



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.10.75 (P. 183756)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP B01j 11/46

skł.

skł.

Int. Cl.² B01J 23/74

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. 100, Przechodnia, 100, Łódź

Twórcy wynalazku: Roman Pampuch, Edward Kowalski, Mieczysław Jaśkowski

Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków (Polska)

**Sposób pokrywania sproszkowanych materiałów solami niklu,
tlenkiem niklu lub metalicznym niklem**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób pokrywania sproszkowanych materiałów solami niklu, tlenkiem niklu lub metalicznym niklem.

Materiały powstałe przez pokrycie sproszkowanych substancji warstwą związków niklu lub metalicznym niklem znajdują zastosowanie do produkcji polikrystalicznych powłok i tworzyw nieorganicznych, otrzymywanych metodą natryskiwania za pomocą palników plazmowych, ponadto do produkcji kombinowanych tworzyw nieorganicznych metodą spiekania oraz jako katalizatory wielu procesów chemicznych.

Sposób pokrywania sproszkowanych substancji solami niklu i niklem opisany jest w polskim opisie patentowym, nr 51953. Sposób ten polega na zmieszaniu sproszkowanego materiału z roztworami łatwo rozpuszczalnych w wodzie związków niklu. Nasycony nośnik poddawany jest następnie suszeniu i prażeniu, co prowadzi do tworzenia się na jego powierzchni tlenku niklu. W celu otrzymania metalicznego niklu, na powierzchni nośnika prowadzi się redukcję tlenku niklu, ogrzewając uprzednio otrzymany produkt w temperaturach 150—600°C w strumieniu wodoru lub gazu zawierającego wodór. Według opisanego w tym opisie patentowym sposobu można otrzymywać katalizator zawierający do 50% niklu, liczonego w stosunku do ciężaru katalizatora.

Otrzymanie tak wysokiej zawartości niklu w stosunku do ciężaru nośnika jest możliwe tylko

2

wówczas, gdy substancja podstawowa posiada bardzo duże rozwinięcie powierzchni, rzędu kilkuset m²/g.

W przypadku, gdy substancja podstawowa ma słabo rozwiniętą powierzchnię, nie uzyskuje się opisanym sposobem proszków o wysokiej zawartości związków niklu lub niklu na ich powierzchni, zwłaszcza gdy wymagana jest dodatkowo kontrola składu ziarnowego otrzymywanych proszków.

Celem wynalazku jest otrzymywanie na materiałach sproszkowanych nieporowatych, posiadających małe rozwinięcie powierzchni rzędu 10⁻² m²/g i większych, powłok z soli niklu zwłaszcza węglanu niklu lub tlenku niklu lub niklu o zawartości do 30% w stosunku do ciężaru substancji podstawowej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do wodnej zawiesiny pokrywanego proszku, utrzymywanej w temperaturze 30—90°C i intensywnie mieszanej wprowadza się jednocześnie w sposób ciągły dwa oddzielne strumienie reagentów. Jeden strumień stanowi wodny roztwór łatwo rozpuszczalnej w wodzie soli niklu, zwłaszcza chlorku niklu lub azotanu niklu o stężeniu molowym 0,001—1, drugi zaś roztwór wodny — to łatwo rozpuszczalna w wodzie sól, zwłaszcza węglan amonu lub szczawian amonu, o stężeniu molowym 0,001—1, tworząca z jonami niklu nierozpuszczalną w wodzie sól niklu. Szybkość molowa podawania do naczynia reakcyjnego roztworu soli niklu uza-

leżniona jest od wielkości powierzchni rozwinięcia proszków, przeznaczonych do pokrywania i jest rzędu 10^{-5} – 10^{-2} mola/min na metr kwadratowy pokrywanej powierzchni. Molowa szybkość podawania do naczynia reakcyjnego soli strącających wynika ze stechiometrii zachodzącej reakcji, przy czym wskazane jest stosowanie soli strącającej w nadmiarze w ilości do 50%.

W tych warunkach utrzymuje się praktycznie stała wartość pH. Ilość osadzonej soli niklu na proszkach regulowana jest czasem trwania procesu. Po zakończonym procesie osadzania soli niklu na proszkach oddziela się fazę stałą i suszy w temperaturze 110°C.

Jeżeli celem jest otrzymanie sproszkowanego materiału, pokrytego tlenkiem niklu, wówczas otrzymany produkt wypraża się w temperaturze 600–900°C w atmosferze utleniającej.

Jeżeli celem jest otrzymanie sproszkowanego materiału pokrytego metalicznym niklem, wówczas otrzymany sproszkowany materiał pokryty solą niklu wygrzewa się w temperaturze 150–600°C w obecności wodoru lub innego gazu zawierającego wodór. Ilość osadzonego niklu w postaci soli niklu w stosunku do wprowadzonego do reakcji niklu osiąga 80–90%, w zależności od warunków procesu.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie powłoki z soli niklu, tlenku niklu lub niklu na sproszkowanych materiałach, o dowolnym kształcie i wielkościach ziaren. Otrzymane proszki posiadają skład ziarnowy proszków wyjściowych, zmodyfikowany jedynie grubością osadzonej powłoki.

Przykład I. 1 kg handlowego tlenku glinu o uziarnieniu 24–45 μm i powierzchni właściwej, oznaczonej metodą BET, wynoszącą 0,01 m^2/g , zmieszano z 5 l wody destylowanej. Zawiesinę utrzymywano w temperaturze 80°C ciągle mieszając. pH w zawieszynie wynosiło 7, przy czym wartość ta do końca procesu pozostawała praktycznie stała. Do naczynia reakcyjnego, zawierającego zawiesinę, pompowano w sposób ciągły dwoma oddzielnymi doprowadzeniami 0,05 molowy roztwór $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ i 0,05 molowy roztwór NH_4HCO_3 z jednakową szybkością objętościową, wynoszącą 10 ml/min przez 34 godziny. Roztwory przygotowano w wodzie destylowanej, stosując cdczynniki analityczne. Po ochłodzeniu oddzielono fazę stałą. Otrzymany produkt poddano prażeniu w temperaturze 700°C w strumieniu powietrza.

Analiza chemiczna wykazała, że w końcowym produkcie zawartość niklu wynosiła 5,6% wag. a obserwacje mikroskopowe wykazały, iż wszystkie ziarna występują oddzielnie. Obserwacje mikroskopowe pozwoliły stwierdzić, iż praktycznie nie występują wtrącenia między ziarnami.

Przykład II. 1 kg handlowego tlenku glinu

o uziarnieniu 20–40 μm i powierzchni właściwej, oznaczonej metodą BET, wynoszącą 0,015 m^2/g , zmieszano z 5 l wody destylowanej. Zawiesinę utrzymywano w temperaturze 60°C, ciągle mieszając. W sposób opisany w przykładzie I wprowadzano z szybkością objętościową 10 ml/min. 0,15 molowy roztwór NiCl_2 oraz 0,15 molowy roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ przez okres 15 godzin. Do sporządzania roztworów stosowano wodę destylowaną oraz odczynniki analityczne. pH zawiesziny wynosiło 7, przy czym wartość ta pozostawała do końca stała. Jako produkt końcowy otrzymano tlenek glinu, pokryty niklem, stosując operacje dodatkowe, mianowicie suszenie i wygrzewanie przez okres 5-ciu godzin w temperaturze 700°C w strumieniu wodoru.

Analiza chemiczna wykazała zawartość niklu 7,0% wag. Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że ziarna występują oddzielnie, przy czym obserwowano występowanie drobnych wtrąceń pomiędzy ziarnami. Rozdział frakcji za pomocą separatora powietrznego wykazał, iż około 50% niklu znajduje się pomiędzy ziarnami w postaci drobnoziarnistej o wielkości ziarna poniżej 2 μm .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób pokrywania sproszkowanych materiałów solami niklu, tlenkiem niklu lub metalicznym niklem, polegający na kontrolowanym wytrącaniu trudno rozpuszczalnych w wodzie soli niklu, **znamienny tym**, że do wodnej zawiesiny pokrywanego proszku, podgrzewanej do temperatury 30–90°C i intensywnie mieszanej wprowadza się jednocześnie w sposób ciągły dwa oddzielne strumienie cieczy, wodny roztwór łatwo rozpuszczalnej w wodzie soli niklu, zwłaszcza chlorku i azotanu, o stężeniu molowym 0,001–1 oraz wodny roztwór dobrze rozpuszczalnej w wodzie soli, zwłaszcza węglan lub szczawian amonu o stężeniu molowym 0,001–1, tworzącej w wyniku reakcji z rozpuszczalnymi z solami niklu nierozpuszczalną sól niklu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że molowa szybkość dozowania rozpuszczalnej soli niklu zależna jest od wielkości powierzchni, poddawanej pokrywaniu i jest rzędu 10^{-5} – 10^{-2} mola/min m^2 pokrywanej powierzchni, a sól strącającą stosuje się w nadmiarze do 50% w stosunku do ilości, wynikającej ze stechiometrii zachodzącej reakcji.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proszek pokryty solą niklu poddaje się dodatkowemu prażeniu w atmosferze utleniającej, względnie dodatkowemu wygrzewaniu w atmosferze redukcyjnej.