



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **80262** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
C22B 7/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2012 11799</p> <p>(22) Дата подання заявки: 12.10.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 27.05.2013</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.05.2013, Бюл.№ 10</p>	<p>(72) Винахідник(и): Лобойко Олексій Якович (UA), Бутенко Анатолій Миколайович (UA), Юрченко Ганна Олександрівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	---

(54) СПОСІБ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ НІКЕЛЮ З ПРОМИСЛОВИХ НІКЕЛЬВМІСНИХ ВІДХОДІВ

(57) Реферат:

Спосіб вилучення нікелю з нікельвмісних промислових відходів включає розчинення промислових відходів в мінеральній кислоті, осадження з отриманого розчину водонерозчинних сполук нікелю з подальшим їх відновленням до металу. Розчинення промислових нікельвмісних відходів ведуть в розбавленій нітратній кислоті.

UA 80262 U

Корисна модель належить до галузі неорганічного синтезу, а саме - до одержання металевго нікелю, який використовують у кольоровій та порошковій металургії, гальванотехніці, для виробництва каталізаторів, спеціальних видів сталей, тощо.

5 Доволі висока токсичність сполук нікелю, а також трудоємність отримання нікелю у вигляді металевго порошку обумовлює необхідність розробки надійного способу вилучення нікелю з відпрацьованих промислових відходів. Сучасні шляхи гідрометалургійного вилучення сполук нікелю наприклад із позитивних електродів залізо-нікелевих акумуляторів поділяють на варіанти з застосуванням кислотного або амоніачного вилучення [1]. Саме завдяки другому способу можна отримати нікель із високим ступенем чистоти.

10 Із описаних у літературі способів отримання металевго нікелю відомий спосіб, який включає стадії підготовки, концентрування, промивання шламу, що містить нерозчинний у воді $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [2]. Далі його обробляють розбавленою хлористоводневою кислотою HCl . Із отриманого розчину вилучають нікель у вигляді порошку шляхом його осадження на катоді електролізера. Але такий спосіб має недоліки. По-перше: при отриманні металевго порошку нікелю шляхом електролізу його вихід за струмом складає лише 22-24 %. Отже неможливо економічно виправдано повністю вилучити увесь нікель із вихідної сировини. По-друге: висока вартість електролітичних методів.

20 Найбільш близьким аналогом є спосіб [3] одержання металевго нікелю у вигляді порошку з вторинної сировини, який включає вилучення сполук нікелю хлористоводневою кислотою, фільтрацію від нерозчинної частини вихідної сировини, осадження нікелю розчином формиату натрію з подальшим відокремленням формиату нікелю та термічним його розкладанням до металевго нікелю та газової фази за температури 180-200 °С (Патент РФ №2190673, С22В23/00, 2001р.) Даний аналог має ряд суттєвих недоліків:

25 1. Спосіб базується на вилученні нікелю з нікельвмісних відпрацьованих каталізаторів шляхом їх обробки розчином HCl . Автори [3] вважають, що в отриманий розчин перейде лише нікель у вигляді NiCl_2 . Це не може відповідати реальності, бо хімічний склад таких каталізаторів (це каталізатори, які розроблені в Державному інституті азотної промисловості, м. Москва і використовуються на промислових підприємствах Росії, України та інших держав) достатньо складний і окрім NiO вони містять Al_2O_3 , як різноспрямовані домішки MgO , CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 [4]. Таким чином, на стадії обробки відпрацьованих каталізаторів розчином HCl в отриманий розчин разом з NiCl_2 перейдуть хлориди і багатьох з вищевказаних елементів. Це суттєво позначиться на хімічній чистоті кінцевого продукту і не дозволить досягнути фактора селективності вилучення нікелю з вторинної сировини.

35 2. Спосіб не може забезпечити близької до 100 % глибини вилучення нікелю з вторинної сировини, бо для його осадження використовують 35-40 %-ний розчин формиату натрію. Річ у тім, що формиат нікелю є нерозчинним у чистій, тобто 100 %-ній формиатній кислоті, а в той же час непогано розчиняється у воді [5]. Оскільки 35-40 %-ний розчин формиату натрію має 65-60 % води, це означає, що помітна частина $\text{Ni}(\text{COOH})_2$ залишиться у розчині, тобто не буде вилучено з вторинної сировини. Окрім цього в прототипі некоректно вказано температурний інтервал розкладання формиату нікелю (180-200 °С). Згідно [5] він розкладається при 258-288 °С.

40 В основу корисної моделі поставлено задачу створення універсального з точки зору незалежності від початкового хімічного складу вторинної сировини способу отримання металевго порошку нікелю з вторинної сировини з високим ступенем чистоти та підвищення селективності й глибини вилучення нікелю.

45 Технічний результат забезпечується тим, що у способі, що пропонується і включає розчинення промислових відходів в мінеральній кислоті, осадження з отриманого розчину водонерозчинних сполук нікелю з подальшим їх відновленням до металу, згідно з корисною моделлю розчинення промислових нікельвмісних відходів ведуть в розбавленій нітратній кислоті. Отриманий розчин, який містить не тільки нітрат нікелю (II), а й ще нітрати інших металів (в залежності від початкового хімічного складу вторинної сировини) відфільтровують від нерозчинної маси. Далі вказані метали сумісно осаджують у вигляді суміші відповідних гідроксидів додаванням у фільтрат 30 %-ного розчину гідроксиду натрію, контролюючи рН системи. Суміш осаджених гідроксидів металів відокремлюють фільтруванням, відмивають від іонів натрію та обробляють водним буферним розчином з концентрацією 2 моль/дм³ $\text{NH}_4\text{OH}+1$ моль/дм³ NH_4Cl . Саме ця стадія пропонуємого способу забезпечує високу селективність та істинно високу ступінь вилучення нікелю з вторинної сировини.

Катіони будь-яких інших металів (наприклад, заліза, хрому, кобальту та ін.) у водному середовищі не утворюють аналогічної водорозчинної комплексної сполуки [5].

60 Відокремлений від нерозчинної частки розчин $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ піддають взаємодії з еквімолекулярною кількістю NaOH у вигляді 30 %-ного розчину.

Осад $Ni(OH)_2$ відокремлюють, промивають дистильованою водою, висушують до постійної маси, ретельно змішують з уротропіном у масовому співвідношенні $Ni(OH)_2: C_6H_{12}N_4=1:0,1$ та піддають термообробці при 450-500 °С, що дозволяє отримати тонкодисперсний порошок високочистого (> 99,9 %) нікелю.

- 5 Позитивні результати в способі, що пропонується, забезпечуються тим, що суміщення азотнокислотного і амоніачного вилучення нікелю з промислових відходів (вторинної сировини) робить його більш універсальним, тобто незалежним від початкового хімічного складу цієї сировини, дозволяє досягти високої селективності вилучення, високих ступенів вилучення та хімічної чистоти нікелю як цільового продукту.
- 10 Використання запропонованого способу дозволяє одержувати тонкодисперсний порошок металевго нікелю з хімічною чистотою до 99,9 %.
- Конкретні стадії даного способу наведені в таблиці.

Таблиця

Основні стадії отримання тонкодисперсного порошку металевго Ni з нікельвмісних промислових відходів

№	Стадія отримання металевго нікелю	Параметри					аналог
		Поза межею	1	2	3	Поза межею	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Розчинення нікельвмісної вторинної сировини в мінеральній кислоті	так	так	так	так	так	так
2	Осадження сполук нікелю форміатом натрію	ні	ні	ні	ні	ні	так
3	Осадження суміші водонерозчинних гідроксидів розчином натрій гідроксиду	так	так	так	так	так	ні
4	Термічне розкладання сполук нікелю, отриманих за п. 2, до металевго нікелю	ні	ні	ні	ні	ні	так
5	Відфільтрування осаду, отриманого за п. 3	так	так	так	так	так	ні
6	Селективне розчинення $Ni(OH)_2$ в буферному розчині NH_4OH+NH_4Cl з суміші водонерозчинних гідроксидів, отриманих за п. 5	так	так	так	так	так	ні
7	Відфільтрування маточного розчину отриманого за п. 6	так	так	так	так	так	ні
8	Осадження з розчину, отриманого за п. 7, чистого $Ni(OH)_2$ дією розчином NaOH	так	так	так	так	так	ні
9	Відмивання отриманого за п.8 осаду від супутніх іонів Na^+ дистильованою водою	так	так	так	так	так	ні
10	Висушування осаду $Ns(OH)_2$ до постійної маси	так	так	так	так	так	ні
11	Змішування сухого, чистого $Ni(OH)_2$ з уротропіном	так	так	так	так	так	ні
12	Термообробка суміші, отриманої за п.11, в температурному інтервалі 450-500 °С	так	так	так	так	так	ні
13	Ступінь чистоти отриманого металевго нікелю	99,87	99,89	99,90	99,89	99,85	98,98

- 15 Згідно з даними таблиці найкращий результат з вилучення нікелю з промислових відходів й подальшого його відновлення до металевго порошку одержано в прикладі 2.

Приклад 2. 90 г тонкоподрібненої маси електродів відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів, яка містить 52,0 % сполук нікелю, розчиняють в 38 %-ній нітратній кислоті, відокремлюють отриманий розчин від нерозчинної частини сировини і далі з розчину осаджують суміш відповідних водонерозчинних гідроксидів за допомогою 30 %-ного розчину гідроксиду натрію. Отриманий осад відокремлюють, після чого обробляють буферним розчином, який містить 2 моль/дм³ NH_4OH+1 моль/дм³ NH_4Cl . Утворюється новий розчин, що містить комплексну сполуку лише нікелю $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, в той час як гідроксиди інших важких металів залишаються в осаді. Цей розчин відокремлюють від осаду і далі вищевказану комплексну

сполуку нікелю хімічно руйнують 30 %-ним розчином NaOH з утворенням осаду $Ni(OH)_2$, який також відокремлюють, ретельно відмивають від можливого невеликого надлишку NaOH дистильованою водою, висушують до постійної маси, яка склала 46,75 г, додають 5 г подрібненого гексаметилентетраміну (уротропіну) і прожарюють при 450 °C впродовж 30 хвилин. Утворюється 29,13 г непірофірного тонкодисперсного нікелю. Ступінь вилучення складає 98,20 %.

Принципова відмінність запропонованого способу одержання порошку металевого нікелю з промислових відходів полягає у тому, що по-перше, суміщення кислотного й амоніачного етапів вилучення нікелю дозволяє мати спосіб, який не залежить від початкового хімічного складу промислового відходу, по-друге, робить його селективним по нікелю, по-третє, підвищує в порівнянні з прототипом ступінь вилучення нікелю з вторинної сировини, а застосування на стадії відновлення металу уротропіну дозволяє отримати тонкодисперсний порошок нікелю високої чистоти (> 99,9), який не має пірофорних властивостей. Останній з фактів є дуже важливим для зберігання, транспортування та практичного застосування вторинного нікелю.

Зазначений спосіб одержання порошку металевого нікелю невідомий із джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлений авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

У порівнянні з відомим способом запропонована корисна модель має такі переваги:

- селективність вилучення з вторинної сировини сполук нікелю;
- збільшення ступеня вилучення сполук нікелю з вихідної сировини до рівня 98 % від теоретичного;
- використання запропонованого способу дозволяє одержувати порошок металевого нікелю, який не є пірофорним і має ступінь чистоти 99,9 %.
- даний спосіб може використовуватись незалежно від початкового хімічного складу нікельвмісного промислового відходу, що робить його достатньо універсальним.

Джерела інформації:

1. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: Справ, изд. / Под ред. Н.М. Эмануэля. - М.: Металлургия, 1985. 408 с.
2. Колесников В.А. Экология промышленного производства / В.А. Колесников, С.В. Дин, А.П. Лаптеев. - М.: ВИНТИ, 1993, 78 с.
3. Патент Российской Федерации 2190673, кл. С22В7/00, С22В23/00, 2001 г.
4. Технологія зв'язаного азоту: Підручник/ Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. ЛОБОЙКА та ін.; За ред... О.Я. Лобойка. - Харків: НТУ "ХПІ", 2007.-536 с.
5. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А.И. и др. - Л.: Химия, 1983.- 392 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб вилучення нікелю з нікельвмісних промислових відходів, який включає розчинення промислових відходів в мінеральній кислоті, осадження з отриманого розчину водонерозчинних сполук нікелю з подальшим їх відновленням до металу, який **відрізняється** тим, що розчинення промислових нікельвмісних відходів ведуть в розбавленій нітратній кислоті, а селективність вилучення нікелю та не менш ніж 98 % - на ступінь його вилучення забезпечується застосуванням на стадії обробки водонерозчинних сполук нікелю буферного розчину 2 моль/дм³ $NH_4OH + 1$ моль/дм³ NH_4Cl для селективного утворення водорозчинної комплексної сполуки $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що відновлення сполук нікелю до металу здійснюють за участю уротропіну при 450-500 °C.

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601