

УДК 544.4:669.243.45

¹Ван Мінх Нгуєн, к.т.н.; ^{2,3}Тієн Хієп Нгуєн, аспірант

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ МІКРОННОГО ПОРОШКУ НІКЕЛЮ ВОДНЕВИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ОКСИДНОГО З'ЄДНАННЯ В НЕІЗОТЕРМІЧНИХ УМОВАХ

¹Технологічний інститут, м. Ханой, 143315, В'єтнам²НИТУ «МИСус», м. Москва, 119049, Росія³ГТУ ім. Ле Куї Дона, м. Ханой, 100000, В'єтнам

E-mail: chinhnhan88@gmail.com, htnru7@yandex.ru

На сьогоднішній день, нікель і матеріали на його основі знайшли широке застосування в багатьох областях науки, техніки і в медицині. У металургійній промисловості нікель особливо важливий для виробництва жароміцних і жаростійких сплавів, нержавіючих сталей та ін. [1]. В області порошкової металургії, порошки на основі нікелю використовуються при виготовленні виробів складної форми і з відмінними характеристиками [2].

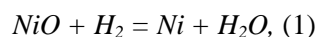
Водневе відновлення гідроксидних і оксидних сполук є важливим шляхом отримання порошків нікелю. Широке впровадження відновлених порошків на основі нікелю стримується їх високою вартістю, яка є наслідком того, що процес відновлення йде повільно через кінетичні обмеження при необхідності отримання продуктів із заданими властивостями за розмірами і формою [3,4]. Таким чином, вивчення кінетики процесу отримання мікронного порошку нікелю водневим відновленням, шукаючи шляхи прискорення процесу при гарантії необхідних властивостей отриманих продуктів є важливим науково-практичним завданням.

Методика експерименту

В якості вихідного матеріалу для вивчення кінетики процесу водневого відновлення оксиду нікелю в неізотермічних умовах був використаний мікронний порошок (МП) NiO (оксид нікелю (II); МРТУ: 6-09-6600-

70, Уральський завод хімреактивів, м. Верхня Пишма, Росія).

Процес отримання МП Ni з порошку оксидного з'єднання NiO водневим відновленням в неізотермічних умовах проводили на термоаналізаторі SDT Q600 (США) в режимі лінійного нагрівання зі швидкістю 10°C/хв в інтервалі температур від 20 до 450°C. В ході процесу відновлення йде наступна реакція:



Аналіз кристалічної структури і складу порошкових зразків проводили методом рентгенофазового аналізу (РФА) за допомогою рентгенівського дифрактометра «Дифрей-401» (Росія) із застосуванням CrK_α -випромінювання.

Питома поверхню $S_{\text{шт}}$ (м²/кг) порошкових зразків вимірювали методом БЕТ по низькотемпературній адсорбції азоту на аналізаторі NOVA 1200e (США). Середній розмір частинок порошків D_{cp} (м) визначали з даних вимірювання питомої поверхні за рівнянням:

$$D_{\text{cp}} = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{шт}}}; (2)$$

де ρ – пікнометрична щільність матеріалу, кг/м³.

Розмір і форму мікронних частинок (МЧ) оксиду і металевого нікелю вивчали СЕМ методами на установках НІТАСНІ ТМ 1000 (Японія).

Ступінь перетворення α (ч.о.) в ході відновлення визначалася формулою:

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o} \cdot \frac{M_{NiO}}{M_{O^{2-}}} = 4,669 \cdot \frac{m_o - m_t}{m_o}; \quad (3)$$

де m_o – вихідна маса навішування зразка NiO, г; m_t – маса зразка через час t , г; M_{NiO} – молярна маса NiO, $M_{O^{2-}}$ – молярна маса групи O^{2-} .

Розрахунок кінетичних параметрів процесу відновлення оксиду нікелю в неізотермічних умовах проводили диференціальним методом, використовуючи дані термогравіметричного (ТГ) аналізу та рівняння неізотермічної кінетики [5,6].

Диференціальна різниця може бути записана як:

$$\frac{\Delta \ln \left(b \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)}; \quad (4)$$

вважаємо:

$$X = \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)}; Y = \frac{\Delta \ln \left(b \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}; \quad (5)$$

де α – ступінь перетворення, ч.о.; T – температура, К; b – швидкість нагріву, К/с; E_a – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова постійна, Дж/(моль·К); n – порядок реакції.

У координатах X і Y кут нахилу прямої (5) пропорційний величині енергії активації E_a , а її перетин з віссю ординат дає значення n .

Одержані результати та їх обговорення

Рентгенограма і СЕМ-зображення вихідного зразка МП NiO представлені на рис. 1.

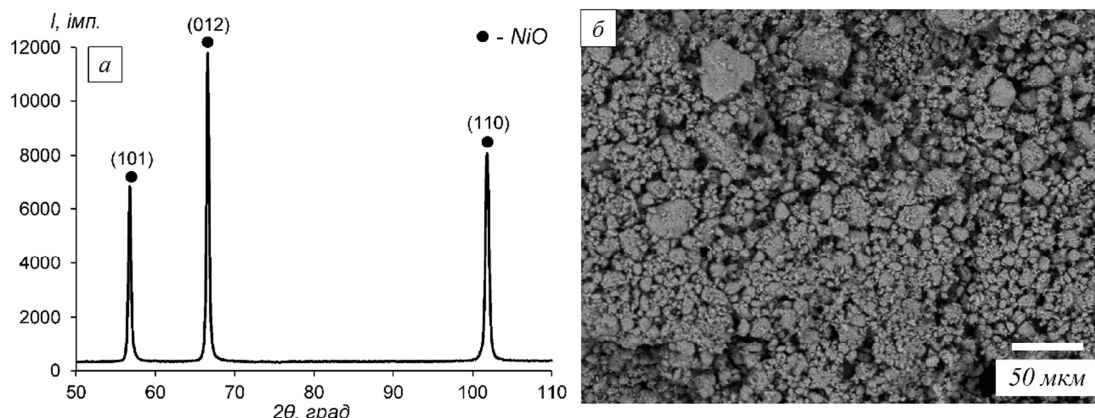


Рис. 1. Рентгенограма (а) і СЕМ-зображення (б) вихідного зразка МП NiO.

Результат рентгенофазового аналізу (рис. 1а) показав, що досліджуваний зразок містить чисто кристалічну оксидну фазу NiO з тригональною ґраткою, інших фаз не виявлено. СЕМ-зображення (рис. 1б) виявляє, що зразок МП NiO головним чином складається з полідисперсних частинок розміром менше 50 мкм, які мають тенденцію до агрегування.

За даними методу BET величина питомої поверхні $S_{\text{mтт}}$ зразка вихідного порошку NiO склала 6,0 м²/г. Відповідно, середній розмір

частинок за даними вимірювання питомої поверхні становить 0,15 мкм.

Аналіз ТГ кривих (рис. 2), отриманих в ході відновлення зразка МП NiO воднем по реакції (1) в умови лінійного нагріву показує, що процес перебігає в 2 етапи. На першому етапі в інтервалі температур від 270 до 335°C відбувається відновлення найбільш дрібних частинок МП NiO. Максимальна питома швидкість процесу досягнута при температурі 316°C і її значення склало 9,667·10⁻⁸ кг/с. На

другому етапі роздвоєння піку є наслідком того, що великі частинки оксиду відновлюються довше, ніж дрібні.

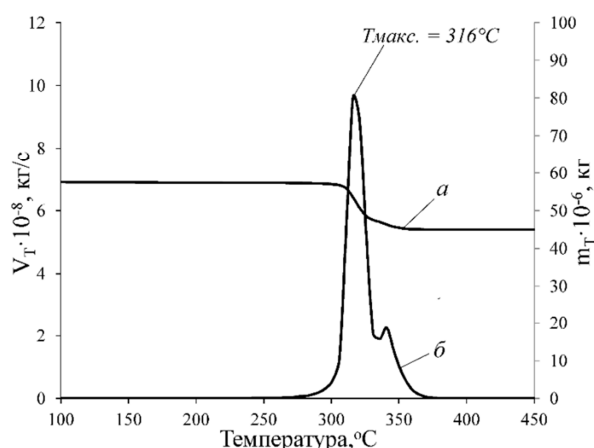


Рис. 2. ТГ криві відновлення зразка МП NiO в атмосфері водню
 a – зміна маси, b – швидкість зміни маси.

За ТГ даними, використовуючи формулу (3) можна розрахувати значення ступеня перетворення α в ході відновлення зразка МП NiO і побудувати криву залежності $\alpha(T)$ (рис. 3).

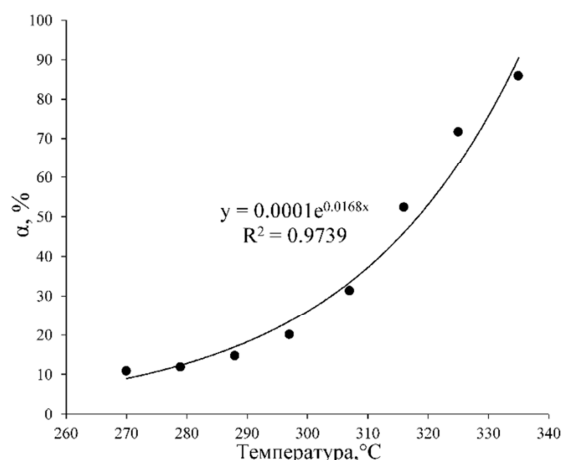


Рис. 3. Залежність $\alpha(T)$ в ході відновлення МП NiO.

На основі статистичної обробки отриманих результатів можна описати залежність $\alpha(T)$ з досить хорошим значенням коефіцієнта детермінації $R^2=0,9739$. Похідна від функції залежності $\alpha(T)$ дає значення da/dT при кожній температурі.

У таблиці наведено результат розрахунку параметрів рівняння неізотермічної кінетики для процесу отримання МП Ni водневим відновленням його оксидного з'єднання.

Таблиця. Розрахунок параметрів кінетичного рівняння при відновленні МП NiO в неізотермічних умовах

$T, (^{\circ}\text{C})$	$\alpha, (\text{ч.о.})$	$b, (\text{K/c})$	da/dT	$\ln(1-\alpha)$	$1/T, (\text{K}^{-1})$	$\ln(b \frac{d\alpha}{dT})$	X	Y
270	0,1091	0,1667	0,0185	-0,1155	0,00181	-5,7813	0,00140	-7,28744
279	0,1193		0,0201	-0,1270	0,00179	-5,6973	0,00049	-2,57091
288	0,1476		0,0219	-0,1597	0,00177	-5,6133	0,00024	-1,29909
297	0,2010		0,0238	-0,2243	0,00176	-5,5293	0,00010	-0,55207
307	0,3137		0,0259	-0,3765	0,00174	-5,4453	$4,09088 \cdot 10^{-5}$	-0,22841
316	0,5249		0,0282	-0,7443	0,00173	-5,3613	$2,85865 \cdot 10^{-5}$	-0,16239
325	0,7168		0,0306	-1,2615	0,00171	-5,2773	$2,08640 \cdot 10^{-5}$	-0,12059
335	0,8589		0,0333	-1,9582	0,00170	-5,1933		

Для визначення енергії активації E_a процесу отримання МП Ni водневим відновленням його оксиду NiO при неізотермічних умовах був побудований графік залежності $Y(X)$ за даними в таблиці (рис. 4).

Розрахована величина E_a склала ~ 43 кДж/моль. Порівнюючи отримане значення E_a з літературними даними [7,8], можна підтвердити, що процес відновлення МП NiO перебігає в змішаному режимі реагування (при цьому швидкість хімічного перетворення і

швидкість дифузії приблизно рівні і обидві стадії одночасно лімітують процес відновлення в цілому). В даному режимі раціональним способом прискорення процесу є як підвищення температури, так і усунення дифузійного шару продукту відновлення шляхом інтенсивного перемішування.

Необхідно відзначити що, проведення відновлення при високих температурах прискорює процеси агрегування і спікання отриманих металевих мікронних частинок, що може погіршити їх властивості.

У даній роботі аналіз кінетичних даних показав, що при температурі 316°C процес водневого відновлення МП NiO йде з максимальною швидкістю. Однак, потрібно перевірити властивості отриманого продукту Відновлення при даній температурі. На рис. 5 представлені результати дослідження властивостей МП Ni, отриманого водневим

відновленням МП NiO при 316°C, витримка становила 10 хв.

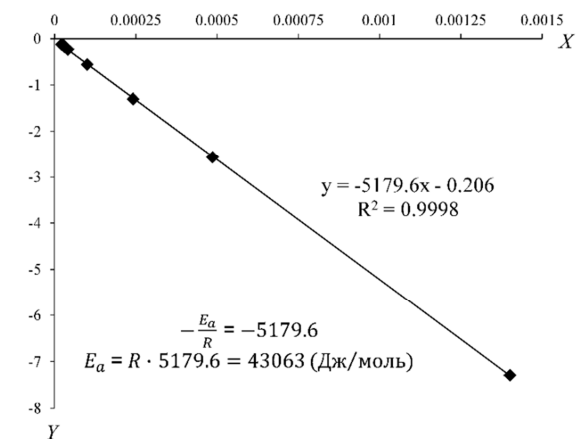


Рис. 4. Розрахунок енергії активації процесу відновлення МП NiO в неізотермічних умовах за диференціальним методом.

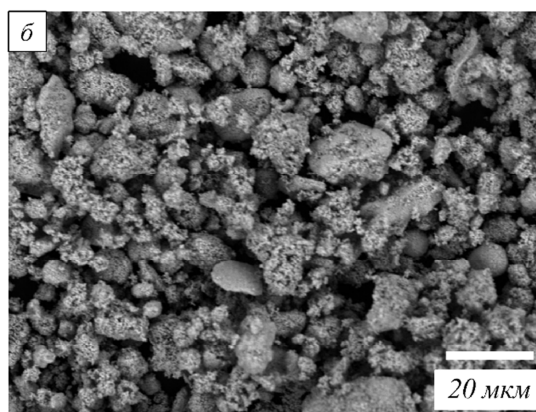
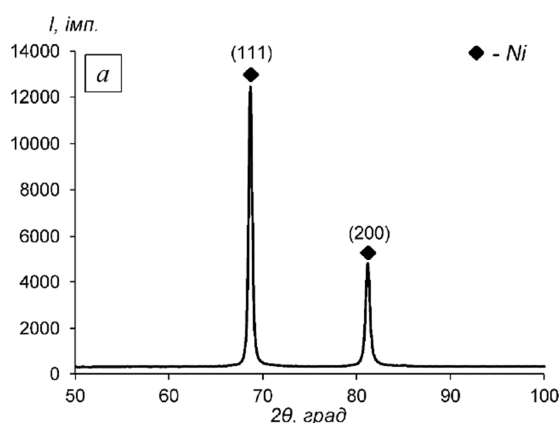


Рис. 5. Рентгенограма (а) і СЕМ-зображення (б) МП Ni при відновленні в 316°C.

Рентгенофазовий аналіз досліджуваного зразка (рис. 5а) показав, що зразок містить тільки ГЦК-фазу Ni, тобто отриманий продукт представляє чистий МП Ni, відновлення МП NiO при 316°C було повним після 10 хв витримки.

Аналіз СЕМ-зображення (рис. 5б) виявляє, що відновлений МП металевого нікелю є високо пористим матеріалом, при цьому мікронні частинки Ni збираються у великі пористі агрегати розміром до десятків мкм.

Результат вимірювання величини питомої поверхні отриманого МП Ni методом БЕТ добре узгоджується з результатом мікроскопічного аналізу. Встановлено, що в ході відновлення процеси спікання і агрегування утворених металевих частинок призводять до значного зменшення величини S_{num} кінцевого продукту в порівнянні з вихідним матеріалом (від 6,0 у МП NiO до 2,2 м²/г у МП Ni).

Отримані результати дослідження дозволяють зробити висновок, що збільшення температури до 316°C дозволяє ефективно

підвищити швидкість загального процесу водневого відновлення МП NiO при гарантії затребуваних властивостей по морфології і розмірами для отриманого продукту відновлення – МП Ni.

Висновки

Виявлено, що процес отримання МП Ni водневим відновленням його оксиду NiO в неізотермічних умовах відбувається в інтервалі температур від 270 до 335°C з максимальною питомою швидкістю $9,667 \cdot 10^{-8}$ кг/с, зафіксованої при температурі 316°C.

Енергія активації процесу неізотермічного водневого відновлення МП NiO оцінювалася в ~ 43 кДж/моль, що свідчить про змішаний режим реагування. В даному режимі раціональним способом прискорення процесу є як підвищення температури, так і усунення дифузійного шару продукту відновлення шляхом інтенсивного перемішування.

Встановлено, що збільшення температури до 316°C дозволяє ефективно підвищити швидкість загального процесу водневого відновлення МП NiO при гарантії якості продукту відновлення. Отримані МП Ni мають високо пористим матеріалом, розмір яких коливається від десяти до десятків мкм.

Список використаних джерел

1. Nguyen V.M., Karunakaran G., Nguyen T.H., Kolesnikov E.A., Alymov M.I., Levina V.V., Konyukhov Yu.V. Enhancement of structural and mechanical properties of Fe+0.5% C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles. *Letters on Materials*. 2020, 10(2), 174–178. Doi: 10.22226/2410-3535-2020-2-174-178.
2. Кагакин Е.И., Лапсина П.В., Додонов В.Г., Пугачев В.М. Влияние температуры процесса восстановления карбоната никеля на характеристики ультрадисперсного никеля. *Вестник КемГУ*. 2012, 52(4-1), 264–267.
3. Шамро Э.А., Вязьмин О.А., Евланов С.Ф. Кинетика процесса газового восстановления промышленной закиси никеля в кипящем слое. *Цветные металлы*. 1970, 12, 10–14.
4. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. Москва: *Металлургия*. 1989. С. 392.
5. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. Москва: *Мир*, 1983, С. 360.
6. Рыжонков Д.И., Томлянович В.Д. Теория металлургических процессов. Учебное пособие. Москва: *МИСиС*, 1981, С. 92.
7. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. Томск: *Издательство ТПУ*. 2008, С. 280.
8. Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids. Weinheim: *VCH*. 1995, P. 700.

Стаття надійшла до редакції: 18.08.2020.

KINETICS OF SYNTHESIZING PROCESS OF MICRON NICKEL POWDER BY HYDROGEN REDUCTION FROM OXIDE COMPOUND UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

¹Van Minh Nguyen, ^{2,3}Tien Hiep Nguyen

¹Institute of Technology, Hanoi, 143315, Vietnam

²NUST “MISiS”, Moscow, 119049, Russia

³Le Quy Don Technical University, Hanoi, 100000, Vietnam

E-mail: chinhnhan88@gmail.com, htnru7@yandex.ru

In this work the kinetics of the process of obtaining micron nickel powder by hydrogen reduction of the oxide compound under non-isothermal conditions were studied. The hydrogen reduction process of micron NiO powder with hydrogen under non-isothermal conditions was carried out in the linear heating

mode at a rate of 10°C/ min in the temperature range of 20-450°C. The study of crystal structure and composition of the powder samples was performed by XRD phase analysis. The specific surface area S of the powders was measured using BET method by low-temperature nitrogen adsorption. The average particle size D of powder samples was determined *via* the measured S value. The size and shape of the particles were investigated by scanning electron microscopic method. The calculation of kinetic parameters of the reduction process of nickel oxide in nonisothermal conditions was carried out by the differential-difference method using the data of thermogravimetric analysis and the equation for non-isothermal kinetics. It was revealed that the hydrogen reduction process of micron NiO powder in non-isothermia occurs in the temperature range of 270-335°C with a maximum specific rate of $9.667 \cdot 10^{-8}$ kg/s recorded at 316°C. The dependence of the degree of conversion during reduction process was determined by mathematical statistics method and can be well described by the expression $y=0.0001e^{0.0168 \cdot x}$ with the coefficient of determination $R^2=0.9739$. The activation energy of hydrogen reduction processes of the micron NiO powder under non-isothermal conditions was found to be ~ 43 kJ/mol, which indicates a mixed reaction mode. In this mode, a rational way to accelerate the process is both increasing the temperature and eliminating the diffusion layer of the reduction product by intensive mixing. It is shown that an increase in temperature to 316°C can effectively increase the rate of the overall process of hydrogen reduction of micron NiO powder while guaranteeing the quality of the reduction product. The obtained micron Ni particles are highly porous material, while the Ni particles are collected in large porous aggregates up to 10 μm in size.

Keywords: kinetics; nickel; nickel oxide; micron powder; hydrogen reduction; non-isothermal condition; differential-difference method; activation energy.

References

1. Nguyen V.M., Karunakaran G., Nguyen T.H., Kolesnikov E.A., Alymov M.I., Levina V.V., Konyukhov Yu.V. Enhancement of structural and mechanical properties of Fe+0.5% C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles. *Letters on Materials*. 2020, 10(2), 174–178. Doi: 10.22226/2410-3535-2020-2-174-178.
2. Kagakin E.I., Lapsina P.V., Dodonov V.G., Pugachev V.M. Vliyanie temperatury protsessa vosstanovleniya karbonata nikelya na harakteristiki ultradispersnogo nikelya. *Vestnik KemGU*. 2012, 52(4-1), 264–267 (in Russ.).
3. Shamro E.A., Vyazmin O.A., Evlanov S.F. Kinetika protsessa gazovogo vosstanovleniya promyshlennoy zakisi nikelya v kipyaschem sloe. *Tsvetnyie metallyi*. 1970, 12, 10–14 (in Russ.).
4. Ryzhonkov D.I., Arsentev P.P., Yakovlev V.V. Teoriya metallurgicheskikh protsessov. Moskva: *Metallurgiya*. 1989. S. 392 (in Russ.).
5. Braun M., Dollimor D., Galvey A. Reaktsii tverdyih tel. Moskva: *Mir*, 1983, S. 360 (in Russ.).
6. Ryzhonkov D.I., Tomlyanovich V.D. Teoriya metallurgicheskikh protsessov. Uchebnoe posobie. Moskva: *MISiS*, 1981, S. 92 (in Russ.).
7. Kolpakova N.A., Romanenko S.V., Kolpakov V.A. Sbornik zadach po himicheskoy kinetike. Tomsk: *Izdatelstvo TPU*. 2008, S. 280 (in Russ.).
8. Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids. Weinheim: *VCH*. 1995, P. 700.