



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102528068 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201210013217. 7

(22) 申请日 2012. 01. 16

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

(72) 发明人 朱庆山 李军 李洪钟 张涛

余斌 彭练

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 陈慧珍

(51) Int. Cl.

B22F 9/22 (2006. 01)

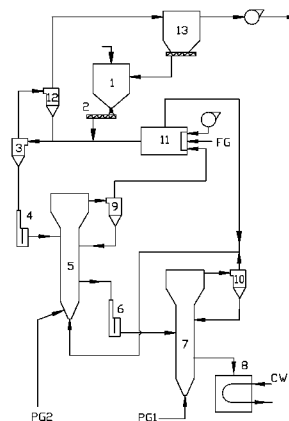
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种制备超细镍粉的装置及方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备超细镍粉的装置及方法。所述装置包括依次连接的进料系统、预热系统、流化床反应器以及冷却系统；所述流化床反应器的出口连接有燃烧室，燃烧室出口与预热系统相连接。超细氧化镍通过进料系统进入旋风预热器预热后，进入流化床反应器发生还原反应，产物进入冷却系统冷却后排出；流化床反应器出口排出的高温尾气经第一旋风分离器分离后进入燃烧室燃烧，一路供给预热系统，另一路与第二旋风分离器排出的载气换热，通过第一载气入口供给流化床反应器。本发明能够解决超细镍粉流动性差和粘结失流以及工业放大问题，制备工艺简单，反应温度低，热量利用率高，可实现连续工业化规模生产。



1. 一种制备超细镍粉的装置,其特征在于,包括依次连接的进料系统、预热系统、流化床反应器以及冷却系统;所述流化床反应器的出口连接有燃烧室,燃烧室出口与预热系统相连接。

2. 根据权利要求1所述的装置,其特征在于,所述流化床反应器与燃烧室之间设有第一旋风分离器。

3. 根据权利要求1或2所述的装置,其特征在于,所述进料系统包括料斗以及料斗下方的螺旋加料器;所述预热系统优选旋风预热器;旋风预热器上方连接旋风收尘器和布袋除尘器;旋风收尘器和布袋除尘器底部与进料系统相连。

4. 根据权利要求1-3之一所述的装置,其特征在于,所述流化床反应器内气固接触方式为逆流、并流或错流,优选为逆流;流化床反应器优选多级流化床,进一步优选两级或三级流化床。

5. 根据权利要求1-4之一所述的装置,其特征在于,逆流式流化床反应器进料口在上,排料口在下,均与垂直方向呈小于 40° 夹角;内部设置导流筒,导流筒下方设有第一载气入口;逆流式流化床反应器下方设有第二载气入口,其上设有气体分布器;导流筒与反应器壁之间的环形区域设置横向挡板;

所述横向挡板与水平方向呈 $5-30^{\circ}$ 夹角,夹角优选 $15-25^{\circ}$,进一步优选 20° ;横向挡板上开有小孔,开孔直径为 $0.05-2.0\text{mm}$,优选 $0.5-1.5\text{mm}$,进一步优选 1mm 。

6. 根据权利要求1-5之一所述的装置,其特征在于,所述冷却系统为流化床冷却器,内设有循环水冷却器,下方设有高压载气入口,出口连接第二旋风分离器;第二旋风分离器出口与燃烧室相通,并与流化床反应器第一载气入口相连。

7. 一种根据权利要求1-6之一所述的制备超细镍粉的方法,其特征在于,超细氧化镍通过进料系统进入旋风预热器预热后,进入流化床反应器发生还原反应,产物进入冷却系统冷却后排出;

流化床反应器出口排出的高温尾气经第一旋风分离器分离后进入燃烧室燃烧,一路供给预热系统,另一路与第二旋风分离器排出的载气换热,通过第一载气入口供给流化床反应器。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述超细氧化镍为硝酸镍、硫酸镍、氯化镍、草酸镍、碳酸镍中的一种或至少两种的混合物通过化学沉淀-热分解法制得。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其特征在于,所述预热系统的预热温度为 $300-500^{\circ}\text{C}$,优选 $350-450^{\circ}\text{C}$,进一步优选 400°C ;

流化床反应器中的反应温度 $300-600^{\circ}\text{C}$,优选 $350-500^{\circ}\text{C}$,进一步优选 420°C ;物料停留时间为 $0.1-3\text{h}$,优选为 $0.1-1\text{h}$,进一步优选 0.5h 。

10. 根据权利要求7-9之一所述的方法,其特征在于,第一载气入口表观气速为 $0.1-3\text{m/s}$,优选为 $0.5-1.5\text{m/s}$,进一步优选为 1m/s ;还原性气体浓度范围在 $0-10\%$,优选 $2-7\%$,进一步优选 5% ;

第二载气入口表观气速为 $0.01-2\text{m/s}$,优选为 $0.05-0.1\text{m/s}$,进一步优选为 0.08m/s ;还原性气体的浓度范围为 $20-60\%$,优选 $30-50\%$,进一步优选 40% 。

一种制备超细镍粉的装置及方法

技术领域

[0001] 本发明属于超细粉体制备技术领域,涉及一种超细金属镍粉体制备装置及方法。

背景技术

[0002] 超细金属镍粉体的工业化批量生产技术是超细金属粉体制备领域的前沿课题和发展方向。超细镍粉(粒径 $<1\mu\text{m}$)具有很大的表面效应和体积效应,在磁性、烧结活性、催化性能等具有独特的物理化学性质。在磁性材料、电池负极材料、粉末冶金等领域具有广阔的应用前景。

[0003] 目前,超细镍粉的制备方法分为物理方法和化学方法,物理方法有蒸发-冷凝法和机械粉碎法;化学方法包括:还原法、电解法、热分解法等。蒸发-冷凝法制备的超细镍粉具有球形度高,抗氧化性能好等优点,但该方法需要加热到 1450°C 以上使镍气化,对设备要求高,耗能大等缺点;机械粉碎法包括气流粉碎法、高能球磨法等,能连续批量生产、产量大,缺点是产品粒度不均匀、形貌难以控制,而且易于氧化和杂质含量高;还原法包括气相还原、液相还原和固相还原三种:(1)气相还原法(US 6596052)将 NiCl_2 加热到 1200°C 气化,与氢气接触反应被还原为具有球形的镍粉,已经工业化生产,但该方法产生的 HCl 对设备腐蚀严重,成本高;(2)液相还原法(CN 102145388A, CN 1842760A, CN1597198A)在硫酸镍、碳酸镍、硝酸镍的溶液中加入多元醇、水合肼、醛类等还原剂,通过氧化还原反应来制取超细镍粉,工艺简单、生产成本较低、投资少,粒度形貌等易控制等优点,但多停留在实验室研究阶段;CN 1344190A公开了一种首先利用镍盐溶液制备出碳酸镍粒子,然后在碱土金属、硅、铝和稀土元素的一种或多种元素化合物的存在下,利用氢气还原碳酸镍制备出微细球状镍粉;(3)固相还原法以活性炭或 CO 为还原剂在高温下还原一氧化镍制得超细镍粉,该方法需要较高温度,反应速率慢。电解法在工业中应用广泛,产品纯度高,粒度小,但缺点是设备腐蚀严重、耗能高。热分解法主要分为羰基镍分解法和草酸镍分解法,羰基镍分解法(CN 1603037A)的缺点是颗粒易于团聚烧结。金川集团(CN 1817526A, CN 1817528A)公开了 CO 还原羰基镍制备出粒径为 $0.2\sim6\mu\text{m}$ 的超细树枝状镍粉和 $0.5\sim10\mu\text{m}$ 的超细球状镍粉,但说明书中没有说明镍粉的纯度;中南大学张传福公布的草酸镍分解法(CN 1600479A, CN1600480A)可制备出纤维状的超细镍粉,但专利中并没有给出反应器的形式,其工业化生产有待于进一步研究;中南大学金胜明公开一种液相流态化还原制备超细镍粉的方法,该方法利用硝酸镍或硫酸镍在表面活性剂作用下,制备出氢氧化镍浆料,然后在氯化钯或氯化银催化剂的作用下,以 NaBH_4 或 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂,在 $60\sim100^{\circ}\text{C}$ 下制备出纳米镍粉,但该方法所用催化剂费用昂贵,反应步骤复杂。

[0004] 气固流态化技术在粉体制备和应用方面发挥了重要作用,但超细粉体($<1\mu\text{m}$)粘性力强,容易团聚,流动性差,特别是超细镍粉,加热时极易粘结而失流,限制了流态化方法用于制备超细镍粉。为了解决上述问题,本发明提出了一种超细金属镍粉体的连续制备工艺及方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决超细镍粉流动性差和粘结失流以及工业放大问题,提出了一种超细金属镍粉体的连续制备工艺。

[0006] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种制备超细镍粉的装置,包括依次连接的进料系统、预热系统、流化床反应器以及冷却系统;所述流化床反应器的出口连接有燃烧室,燃烧室出口与预热系统相连接。本装置设计能够实现超细金属镍粉体的连续制备,解决现有技术存在的问题。以下为本装置结构的优选条件,不应视为对本发明的限制。

[0008] 所述流化床反应器与燃烧室之间设有第一旋风分离器,用于将流化床反应器内的反应尾气气固分离,分离后的固体颗粒返回流化床反应器中,从第一旋风分离器排出的高温尾气进入燃烧室与燃烧产生高温热烟气。

[0009] 所述进料系统优选包括料斗以及料斗下方的螺旋加料器。所述预热系统优选旋风预热器;旋风预热器上方连接旋风收尘器和布袋除尘器;旋风收尘器和布袋除尘器底部与进料系统相连。从旋风预热器排出的含尘气体经旋风收尘器和布袋除尘器去除夹带的细粉后放空。本领域技术人员能够获知的旋风预热器形式均可用于本发明,其他能够实现进料或预热效果的装置均可实施本发明。

[0010] 所述流化床反应器内气固接触方式为逆流、并流或错流,优选为逆流。流化床反应器能够使反应物料处于悬浮运动状态,与还原气体充分接触并反应。流化床反应器可以为一级流化床,但优选多级流化床,使反应更彻底,进一步优选两级或三级流化床。

[0011] 逆流式流化床反应器内部设置导流筒,用于使来自流化床反应器上部的物料进入导流筒,导流筒下方设有第一载气入口,并通入来自冷却系统的流化气体使固体物料处于湍流状态,固体物料在导流筒内部和外部循环流动。逆流式流化床反应器下方设有第二载气入口,用于导入高浓度还原气体,与超细氧化镍粉发生还原反应;其上设有气体分布器,使高浓度还原气体均匀分布,更好地参与反应。

[0012] 导流筒与反应器壁之间的环形区域设置横向挡板,横向挡板上开有小孔。通入向上流动的载气与物料成逆流方式接触,避免物料从小孔中降落,而通过溢流方式向下流动,使物料保持一定的停留时间。横向挡板与水平方向呈 $5-30^{\circ}$ 夹角,例如 6° , 11° , 15° , 19° , 22° , 27° , 29° 等,优选 $15-25^{\circ}$,进一步优选 20° ;小孔开孔直径为 $0.05-2.0\text{mm}$,例如 0.08mm , 0.75mm , 1.1mm , 1.42mm , 1.8mm , 1.96mm 等,优选 $0.5-1.5\text{mm}$,进一步优选 1mm 。

[0013] 所述冷却系统为流化床冷却器,内设有循环水冷却器,以保证反应后的产品冷却至室温。本领域技术人员能够获知的其他能够用于将产品冷却至室温的装置均可用于实施本发明。流化床冷却器下方设有高压载气入口,出口连接第二旋风分离器,第二旋风分离器出口与燃烧室相通,并与流化床反应器相连。冷却系统排出的含有粉尘的尾气经第二旋风分离器分离出固体颗粒返回冷却系统中,高温尾气与从燃烧室排出的热烟气换热后进入流化床反应器作为流化载气为还原氧化镍提供热量。

[0014] 本发明还提供了一种制备超细镍粉的方法,超细氧化镍通过进料系统进入旋风预热器预热后,进入流化床反应器发生还原反应,产物进入冷却系统冷却后排出;流化床反应器出口排出的高温尾气经第一旋风分离器分离后进入燃烧室燃烧,一路供给预热系统,另一路与第二旋风分离器排出的载气换热,通过第一载气入口供给流化床反应器。

[0015] 具体工艺为：料斗内的超细氧化镍通过螺旋加料器、旋风预热器和第一进料阀送入流化床反应器，与来自流化床底部的载气接触并发生反应，其接触方式可以为逆流、并流或错流方式，并使物料处于流化状态。反应后的尾气经第一旋风分离器出口排出，进入燃烧室烧嘴燃烧产生高温热烟气，从燃烧室出口排出的高温烟气进入旋风预热器与超细镍粉体进行热交换后，经旋风收尘器和布袋除尘器去除夹带的细粉后放空；反应后的产品由输送管和第二进料阀送入流化床冷却器内冷却至室温，产品与来自冷却床底部的载气接触并换热，换热后的载气经过第二旋风分离器，并与从燃烧室排出的热烟气换热后通过第一载气入口进入流化床反应器作为流化载气为还原氧化镍提供热量。

[0016] 所述超细氧化镍为硝酸镍、硫酸镍、氯化镍、草酸镍、碳酸镍中的一种或至少两种的混合物通过化学沉淀-热分解法制得。例如硝酸镍、氯化镍、氯化镍/草酸镍/碳酸镍、硫酸镍/氯化镍等通过化学沉淀-热分解法制得超细氧化镍。

[0017] 所述预热系统内将超细氧化镍预热至 300-500℃，例如 305℃, 340℃, 365℃, 390℃, 426℃, 460℃, 480℃, 498℃等，优选 350-450℃，进一步优选 400℃；流化床反应器中的反应温度 300-600℃，例如 310℃, 350℃, 380℃, 425℃, 480℃, 520℃, 550℃, 585℃, 597℃等，优选 350-500℃，进一步优选 420℃；物料停留时间为 0.1-3h，例如 0.22h, 0.35h, 0.52h, 0.8h, 1.1h, 1.65h, 2h, 2.4h, 2.6h, 2.9h 等，优选为 0.1-1h，进一步优选 0.5h。

[0018] 第一载气入口表观气速为 0.1-3m/s，例如 0.3m/s, 0.75m/s, 1.1m/s, 1.6m/s, 2m/s, 2.3m/s, 2.5m/s, 2.8m/s 等，优选为 0.5-1.5m/s，进一步优选为 1m/s，还原性气体浓度范围在 0-10%，优选 0.2%, 3%, 4.6%, 5.5%, 7%, 8.7%, 9.8%等，优选 2-7%，进一步优选 5%。

[0019] 第二载气入口表观气速为 0.01-2m/s，例如 0.025m/s, 0.06m/s, 0.15m/s, 1m/s, 1.1m/s, 1.35m/s, 1.65m/s, 1.96m/s 等，优选为 0.05-0.1m/s，进一步优选为 0.08m/s，还原性气体的浓度范围为 20-60%，例如 22%, 27%, 34%, 40%, 48%, 53%, 57%, 59%等，优选 30-50%，进一步优选 45%。

[0020] 本发明提出的超细镍粉制备工艺简单，反应温度低，热量利用率高，可连续工业化规模生产。其有益效果是：

[0021] (1) 流化床中气固接触充分，反应速率快；反应温度低，产品的颗粒粒度均匀；

[0022] (2) 流化床内部设置内构件，通过控制流化气速和气体浓度，防止颗粒粘结失流；

[0023] (3) 采用燃烧室燃烧产生热烟气的方式加热固体物料，回收热量；采用流化床冷却器既冷却了产品，又预热了流化气体，回收了显热，热量利用率高。

附图说明

[0024] 图 1 为流态化制备超细镍粉的工艺流程简图。

[0025] 图 2 为带内构件的逆流流化床反应器结构示意图。

[0026] 图 3 为错流流化床反应器结构示意图。

[0027] 结合附图，本发明实施例中附图标记如下：

[0028] 1- 料斗；2- 螺旋加料器；3- 旋风预热器；4- 第一进料阀；5- 流化床反应器；5-1- 导流筒；5-2- 横向挡板；5-3- 第一载气入口；5-4- 第二载气入口；5-5- 气体分布器；5-6- 进料口；5-7- 排料口；6- 第二进料阀；7- 流化床冷却器；8- 循环水冷却器；9- 第一旋

风分离器 ;10- 第二旋风分离器 ;11- 燃烧室 ;12- 旋风收尘器 ;13- 布袋收尘器 ;PG- 高压载气管道 ;CW- 循环冷却水 ;FG- 煤气管道。

[0029] 下面对本发明进一步详细说明。但下述的实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的权利范围以权利要求书为准。

具体实施方式

[0030] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,本发明的典型但非限制性的实施例如下:

[0031] 实施例 1

[0032] 如图 1 所示,一种制备超细镍粉的装置,包括依次连接的料斗 1 以及料斗 1 下方的螺旋加料器 2、旋风预热器 3、流化床反应器 5 以及流化床冷却器 7 ;所述流化床反应器 5 的出口连接有燃烧室 11,燃烧室 11 出口与旋风预热器 3 相连接。

[0033] 所述流化床反应器 5 与燃烧室 11 之间设有第一旋风分离器 9。

[0034] 流化床冷却器 7 内设有循环水冷却器 8,下方设有高压载气入口,出口连接第二旋风分离器 10 ;第二旋风分离器 10 出口与燃烧室 11 相通,并与流化床反应器 5 相连。

[0035] 旋风预热器 3 上方连接旋风收尘器 12 和布袋除尘器 13 ;旋风收尘器 12 与进料管道相连,布袋除尘器 13 底部与料斗 1 相连。

[0036] 所述流化床反应器 5 内气固接触方式为逆流、并流或错流,优选为逆流 ;流化床反应器优选多级流化床,例如两级或三级流化床。

[0037] 实施例 2

[0038] 如图 2 所示,逆流式流化床反应器进料口 5-6 在上,排料口 5-7 在下,与垂直方向呈 40° 夹角。内部设置导流筒 5-1,导流筒 5-1 下方设有第一载气入口 5-3 ;逆流式流化床反应器下方设有第二载气入口 5-4,其上设置气体分布器 5-5 ;导流筒 5-1 与反应器壁之间的环形区域设置横向挡板 5-2 ;所述横向挡板 5-2 与水平方向呈 5° ;横向挡板 5-2 上开有小孔,开孔直径为 2.0mm。

[0039] 实施例 3

[0040] 逆流式流化床反应器进料口 5-6 在上,排料口 5-7 在下,与垂直方向呈 25° 夹角。内部设置导流筒 5-1,导流筒 5-1 下方设有第一载气入口 5-3 ;逆流式流化床反应器下方设有第二载气入口 5-4,其上设置气体分布器 5-5 ;导流筒 5-1 与反应器壁之间的环形区域设置横向挡板 5-2 ;所述横向挡板 5-2 与水平方向呈 30° ;横向挡板 5-2 上开有小孔,开孔直径为 0.05mm。

[0041] 实施例 4

[0042] 将氯化镍通过化学沉淀 - 热分解法制得的超细氧化镍通过料斗 1、螺旋加料器 2 进入旋风预热器 3 预热至 300℃,通过第一进料阀 4 送入流化床反应器 5,与来自流化床底部的第二载气入口 5-4 进入的气体接触并发生还原反应,反应温度为 600℃,停留时间为 0.1h,所述气体表观气速为 2m/s,还原性气体浓度为 20% (5% 的 H₂、15% 的 CO),接触方式为逆流,使物料处于流化状态。反应后的尾气经第一旋风分离器 9 出口排出,进入燃烧室 11 烧嘴燃烧产生高温热烟气,从燃烧室 11 出口排出的高温烟气进入旋风预热器 3 与超细氧化镍粉体进行热交换后,经旋风收尘器 12 和布袋除尘器 13 去除夹带的细粉后放空 ;反应后的

产品由输送管和第二进料阀 6 送入流化床冷却器 7 内冷却至室温。产品与来自冷却器底部的高压载气接触并换热,换热后的载气经过第二旋风分离器 10,并与从燃烧室 11 排出的热烟气换热后通过第一载气入口 5-3 进入流化床反应器 5 作为流化载气为还原氧化镍提供热量。所述流化载气的表观气速为 0.1m/s,还原性气体的浓度为 10%。

[0043] 实施例 5

[0044] 将硝酸镍通过化学沉淀-热分解法制得的超细氧化镍通过料斗 1、螺旋加料器 2 进入旋风预热器 3 预热至 500℃,通过第一进料阀 4 送入流化床反应器 5,与来自流化床底部的第二载气入口 5-4 进入的气体接触并发生还原反应,反应温度为 300℃,停留时间为 3h,所述气体表观气速为 0.01m/s,还原性气体浓度为 60% (20%的 H₂、40%的 CO),接触方式为错流,使物料处于流化状态。反应后的尾气经第一旋风分离器 9 出口排出,进入燃烧室 11 烧嘴燃烧产生高温热烟气,从燃烧室 11 出口排出的高温烟气进入旋风预热器 3 与超细氧化镍粉体进行热交换后,经旋风收尘器 12 和布袋除尘器 13 去除夹带的细粉后放空;反应后的产品由输送管和第二进料阀 6 送入流化床冷却器内冷却至室温。产品与来自冷却器底部的高压载气接触并换热,换热后的载气经过第二旋风分离器 10,并与从燃烧室 11 排出的热烟气换热后通过第一载气入口 5-3 进入流化床反应器 5 作为流化载气为还原氧化镍提供热量。所述流化载气的表观气速为 3m/s,不含还原性气体 (0%)。

[0045] 实施例 6

[0046] 将氯化镍、草酸镍通过化学沉淀-热分解法制得的超细氧化镍通过料斗 1、螺旋加料器 2 进入旋风预热器 3 预热至 400℃,通过第一进料阀 4 送入流化床反应器 5,与来自流化床底部的第二载气入口 5-4 进入的气体接触并发生还原反应,反应温度为 420℃,停留时间为 0.5h,所述气体表观气速为 0.08m/s,还原性气体浓度为 40% (10%的 H₂、30%的 CO),接触方式为并流,使物料处于流化状态。反应后的尾气经第一旋风分离器 9 出口排出,进入燃烧室 11 烧嘴燃烧产生高温热烟气,从燃烧室 11 出口排出的高温烟气进入旋风预热器 3 与超细氧化镍粉体进行热交换后,经旋风收尘器 12 和布袋除尘器 13 去除夹带的细粉后放空;反应后的产品由输送管和第二进料阀 6 送入流化床冷却其内冷却至室温。产品与来自冷却器底部的高压载气接触并换热,换热后的载气经过第二旋风分离器 10,并与从燃烧室 11 排出的热烟气换热后通过第一载气入口 5-3 进入流化床反应器 5 作为流化载气为还原氧化镍提供热量。所述流化载气的表观气速为 1m/s,还原性气体的浓度为 5%。

[0047] 本发明所用原料为超细氧化镍,纯度 99%以上;粒径全部小于 10 μm,平均粒径 1 μm,制备所得超细镍粉的纯度可达 97%以上。

[0048] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细结构特征以及制备方法,但本发明并不局限于上述详细结构特征以及制备方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细结构特征以及制备方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用部件的等效替换以及辅助部件的增加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

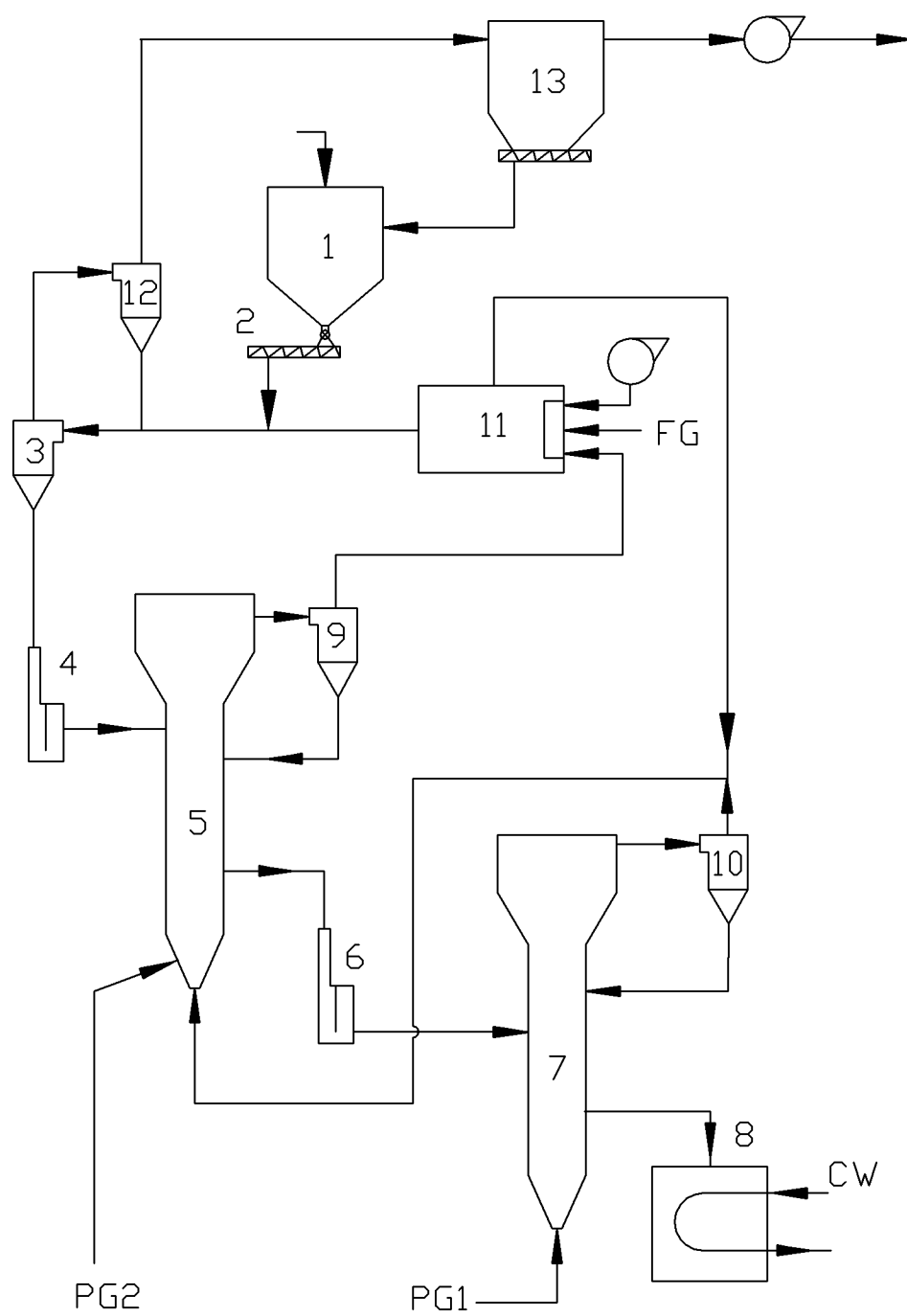


图 1

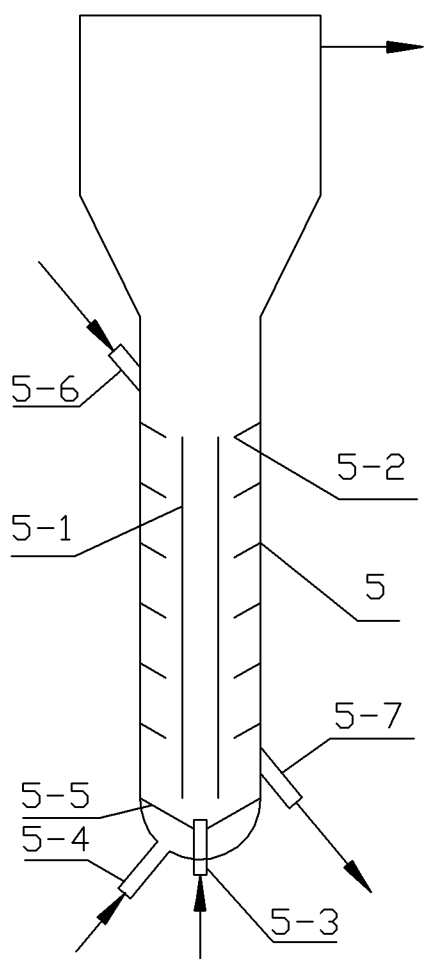


图 2

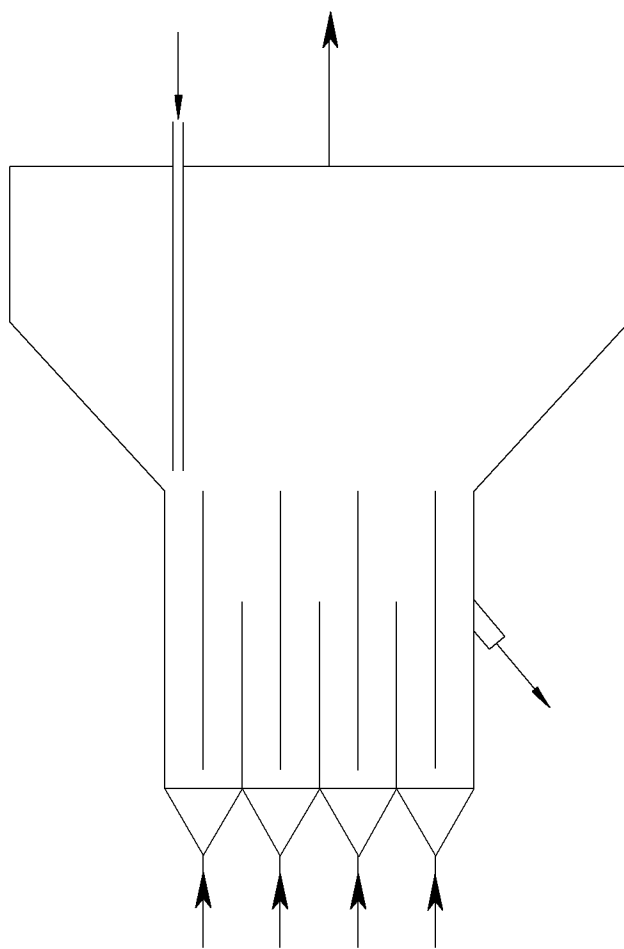


图 3