УДК 669.2.02/.09

В.Ф.КОЗЫРЕВ, Б.М.СЕМЕНОВ, Р.А.ШВАРЦМАН
ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург

СИНТЕЗ КАРБОНИЛА НИКЕЛЯ СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ

Проведены исследования по выбору оптимального исходного сырья для синтеза тетракарбонила никеля в диапазоне давлений оксида углерода 30-70 атм.

Researches are lead at the choice of optimum initial raw material for synthesis nickel carbonyl in a range of pressure carbon oxide 30-70 at.

Карбонилпроцесс является одним из способов производства товарного никеля высокой химической чистоты из никельсодержащих металлургических материалов. Возможность получать готовый продукт в виде компактного никеля или никелевых порошков выгодно отличает карбонильную металлургию от других методов рафинирования никеля. Карбонилпроцесс включает синтез тетракарбонила никеля (ТКН) из твердого никельсодержащего сырья, ректификационную очистку карбонила «сырца» от примесей сопутствующих элементов и разложение паров карбонила никеля на нагретой поверхности или в объеме с получением соответственно никелевой дроби или порошков разных марок.

Опыт работы фирмы «ИНКО» (Канада), а также исследования, выполненные в институте «Гипроникель»* свидетельствуют о том, что основным направлением увеличения производительности и уменьшения материальных и энергетических затрат карбонильного способа рафинирования никеля является снижение давления в синтезе ТКН.

В ближайшие годы в России предусматривается расширение карбонильного производства за счет перевода технологии синтеза с давления 250 на 70 атм. Планируемый переход действующего производства с высокого на среднее давление реакционного газа требует выбора оптимального по химическому и гранулометрическому составу сырья для карбонилирования при давлениях 50-70 атм, а также разработки принципиально новой конструкции реактора синтеза, обеспечивающей высокопроизводительную загрузку исходного никельсодержащего сырья и выгрузку твердых непрореагировавших остатков синтеза, утилизацию большого количества тепла, выделяющегося в процессе синтеза, фильтрацию и возвращение в зону реакции мелкодисперсной пыли, образующейся в процессе выработки никеля и разрушения первоначальной кристаллической структуры карбонилируемого материала.

Экспериментальные работы по выбору исходного сырья для синтеза среднего давления выполнялись на лабораторном горизонтально вращающемся реакторе при давлении реакционного газа 30-70 атм и температуре 120-220 °С. Исследования проводились на гранулированном никелевом сплаве, используемом в настоящее время в промышленном синтезе высокого давления.

Как альтернатива никелевому сплаву в эксперименты были вовлечены другие полупродукты никелевого производства, включающие магнитную фракцию файнштейна (МФФ) и восстановленную в трубчатой печи закись никеля (ВЗН).

Полученные результаты показывают (таблица, рис.1), что при одинаковых параметрах реакции синтеза никельсодержащие материалы обладают различной реакционной способностью. Наиболее высокой активностью характеризуется МФФ и гранулированный никелевый сплав. Восстановленная закись никеля имеет низкую актив-

* Синтез карбонила никеля при среднем давлении / А.Ю.Зайцев, А.С.Мнухин, А.А.Гинзбург, Р.А.Шварцман и др. // Цветная металлургия. 1994. № 4. С.12-14.

Химический и гранулометрический состав исследуемого сырья

Вид сырья	Насыпная плотность, т/м^3	Массовая доля элементов, %						Гранулометрический состав
		Ni	Fe	Cu	Co	S	C	
Гранулированный никелевый сплав	4,1	84,2	3,7	6,0	2,4	3,0	0,1	1-3 мм
Магнитная фракция файнштейна	1,9	71,9	10,4	8,8	2,7	4,5	0,03	100-200 мкм
Восстановленная закись никеля	2,7	86,0	3,4	5,0	2,8	0,3	0,6	150-400 мкм

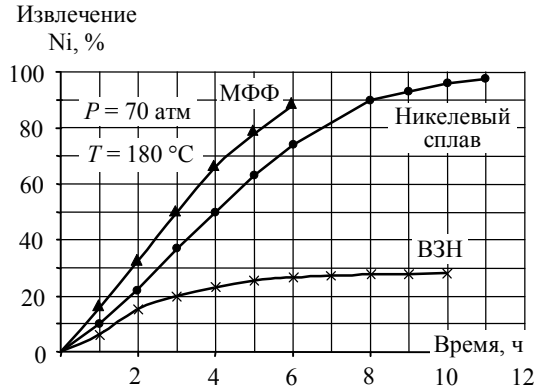


Рис.1. Кинетические зависимости извлечения никеля от времени карбонилирования (P = 70 атм, T = 180 °C)

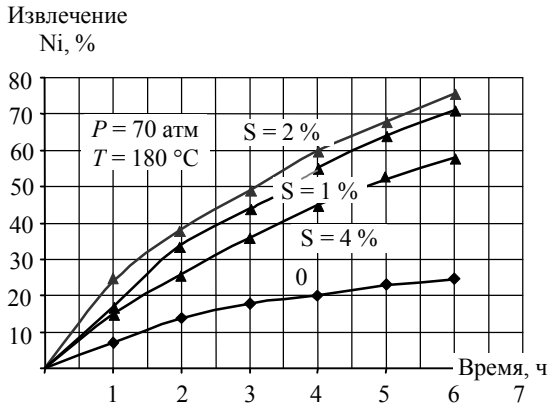


Рис.2. Извлечения Ni в зависимости от количества вводимой серы (P = 70 атм, T = 180 °C)

ность в синтезе ТКН. Наблюдаемый разброс в реакционной способности объясняется различным содержанием серы в исследуемых образцах. В исходном состоянии концентрация серы в МФФ и никелевом сплаве составляет 4,5 и 3 % соответственно. В ВЗН сера присутствует в количествах не превышающих по массе 0,3 %. Как показали результаты ранее выполненных исследований*, низкое содержание серы ограничивает возможность осуществления в полном объеме твердофазных превращений, сопровождающих процесс выработки никеля, что приводит к заметному уменьшению реакционной способности ВЗН в синтезе ТКН. При этом высокая температура восстановления в трубчатой печи, около 1100 °C, также отрицательно влияет на активность ВЗН за счет образования плотной поверхностной кристаллической структуры.

Одним из способов повышения реакционной способности никельсодержащего сырья в синтезе ТКН является введение серы в приповерхностный слой карбонилируемого материала. Положительный результат был получен при непосредственном добавлении элементарной серы в виде тонкого порошка в ВЗН до карбонилирования (рис.2). Увеличение скорости извлечения никеля из ВЗН при введении серы характеризуется максимумом, соответствующим содержанию серы по массе 2,0-2,5 %. Наблюдаемый катализ серой открывает возможность использования ВЗН в качестве исходного сырья в синтезе ТКН среднего давления.

Кинетические исследования на никелевом сплаве и магнитной фракции файнштейна выполнялись при средних давлениях реакционного газа с целью определения оптимальных параметров реакции карбонилирования. Образцы ВЗН не были вовлечены в эксперименты ввиду их низкой химической активности без добавок серы.

Как следует из вида экспериментальных кинетических кривых (рис.3 и 4), скорость извлечения никеля в начальный период значительно выше скорости выработки в конце процесса. Уменьшение скорости обычно отмечается при извлечении никеля на 70-75 %. Такой характер изменения ско-

* *Мнухин А.С.* О характере выработки различных никельсодержащих материалов при карбонилировании / А.С.Мнухин, А.М.Вербловский, А.И.Верещагина // Труды института Гипроникель. 1970. Вып. 49. С.60-75.

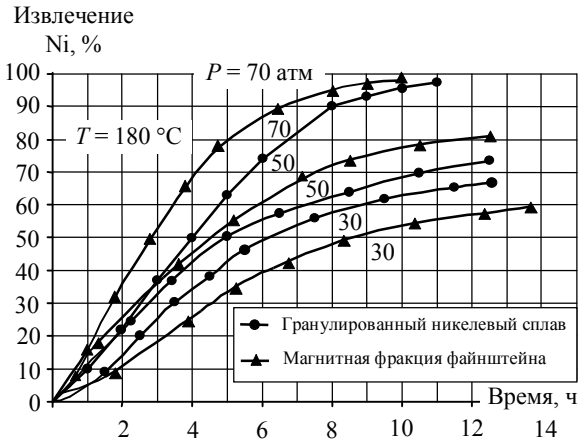


Рис.3. Кинетические зависимости извлечения никеля от давления

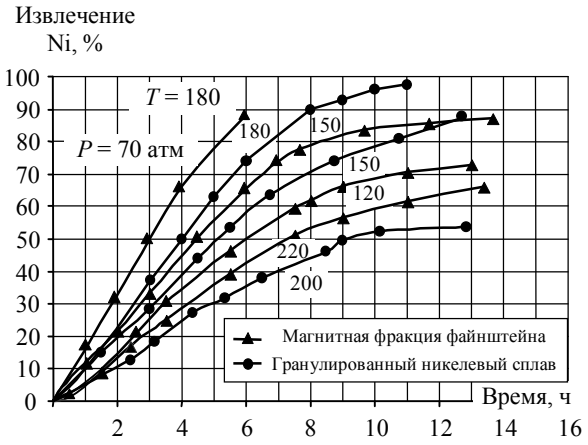


Рис.4. Кинетические зависимости извлечения никеля от температуры

рости показывает, что в первоначальный период карбонилирования кинетика реакции определяется скоростью химического акта между атомами никеля и оксидом углерода. В дальнейшем, при более глубоком извлечении, лимитирующим фактором в скорости реакции становится внутридиффузионное торможение. С ростом давления скорость реакции синтеза возрастает. Обработка экспериментальных данных позволила определить порядок реакции синтеза, который составил для никелевого сплава 0,83, для магнитной фракции файнштейна 1,09.

Наблюдаемая зависимость скорости реакции карбонилирования от температуры (рис.4) носит более сложный характер, чем от давления. При постоянном давлении 70 атм с увеличением температуры реакции от 120 до 180 °С скорость реакции возрастает. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к снижению скорости извлечения. Отмечаемое изменение параметров карбонилирования объясняется тем, что с ростом температуры увеличивается скорость обратной реакции диссоциации ТКН. В результате сложения двух скоростей, прямой и обратной реакции, суммарная скорость процесса снижается. Обработка экспериментальных данных показала, что оптимальная температура реакции при 70 атм составляет 180 °С. Уменьшение давления до 50 атм смещает оптимальную температуру синтеза к 150 °С.

Выполненный комплекс исследований по выбору исходного сырья для карбонилирования свидетельствует о том, что наиболее реакционным материалом в синтезе среднего давления является магнитная фракция файнштейна и гранулированный никелевый сплав. Восстановленная закись никеля может быть использована в качестве исходного только после дополнительного сульфурирования.

Синтез среднего давления в опытно-промышленном масштабе предполагается осуществить в горизонтально вращающемся реакторе при давлении 70 атм и температуре 180 °С. На первом этапе внедрения в качестве исходного сырья планируется использовать гранулированный никелевый сплав. В дальнейшем будет опробована магнитная фракция файнштейна.

В настоящее время институтом «Гипроникель» разработана и создана «холодная» модель горизонтально вращающегося реактора. На основании выполненных исследований по изучению движения загруженного материала внутри реактора, а также тепловых расчетов выданы исходные данные для конструкторской разработки головного образца реактора синтеза.