

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 536.46:542.7:546.74

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО НИКЕЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ
ОСНОВНОГО КАРБОНАТА НИКЕЛЯ
В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ**

М. А. ЯМУКЯН, Х. В. МАНУКЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Ереванский государственный университет

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 II 2008

Исследована возможность одностадийного восстановления основного карбоната никеля в режиме горения с целью получения порошкообразного никеля. В качестве восстановителя был использован органический восстановитель – полистирол. Изучены закономерности горения и фазообразования в зависимости от различных факторов. Результаты сопоставлены с аналогичными данными по восстановлению оксида никеля в режиме горения. Определены оптимальные условия получения порошкообразного никеля по составу исходной шихты и давлению инертного газа.

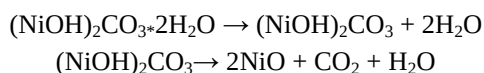
Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 19.

Порошок никеля является важным материалом, используемым во многих областях современной техники. Он применяется для приготовления щелочных аккумуляторов, в химической промышленности в качестве катализатора, как пигмент в антикоррозионных красках, при изготовлении постоянных магнитов, в оптоэлектронике и других областях [1-3]. Известны многие методы получения металлических порошков. Такими методами являются атомизация, электролиз и другие [4-9]. Однако все они многостадийные, трудоемкие и порой дорогостоящие. Следовательно, разработка новых альтернативных, более экономичных и простых методов получения металлических порошков представляет большой интерес. За последние десятилетия самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС или синтез в режиме горения) признан одним из самых перспективных методов получения различных неорганических материалов [10,11]. СВС имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами получения материалов. Это отсутствие энергозатрат для осуществления процесса, простота используемого оборудования, возможность управления

фазовым и химическим составом, а также микроструктурой целевого продукта. Эти преимущества обусловлены, главным образом, экзотермичностью взаимодействия реагентов, благодаря чему после инициирования реакции кратковременным импульсом она становится самоподдерживающейся и распространяется по всему объему смеси. Метод был удачно применен также для получения металлов и металлических сплавов [12-14].

В наших предыдущих работах для восстановления ряда металлов из их оксидов (CuO , Cu_2O , NiO , CoO и Co_3O_4) в режиме горения и получения порошков металлов в качестве восстановителей впервые применялись некоторые органические полимеры и соединения (полистирол, полиэтилен, полипропилен, уротропин, меламин и др.) [15-17]. Проведенные исследования показали, что из перечисленных восстановителей наиболее предпочтительно использование полистирола [16]. В указанных работах было показано, что оксиды металлов можно восстановить до чистого металла в режиме горения. При этом температуры горения оказываются ниже температур плавления соответствующих металлов, в результате чего металл получается в порошкообразном виде. В случае восстановления никеля из оксида никеля полистиролом температуры горения достаточно высоки ($900-1000^\circ\text{C}$) и процесс характеризуется высокими скоростями распространения фронта реакции ($0,05-0,1 \text{ см/с}$) и соответственно высокими скоростями газовыделения. Последнее создает определенные трудности для управления процессом, особенно для поддержания изобарного режима протекания процесса. Это в свою очередь приводит к формированию неоднородного по составу продукта.

Известно, что основной карбонат никеля является одним из исходных материалов для получения никеля и оксида никеля. Последний реагент можно получить термическим разложением основного карбоната никеля. Обычно разложение протекает в два этапа: на первом этапе выделяется только кристаллическая вода, а на втором – выделяются CO_2 и H_2O [18,19]:



Полученный оксид никеля можно восстановить углеродом, водородом и другими восстановителями при различных условиях.

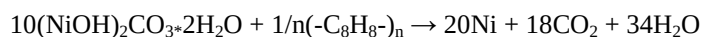
В данной работе исследована возможность одностадийного восстановления основного карбоната никеля в режиме горения с использованием полистирола в качестве восстановителя. Изучены закономерности горения и фазообразования в зависимости от различных факторов.

Методика эксперимента

Для приготовления исходной шихты применялись: основной карбонат никеля $[(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (ГОСТ 4466-70) с размером частиц менее 50 *мкм*, полистирол $(-\text{C}_8\text{H}_8-)_n$ марки ПЭС-1 (ГОСТ 20282-74) с размером частиц менее 10 *мкм*. Эксперименты проводились в реакторе постоянного давления. Для осуществления реакции из заранее хорошо перемешанной смеси порошков изготавливались цилиндрические образцы диаметром 20 *мм*, высотой 25-40 *мм*. Реакция горения проводилась в среде азота (чистота 99,7%) при давлениях от 0,1 до 2,5 *МПа*. Максимальные температуры горения (T_r) измерялись хромель-алюмелевой термопарой диаметром 0,1 *мм*. Среднее значение линейной скорости горения (U_r) определялось по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Горение образца инициировалось с верхнего торца образца с помощью нагретой нихромовой спирали. Сгоревшие образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии ("BS-300") и рентгенофазового ("ДРОН-3.0") анализа. Газовые продукты горения исследовались с помощью хроматографического ("ЛХМ-72") анализа. Разложение гидрокарбоната никеля изучалось методом дифференциально-термического анализа (ДТА) при скорости нагрева 20°C/*мин* (дериватограф "МОМ Q-1500").

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что в системе $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8-)_n$, аналогично системе $\text{NiO}-(\text{C}_8\text{H}_8-)_n$, возможно организовать реакцию восстановления в режиме самораспространения. При этом, как следует из данных таблицы, в идентичных условиях ($P_{\text{N}_2}=0,8$ *МПа*, $p=1,7$ *г/см³*) в случае восстановления основного карбоната никеля параметры горения получаются сравнительно ниже. Так, температура горения понижается на 200°C, а скорость горения – в 5 раз по сравнению с процессом восстановления оксида никеля. Предполагается, что низкие параметры горения для системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8-)_n$ обусловлены сильным газовыделением в течение процесса. Как видно из таблицы, в случае восстановления основного карбоната никеля выход никеля по отношению к исходной шихте составляет 45,5% (в случае восстановления оксида никеля – 73,5%): около 55% исходной смеси удаляется в газообразном виде. Процесс восстановления описывается следующей реакцией:



Таблица

**Параметры горения и процент выхода никеля по отношению к исходной шихте для систем
 $\text{NiO}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ и $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$**

Система	$T_r, ^\circ\text{C}$	$U_r, \text{см/с}$	Выход никеля, %
$\text{NiO}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	930	0,08	73,5
$(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	740	0,015	45,5

Для изучения влияния газовой выделения на закономерности восстановления проводились опыты по разложению основного карбоната никеля в режиме линейного нагрева дериватографическим методом. На рис. 1 приведена дериватограмма разложения $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ (TG – термогравиметрическая кривая, DTG – дифференциально-термогравиметрическая кривая).

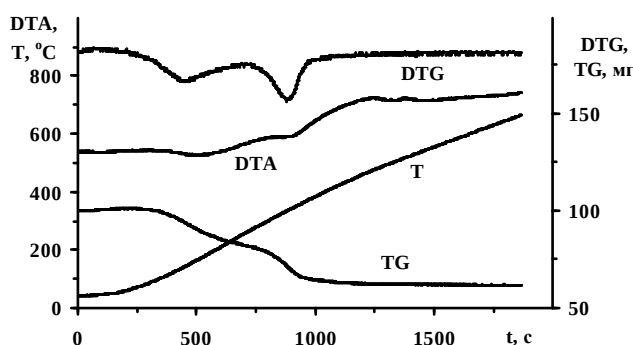


Рис. 1. Дериватограмма разложения основного карбоната никеля.

Как видно из рисунка, процесс разложения имеет эндотермический характер и приводит к образованию оксида никеля. При этом процесс разложения протекает в две стадии, что обусловлено удалением входящей в его состав кристаллической воды на первой стадии, а затем разложением обезвоженного основного карбоната до оксида никеля. Из дериватограммы видно, что первая стадия (дегидратация) начинается при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$, а вторая – при $\sim 350^\circ\text{C}$. Можно утверждать, что низкие параметры горения для системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ обусловлены, с одной стороны, эндотермическим разложением основного карбоната никеля, а с другой – сильным газовыделением.

В отличие от процесса восстановления основного карбоната никеля, при восстановлении оксида никеля отсутствуют процессы эндотермического разложения, а газовыделение значительно меньше. В результате температура горения при восстановлении оксида никеля существенно превосходит температуру горения при восстановлении основного карбоната никеля. С другой стороны, как следует из сопоставления термограмм горения указанных

систем (рис. 2), скорость нарастания температуры для смеси с оксидом никеля примерно на порядок больше по сравнению со смесью с основным карбонатом никеля.

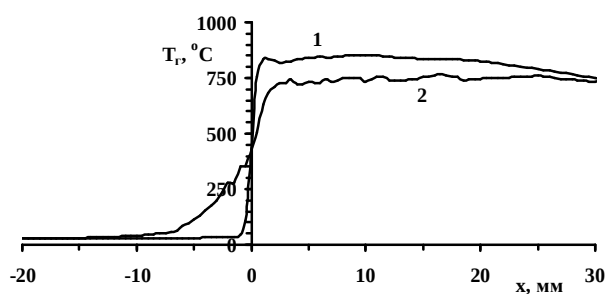


Рис. 2. Температурные профили процесса восстановления оксида никеля (1) и основного карбоната никеля (2) в режиме горения.

Несмотря на то, что при восстановлении основного карбоната никеля выделяется большое количество газов, скорость газовой выделения примерно в 3 раза меньше по сравнению с процессом восстановления оксида никеля. Это позволяет легче управлять процессом газовой выделения и поддерживать изобарный режим горения в целом, что, в конечном итоге, очень важно как с точки зрения обеспечения безопасного режима протекания процесса и работы реактора СВС, так и получения однородного по составу продукта.

Интересные результаты были получены при исследовании зависимости параметров горения от плотности исходной таблетки (рис. 3). Увеличение плотности исходной смеси от 1 до $1,9 \text{ г/см}^3$ приводит к понижению температуры горения от 770 до 650°C и скорости горения от $0,025$ до $0,012 \text{ см/с}$. В том случае, если исходная смесь реагентов запрессовывается под высоким давлением (при котором достигается плотность порядка $2,5 \text{ г/см}^3$), основное количество кристаллической воды (около 90%) отделяется от таблетки, что приводит к изменению состава смеси. В итоге параметры горения этих таблеток существенно повышаются (рис. 3).

Представлялось интересным также выяснение роли давления газа на закономерности горения. С этой целью были проведены серии экспериментов и изучены зависимости параметров горения от давления при двух различных плотностях исходной таблетки. Как видно из данных рис.4, в обоих случаях температура горения слабо зависит от давления газов. В противоположность температуре горения, скорость горения сильно зависит от давления азота. При низкой плотности ($\rho=0,9 \text{ г/см}^3$) увеличение давления азота от $0,1$ до $2,5 \text{ МПа}$ приводит к повышению скорости распространения фронта (U_1) примерно в 5 раз (от $0,013$ до $0,061 \text{ см/с}$). При высокой плотности образца ($\rho=1,7 \text{ г/см}^3$) наблюдается предел горения при давлении $0,2 \text{ МПа}$. Увеличение давления азота от $0,2$ до $2,5 \text{ МПа}$ обуславливает повышение скорости распространения фронта (U_2) примерно в 2 раза (от $0,014$ до $0,03 \text{ см/с}$).

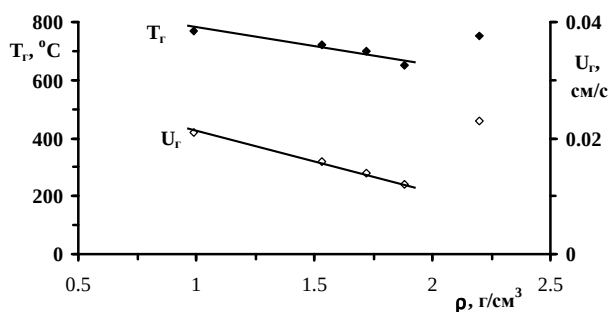


Рис. 3. Зависимость параметров горения системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (-\text{C}_8\text{H}_8-)_n$ от плотности исходной таблетки.

Согласно рентгенофазовому анализу, в обоих случаях при относительно низком давлении азота ($P < 0,5 \text{ МПа}$) восстановление основного карбоната никеля протекает частично (рис. 5а). А при более высоких давлениях ($P > 0,5 \text{ МПа}$) основной карбонат никеля полностью восстанавливается до металлического никеля (рис. 5б). Это объясняется тем, что процесс начинается разложением полистирола, промежуточные газовые продукты распада которого, ответственные за восстановление, могут частично покидать образец (низкие давления азота), не участвуя в процессе восстановления.

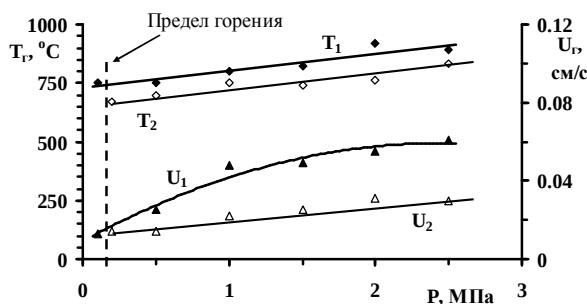


Рис. 4. Зависимость параметров горения системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (-\text{C}_8\text{H}_8-)_n$ от давления азота при различной плотности исходной таблетки: 1 – $\rho = 0,9 \text{ г/см}^3$; 2 – $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$.

При относительно высоких давлениях азота ($P > 0,5 \text{ МПа}$) эти промежуточные продукты распада не покидают реакционную зону и полностью участвуют в процессе восстановления. Аналогичные закономерности были получены и при изучении восстановления оксида меди в режиме горения [16].

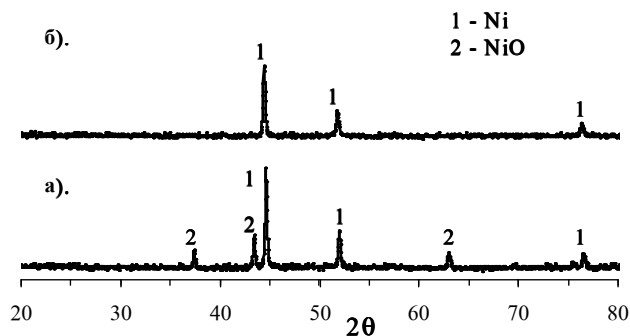


Рис. 5. Рентгенограмма продукта сгорания системы $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (-\text{C}_8\text{H}_8-)_n$: а) $-P_{\text{N}_2}=0,3 \text{ МПа}$; б) $-P_{\text{N}_2}=0,8 \text{ МПа}$.

На основе полученных результатов определены оптимальные условия ($P=0,6-1,0 \text{ МПа}$) получения порошкообразного никеля, при которых никель является единственным твердым продуктом реакции (рис. 5б). Согласно рентгеноспектральному анализу, чистота полученного никеля составляет 99,8%. Содержание углерода менее 0,1%. Хроматографический анализ показал, что в этих условиях основным компонентом газовых продуктов реакции, кроме водяного пара, является CO_2 . Согласно данным электронно-микроскопического анализа, размер частиц порошка никеля составляет 20-50 мкм и близок к размеру частиц исходного никельсодержащего реагента.

Восстановление основного карбоната никеля в режиме горения протекает в более мягких условиях, что выгодно отличается от процесса восстановления оксида никеля и в технологическом плане является более предпочтительным.

Таким образом, установлено, что восстановление основного карбоната никеля полистиролом можно организовать в режиме горения. При этом единственным твердым продуктом реакции является порошкообразный никель. В отличие от оксида никеля восстановление основного карбоната никеля в режиме горения протекает в более мягких и легкоконтролируемых условиях.

ՓՈՇԵՆՄԱՆ ՆԻԿԵԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄՆ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ՆԻԿԵԼԻ ՀԻՄՆԱՑԻՆ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՄԲ

Մ. Հ. ՅԱՄՈՒԿՅԱՆ, Խ. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ Է այրման ռեժիմում նիկելի հիմնային կարբոնատի վերականգնման հնարավորությունը մեկ մակրոսկոպիական փուլում՝ փոշենման նիկելի ստացման նպատակով: Որպես վերականգնիչ օգտագործվել է պոլիստիրոլը: ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ Է՛ն այրման և կառուցվածքագոյացման օրինաչափությունները կախված տարբեր գործոններից: Ստացված արդյունքները համեմատվել են այրման ռեժիմում նիկելի օքսիդի վերականգնման օրինաչափությունների հետ: Գտնվել են փոշենման նիկելի ստացման օպտիմալ պայմաններն ըստ էլային բովախառնուրդի բաղադրության և իներտ գազի ճնշման:

OBTAINING OF NICKEL POWDER UNDER THE COMBUSTION MODE BY REDUCTION OF BASIC NICKEL CARBONATE

M. H. YAMUKYAN, Kh. V. MANUKYAN and S. L. KHARATYAN

The possibility of basic nickel carbonate reduction at one macroscopic stage under the combustion mode was studied. For this purpose polystyrene was used as a reducing agent. Combustion regularities depending on different factors were studied. Comparative studies of combustion regularities for nickel oxide and basic nickel carbonate reduction under the combustion mode were made. Optimum conditions for producing nickel powder were revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Tseng W.J., Lin S.Y.* // Mater. Sci. Eng., 2003, v.362A, p.160.
- [2] *Park S.H., Kim C.H., Kang Y.C., Kim Y.H.* // J. Mater. Sci. Lett., 2003, v.22, p.1537.
- [3] *Shoji H., Nakano Y., Matsushita H., Onoe A., Kanai H., Yamashita Y.* // J. Mater. Syn. Process., 1998, v.6, №6, p.415.
- [4] *Kim K.H., Lee Y.B., Lee S.G., Park H.C., Park S.S.* // Mater. Sci. Eng., 2004, v.381A, №1-2, p.337.
- [5] *Park J.W., Chae E.H., Kim S.H., Lee J.H., Kim J.W., Yoon S.M., Choi J.Y.* // Mater. Chem. Phys., 2006, v.97, №2-3, p.371.
- [6] *Rosenband V., Gany A.* // J. Mater. Process. Tech., 2004, v.153-154, p.1058.
- [7] *Li Y.D., Li C.W., Wang H.R., Li L.Q., Qian Y.T.* // Mater. Chem. Phys., 1999, v.59, №1, p.88.
- [8] *Kim K.H., Park H.C., Lee S.D., Hwa W.J., Hong S.S., Lee G.D., Park S.S.* // Mater. Chem. Phys., 2005, v.92, №1, p.234.
- [9] *Carney C.S., Gump C.J., Weimer A.W.* // Mater. Sci. Eng. A, 2006, v.43№№№- 2, p.26.
- [10] *Merzhanov A.G.* History and Recent Developments in SHS. // Ceram. Int., 1995, v.21, p.371.
- [11] *Merzhanov A.G.* Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials // Z.A. Munir and J.B. Holt, et al. (Eds.). 1990. VCH, New York. p.1.
- [12] *Kharatyan S.L., Manukyan Kh.V., Yamukyan M.H.* // VII International Symposium on SHS, Book of Abstracts, Krakow, Poland, 6-9 July, 2003, p.60.
- [13] *Zivanovich P., Curcich R., Djurkovich G., Jekanovich V., Uskokovich D.* // Int. Journal of SHS, 2001, v.10, №1, p.91.
- [14] *Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W.* // Mater. Chem. Phys., 2005, v.89, p.283.
- [15] *Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* // IX International Symposium on SHS, Abstracts book, Dijon, France, 1-5 July, 2007, posters-T6_P04.
- [16] *Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* // Chem. Eng. J., 2008, v.137, №3, p.636.
- [17] *Ямукян М.А.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №3, с.97.
- [18] *Manabu H., Hiroshi Y.* // J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 1998, v.46, №4, p.296.
- [19] *Григорьян Е.Г., Ниязян О.М., Харатян С.Л.* // Международная конференция по химии и химической технологии, Сборник материалов, Ереван, Армения, 22-25 октябрь, 2007, с.54.