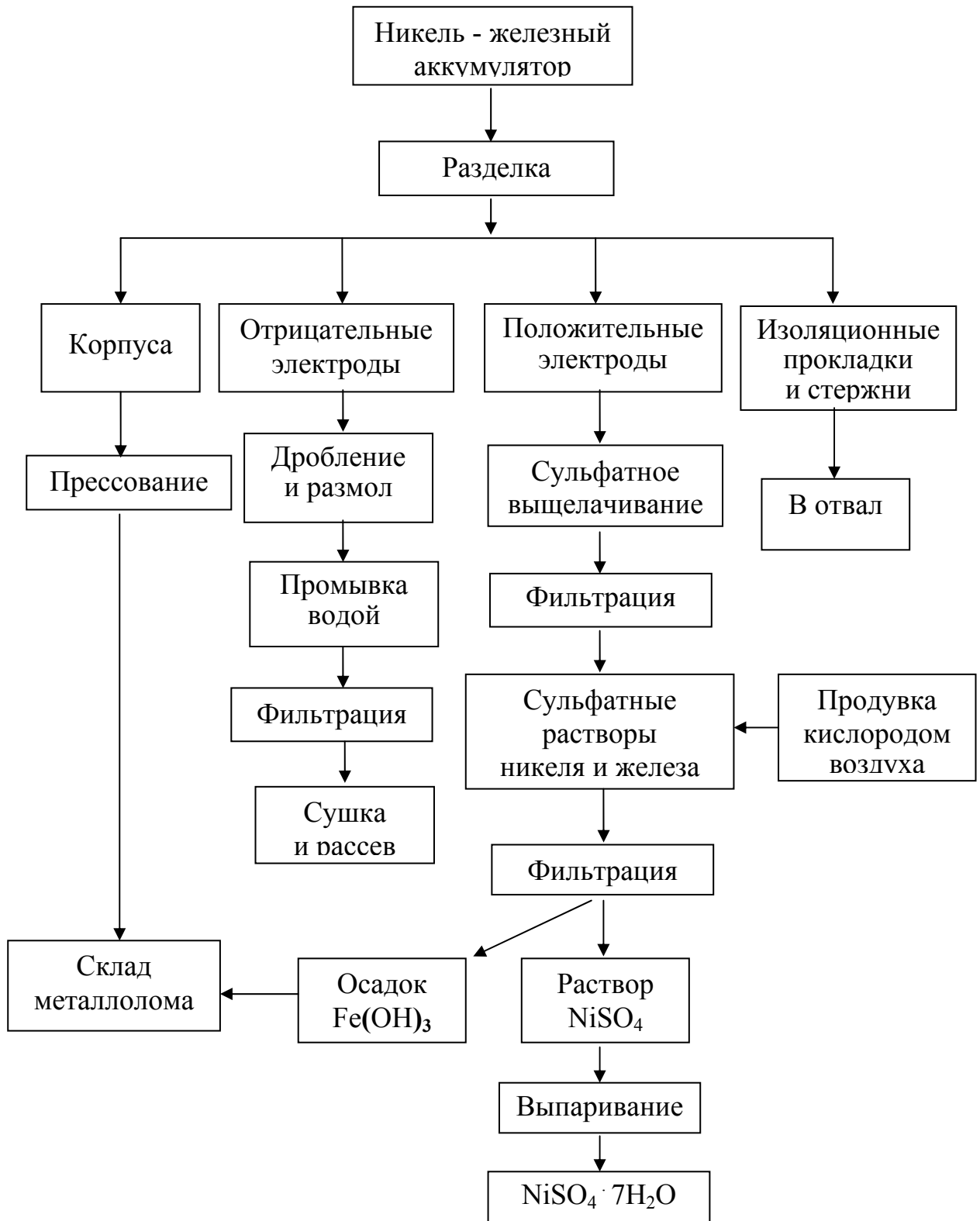


Рис.7. Технологическая схема утилизации лома НЖ – аккумуляторов со стадией кислотного выщелачивания никеля из положительных электродов

## ВЫВОДЫ

1. Основным содержанием работы явились физико-химические исследования систем и процессов, лежащих в основе гидрометаллургического метода переработки (утилизации) НЖ - аккумулятора с применением кислотного выщелачивания. На основании проведенных исследований предложена технологическая схема утилизации лома НЖ - аккумуляторов.

2. С помощью термодинамического анализа установлена последовательность процессов, протекающих при разряде железного и оксидноникелевого электродов в щелочном электролите.

3. Установлено, что в процессе хранения на воздухе в активной массе уменьшается содержание карбоната натрия и увеличивается содержание гидрокарбоната натрия.

4. На основании кондуктометрических измерений разработан метод определения кинетических параметров процесса взаимодействия гидроксида никеля (II) с серной кислотой, что позволяет контролировать изменение состава электролита в ходе процесса растворения. Исследована кинетика взаимодействия отработанной активной массы положительного электрода с серной кислотой.

5. Предложен способ переработки положительного электрода НЖ - аккумулятора, позволяющий получать очищенный от примесей раствор сульфата никеля. Для очистки раствора  $\text{NiSO}_4$  от железа рекомендована продувка воздухом при подщелачивании раствора аммиаком.

6. Проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия железа с кислородом в присутствии паров воды и исследована кинетика взаимодействия активной массы отрицательного электрода с кислородом и водой.

7. Предложен экологически чистый способ переработки отрицательного электрода НЖ - аккумулятора, позволяющий очищать активную массу от остаточной щелочности с минимальным переходом железа в раствор.

8. Рекомендована технологическая схема утилизации НЖ - аккумуляторов со стадией кислотного выщелачивания никеля из положительных электродов и получением  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в качестве товарного продукта.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

1. Способы переработки положительных электродов никель - железных аккумуляторов / Демидов А.И., Кохацкая М.С. Тезисы докл. Всероссийской межвузовской НТК студентов и аспирантов. - СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2002. - С.302 - 303.

2. Кинетика взаимодействия гидроксида никеля с серной кислотой / Демидов А.И., Кохацкая М.С. Фундаментальные исследования в технических университетах. Материалы VII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы, 20 - 21 июня 2003 г. - СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. - С.232 - 233.

3. Демидов А.И., Кохацкая М.С. Кинетика взаимодействия гидроксида никеля (II) с серной кислотой // ЖПХ. – 2003. - Т. 76, № 9. - С. 1490 - 1493.

4. Гидрометаллургическая переработка положительных электродов отработанных никель - железных аккумуляторов / Демидов А.И., Кохацкая М.С. Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Материалы VI Международной конференции, 5-9 сентября 2005 г. - Саратов: Изд-во СУ, 2005. - С.115 – 118.

5. Демидов А.И., Кохацкая М.С., Сун Любинь. Определение остаточной щелочности в положительном и отрицательном электродах отработанного никель – железного аккумулятора // ЖПХ. – 2005. - Т. 78, №8. - С. 1303 - 1305.

6. Демидов А.И., Кохацкая М.С. Влияние концентрации титруемых растворов на форму кривых кондуктометрического титрования // ЖПХ. – 2006. - Т. 79, № 2. - С. 269 - 271.

7. Демидов А.И., Кохацкая М.С., Черновец Б.В. Термодинамика процесса разряда оксидноникелевого электрода // ЖПХ. - 2006. - Т. 79, № 3. - С. 506 - 507.

8. Демидов А.И., Кохацкая М.С., Черновец Б.В. Термодинамика процесса разряда отрицательного электрода никель - железного аккумулятора // ЖПХ. - 2006. - Т. 79, № 4. - С. 686 - 687.

9. Кинетика взаимодействия активной массы положительного электрода отработанного никель - железного аккумулятора с серной кислотой / Демидов А.И., Кохацкая М.С. Фундаментальные исследования в технических университетах. Материалы X Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы, 18 – 19 мая 2006 г. - СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2006. - С. 345- 346.

10. Демидов А.И., Кохацкая М.С. Кинетика взаимодействия активной массы положительного электрода никель - железного аккумулятора с серной кислотой // ЖПХ. - 2006. - Т. 79, № 6. - С. 1035 - 1037.

11. Демидов А.И., Кохацкая М.С. Термодинамика процессов взаимодействия железа с кислородом в присутствии паров воды // ЖПХ. - 2006. - Т. 79, № 8. - С. 1382 - 1384.