



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0038048

(51)^{2020.01} C22B 23/00; C01G 53/00

(13) B

(21) 1-2021-07218

(22) 11/11/2021

(45) 25/12/2023 429

(43) 25/02/2022 407

(73) Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Viện Khoa học Vật liệu, số 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Phạm Đức Thắng (VN); Đỗ Nguyễn Huy Tuấn (VN); Ngô Huy Khoa (VN); Nguyễn Trung Kiên (VN); Nguyễn Bá Phương (VN); Đỗ Thị Duyên (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT BỘT NIKEN KIM LOẠI TỪ HỢP CHẤT NIKEN SULFUA

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất bột niken kim loại từ hợp chất niken sulfua bao gồm các bước:

i) chuẩn bị bột hợp chất niken sulfua có cỡ hạt không lớn hơn 100 μ m;

ii) chuẩn bị bột graphit có cỡ hạt trong khoảng 50 đến 200 μ m

iii) trộn bột hợp chất niken sulfua đã được chuẩn bị ở bước (i) với bột graphit đã được chuẩn bị ở bước (ii) theo tỷ lệ khối lượng từ 0,8 đến 1,0 phần graphit trên 1 phần hợp chất niken sulfua;

iv) nạp phối liệu đã được chuẩn bị ở bước (iii) vào nồi lò graphit cảm ứng trung hoặc cao tần;

v) cấp điện vận hành lò cảm ứng để duy trì nhiệt độ phản ứng từ 50 đến 150°C để tạo ra khí niken tetracacbonyl; và

vi) dẫn dòng khí niken tetracacbonyl vào lò nhiệt phân và thực hiện nhiệt phân ở nhiệt độ từ 180 đến 200°C để chuyển hóa thành bột niken kim loại.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất bột niken kim loại từ hợp chất niken sulfua bằng cách hóa hơi niken dưới dạng niken tetracacbonyl và nhiệt phân thành bột niken kim loại. Nhờ vậy, có thể thu được niken kim loại từ các hợp chất chứa niken sulfua, chẳng hạn như tinh quặng niken sulfua hoặc sten niken sulfua.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết công nghiệp luyện niken trên thế giới đã xuất hiện hơn một trăm năm nay, dựa trên 2 phương pháp chế biến chính là hỏa luyện và thủy hỏa luyện kết hợp.

Phương pháp hỏa luyện dựa trên nguyên tắc cacbonyl hóa niken gồm những công đoạn chính như sau: tinh quặng niken (tổng hàm lượng niken và đồng khoảng 5-10%) được nấu luyện trực tiếp ra sten với tổng hàm lượng niken và đồng khoảng 16%; sten được tinh luyện chảy thành sten tinh tổng hàm lượng niken và đồng khoảng 70-80%; sten tinh được nghiền thành bột mịn và oxy hóa thành bột oxit của các kim loại (chủ yếu là niken và đồng); bột oxit tiếp tục được hoàn nguyên thành bột kim loại của chúng; bột niken trong hỗn hợp bột kim loại được hóa hơi bởi khí CO ở nhiệt độ 70-80°C thành khí tetra cacbonyl Ni(CO)_4 ; khí tetra cacbonyl Ni(CO)_4 được chuyển sang buồng riêng biệt và tự phân hủy thành bột kim loại niken có độ sạch cao; cuối cùng bột niken kim loại được nấu chảy trong hệ thống lò điện có khí bảo vệ hoặc trong môi trường chân không và cán thành tấm trong thiết bị cũng trong môi trường bảo vệ như vậy. Phương pháp này có nhược điểm là hệ thống trang thiết bị rất đắt tiền, đầu tư cơ bản cao nên chỉ thích ứng cho vùng mỏ quặng có trữ lượng rất lớn lên đến hàng trăm triệu tấn, hoặc có khả năng được

cung cấp quặng liên tục từ nhiều nguồn khác nhau thì mới có thể thu hồi vốn được.

Phương pháp thủy hỏa luyện là sự kết hợp giữa quá trình nấu luyện và tinh luyện ra sten tinh với quá trình thủy luyện ra nguyên liệu để điện phân trực tiếp thành niken kim loại điện phân. Phương pháp kết hợp này tuy đầu tư cơ bản thấp hơn phương pháp hỏa luyện đơn thuần nhưng vẫn cần phải đầu tư tốn kém cho hệ thống thiết bị thủy luyện autoclave trong điều kiện môi trường nhiệt độ (đến 200°C), áp suất cao (đến 20atm) và nồng độ axit lớn.

Một nhược điểm nữa của cả 2 phương pháp nêu trên là phải tinh luyện sten với hàm lượng tổng niken và đồng ban đầu khoảng 16% lên 70-80% đòi hỏi nhiều công đoạn với các trang thiết bị công kênh và đầu tư cơ bản lớn.

Phương pháp nêu trong bằng độc quyền sáng chế số 1-0016810 của chính chủ đơn đã phân nào khắc phục các nhược điểm nêu trên. Phương pháp này bao gồm các bước:

- Trước tiên nấu luyện tinh quặng niken sulfua ra sten chất lượng cao chỉ sau một lần nấu luyện; cụ thể từ tinh quặng niken sulfua với hàm lượng niken khoảng 4-6%, hàm lượng đồng đi kèm khoảng 1-2% nấu luyện ra được sten chất lượng cao với tổng hàm lượng niken và đồng đạt 40-50%, trong đó niken với hàm lượng trong khoảng 35-45%, đồng trong khoảng 5-15%.

- Sten chất lượng cao chứa các sản phẩm niken sulfua và đồng sẽ được chuyển hóa thành các hợp chất dễ hòa tan dạng oxyclorua để hòa tách trong axit sulfuric nhằm thu được dung dịch sulfat sơ cấp của chúng. Dung dịch này sẽ được chế biến tiếp để thu được niken và đồng kim loại.

Phương pháp trên vẫn cần bước nấu luyện sten, sử dụng nhiều nước, nhiều công đoạn trong phương pháp sản xuất nên tăng chi phí sản xuất.

Do đó, vẫn có nhu cầu về phương pháp sản xuất niken từ hợp chất niken sulfua, chẳng hạn như tinh quặng niken sulfua hoặc sten niken sulfua, có hiệu suất cao, có cách tiếp cận khác với phương pháp ướn nêu trên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất niken kim loại từ các hợp chất niken sulfua, chẳng hạn như tinh quặng sulfua hoặc sten chứa hàm lượng niken khoảng 5-40%. Tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng có thể thu được hơi hợp chất niken có độ tinh sạch cao từ hỗn hợp các hợp chất niken bằng cách chuyển hóa cacbonyl ở điều kiện thích hợp. Sau đó, nhiệt phân hơi niken tetracacbonyl để tạo ra niken kim loại. Cụ thể, sáng chế đề xuất:

Phương pháp sản xuất bột niken kim loại từ hợp chất niken sulfua bao gồm các bước:

- i) chuẩn bị bột hợp chất niken sulfua có cỡ hạt không lớn hơn 100 μ m;
- ii) chuẩn bị bột graphit có cỡ hạt trong khoảng 50 đến 200 μ m
- iii) trộn bột hợp chất niken sulfua đã được chuẩn bị ở bước (i) với bột graphit đã được chuẩn bị ở bước (ii) theo tỷ lệ khối lượng từ 0,8 đến 1,0 phần graphit trên 1 phần hợp chất niken sulfua;
- iv) nạp phối liệu đã được chuẩn bị ở bước (iii) vào nồi lò graphit cảm ứng trung hoặc cao tần;
- v) cấp điện vận hành lò cảm ứng để duy trì nhiệt độ phản ứng từ 50 đến 150°C để tạo ra khí niken tetracacbonyl; và
- vi) dẫn dòng khí niken tetracacbonyl vào lò nhiệt phân và thực hiện nhiệt phân ở nhiệt độ từ 180 đến 200°C để chuyển hóa thành bột niken kim loại.

Theo một phương án ưu tiên, nhiệt độ phản ứng để tạo ra khí niken tetracacbonyl được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 80°C.

Theo một phương án ưu tiên, chiều cao của cột liệu hợp chất niken sulfua – graphit nằm trong khoảng từ 0,5 đến 0,8 độ sâu của nồi lò.

Theo một phương án ưu tiên, nhiệt độ của lò được kiểm soát tự động bởi cảm biến nhiệt đặt giữa lòng cột liệu.

Theo một phương án ưu tiên, hợp chất niken sulfua được chọn từ nhóm bao gồm tinh quặng niken sulfua, sten niken sulfua hoặc hỗn hợp của chúng, đặc biệt là các hợp chất niken sulfua nguồn gốc khoáng sản có hàm lượng niken khoảng 5-40%.

Mô tả chi tiết sáng chế

Khi cấp điện cho lò cảm ứng (cao hoặc trung tần), tường nồi lò và bột graphit trong phối liệu bị đốt cháy theo các phản ứng sau :



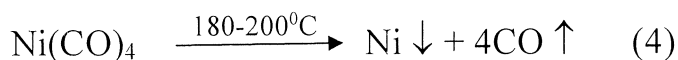
Trong điều kiện thiếu oxy trong nồi lò graphit :



Khi CO tự sinh tươi mới ngay lập tức kết hợp với niken trong niken sulfua để tạo ra hơi khí tetracacbonyl :



Khi nhiệt độ trong khoảng không lớn hơn 150°C, tốt nhất là trong khoảng 50-80°C, phản ứng xảy ra theo chiều thuận (từ trái sang phải). Còn khi nhiệt độ trong khoảng 180-200°C phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại. Quá trình nhiệt phân được thực hiện theo phản ứng :



Thông thường, trong các nguyên liệu chứa niken (sten, tinh quặng) có các tạp chất chính khác là Fe, Co cũng có thể hóa hơi như phản ứng trên (3) tạo ra cacbonyl sắt $Fe(CO)_5$ và $Co(CO)_{n(n=3,4)}$. Tuy nhiên cacbonyl sắt chỉ được tạo ra ở nhiệt độ lớn hơn 150 đến 200°C, còn cacbonyl coban chỉ được tạo ra trong điều kiện áp suất cao và rất dễ bị phân hủy.

Bởi vậy, trong khoảng nhiệt độ thích hợp (50-150°C) chỉ tạo ra niken tetracacbonyl với độ sạch cao.

Bước (i) chuẩn bị bột hợp chất niken sulfua có cỡ hạt không lớn hơn $100\mu\text{m}$

Nếu cỡ hạt lớn hơn $100\mu\text{m}$ thì quá trình hóa hơi khó triệt để vì thời gian xâm nhập của hơi khí monoxit cacbon CO vào hạt sẽ kéo dài và hiệu lực của nó cũng bị suy giảm theo thời gian, không đáp ứng được các phản ứng nêu trên. Nếu không lớn hơn $100\mu\text{m}$ thì quá trình chuyển hóa sẽ diễn ra triệt để trong khoảng thời gian ngắn hơn và được bảo đảm bởi hiệu lực đầy đủ của khí CO.

Bột hợp chất niken sulfua dùng trong sáng chế này được hiểu là các hỗn hợp chứa niken sulfua. Hàm lượng niken sulfua không bị hạn chế mà vẫn không ảnh hưởng đến hiệu quả của quy trình, chính vì vậy nguồn gốc của hợp chất niken sulfua rất phong phú. Theo một phương án ưu tiên và không giới hạn, hợp chất niken sulfua được chọn từ nhóm bao gồm bao gồm tinh quặng sulfua, chẳng hạn tinh quặng có hàm lượng 5-10% Ni hoặc sten niken sulfua, chẳng hạn loại có hàm lượng 10-30% Ni.

Bước (ii) chuẩn bị bột graphit có cỡ hạt trong khoảng $50\text{-}200\mu\text{m}$ để trộn với bột niken sulfua

Bột graphit có tác dụng cháy yếm khí tạo ra khí CO, đồng thời tạo độ rỗng xốp cần thiết để khí CO tự sinh dễ dàng xâm nhập vào liệu lò để phản ứng với bột sulfua tạo ra khí niken tetracacbonyl và khí này dễ dàng thoát lên trên. Nếu cỡ hạt nhỏ hơn $50\mu\text{m}$ thì liệu lò sẽ bị bít chặt, gây khó khăn cho các quá trình chuyển hóa và thoát hơi. Nếu cỡ hạt lớn hơn $200\mu\text{m}$ thì độ rỗng xốp tăng cao hơn khiến cho hiệu lực hóa hơi sẽ bị giảm đi.

Bột graphit là chất tạo ra khí CO theo các phản ứng (1) và (2) để cung cấp cho phản ứng (3), đồng thời bột graphit còn có tác dụng tăng độ xốp của liệu, tạo điều kiện để hơi khí dễ thoát ra ngoài, tạo điều kiện cho phản ứng hóa hơi diễn ra nhanh và liên tục cho đến khi kết thúc. Chính vì vậy, phản ứng chuyển hóa thành niken carbonyl có thể diễn ra ở áp suất khí quyển.

Bước (iii) trộn bột niken sulfua đã được chuẩn bị ở bước (i) với bột graphit

Hỗn hợp này gồm: bột niken sulfua và bột graphit được trộn đều với khối lượng theo tỷ lệ khối lượng 0,8-1,0 phần (C)/1 phần (Ni). Nếu tỷ lệ graphit thấp hơn 0,8 thì không đủ cacbon tạo khí CO theo phản ứng (2) để hóa hơi niken theo phản ứng (3). Nếu tỷ lệ C cao hơn 1 thì dư thừa, không cần thiết; và

Bước (iv) đặt hỗn hợp vào nồi lò graphit

Đặt hỗn hợp phối liệu thu được ở bước (iii) vào nồi lò với độ cao theo tỷ lệ từ 0,5-0,8 lần chiều cao của nồi lò. Nếu tỷ lệ độ cao của cột liệu thấp hơn 0,5 thì năng suất của thiết bị thấp, nếu tỷ lệ độ cao cột liệu lớn hơn 0,8 thì liệu phía trên dễ bốc bụi ra ngoài gây mất mát theo dòng khí sinh ra trong nồi lò graphit.

Bước (v) chuẩn bị lò nhiệt phân khí tetracacbonyl

Lò nhiệt phân được duy trì nhiệt độ trong lòng nồi lò ở 180-200°C trước khi cho vận hành lò cảm biến để đón dòng khí tetracacbonyl từ đó chuyển sang.

Bước (vi) vận hành dây chuyền

Sau khi đã chuẩn bị sẵn sàng các bước nêu trên thì bật lò cảm ứng từ và gia nhiệt ở nhiệt độ đủ để thực hiện phản ứng tạo ra niken tetracacbonyl. Cảm biến nhiệt độ đặt giữa lòng phối liệu sẽ chủ động ngắt dòng điện, để bảo đảm không cho hơi cacbonyl sắt $\text{Fe}(\text{CO})_5$ được tạo ra ở nhiệt độ cao hơn 150°C.

Trong quá trình lò cảm ứng hoạt động, dòng khí tetracacbonyl được chuyển sang lò nhiệt phân khí này thành bột niken kim loại ở nhiệt độ 180-200°C như đã nêu ở trên. Hơi niken tetracacbonyl có thể tự di chuyển sang lò nhiệt phân hoặc cưỡng bức bằng các thiết bị phù hợp.

Sau khi lò cảm ứng từ dừng hoạt động thì cũng dừng lò nhiệt phân để thu hồi bột niken kim loại.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: sản xuất niken từ tinh quặng hàm lượng khoảng 20% Ni.

Thực hiện phương pháp như nêu trên, cụ thể như sau:

(i) Hóa hơi niken tetracacbonyl từ bột niken sulfua trong nồi lò graphit cảm ứng:

Sử dụng 10kg bột niken sulfua kích cỡ dưới 100 μ m (lọt sàng cỡ lỗ 100 μ m), hàm lượng khoảng 20% Ni trộn đều với 9kg bột graphit kích cỡ từ 50-200 μ m. Đặt phối liệu đã trộn vào nồi lò graphit (của lò cảm ứng trung tần công suất 40kg liệu/m²) với chiều cao điền đầy của liệu là 0,6 chiều cao của nồi lò. Đặt cặp nhiệt cảm biến vào giữa cột liệu. Bật điện vận hành lò cảm ứng theo chế độ gia nhiệt trong khoảng thời gian từ 1 đến 2 giờ để nhiệt độ trong lòng cột liệu tăng dần đến 150°C thì dừng lò. Trong quá trình lò cảm ứng vận hành, hơi khí niken tetracacbonyl hình thành và thoát ra mãnh liệt và chỉ kết thúc khi nhiệt độ cột liệu tăng nhanh đến 150°C, tại thời điểm này, 90% niken trong bột niken sulfua đã chuyển hóa thành hơi và bay ra ngoài.

(ii) Nhiệt phân khí niken tetracacbonyl và thu hồi bột niken kim loại

Trước đó sử dụng 2kg bông xốp kim loại chịu nhiệt để nhồi vào buồng lò nhiệt phân có dung tích tương đương nồi lò graphit và gia nhiệt nồi lò nhiệt phân đến 190°C. Sau khi nồi lò nhiệt phân đạt đến nhiệt độ này mới bật lò cảm ứng để khí cacbonyl niken thoát ra rồi được dẫn vào lò này và kịp nhiệt phân thành bột niken kim loại

Quá trình nhiệt phân kết thúc đồng thời với việc kết thúc vận hành lò cảm ứng trung tần. Sau đó tháo dỡ bông xốp ra ngoài để rũ bột niken bám vào và thu hồi bột niken kim loại. Kết quả thu hồi được khoảng 1,8kg bột niken kim loại, đạt tỷ lệ thu hồi trên 90% so với lượng niken có trong bột sulfua ban đầu.

Bã niken sulfua còn chứa đến 10% niken sót lại sẽ được chuyển sang dây chuyền tái tuyển thành tinh quặng niken sulfua và được tái sử dụng cho quá trình hóa hơi niken tiếp theo.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Bằng phương pháp hóa hơi niken trong bột hợp chất niken sulfua thành hợp chất khí niken tetracacbonyl rồi nhiệt phân ra bột niken kim loại có thể cho phép thu hồi trên 90% lượng niken có trong nguyên liệu niken sulfua. Lượng niken còn sót lại (nhỏ hơn 10%) trong bã sulfua được đưa đi tái tuyển để thu hồi nốt các hợp chất niken và các kim loại khác còn sót lại.

Đánh giá về hiệu quả kinh tế kỹ thuật của sáng chế có tính ưu việt như sau :

- Đây là phương pháp thu hồi niken trong niken sulfua được xây dựng mới theo nguyên tắc hóa cacbonyl hóa niken ở điều kiện môi trường khí monoxit cacbon CO tự sinh trong nồi lò graphit với áp suất thông thường và nhiệt độ nung thấp.
- Nguyên liệu bột hợp chất niken sulfua đầu vào, chẳng hạn như sten sau nấu luyện, được nghiền nhỏ có kích cỡ không lớn hơn 100 μ m có thể trực tiếp sử dụng cho quá trình chuyển hóa đã nêu trên.
- Đầu tư cơ bản rất thấp và dễ thu hồi vốn vì trang thiết bị có thể tự chế bằng các vật tư, nguyên vật liệu dễ kiếm và rẻ tiền. Dây chuyền thiết bị vận hành đơn giản, linh hoạt và dễ dàng nhân rộng, nâng cấp theo yêu cầu của quy mô sản xuất và năng suất sản phẩm.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất bột niken kim loại từ hợp chất niken sulfua bao gồm các bước:

- i) chuẩn bị bột hợp chất niken sulfua có cỡ hạt không lớn hơn $100\mu\text{m}$;
 - ii) chuẩn bị bột graphit có cỡ hạt trong khoảng 50 đến $200\mu\text{m}$
 - iii) trộn bột hợp chất niken sulfua đã được chuẩn bị ở bước (i) với bột graphit đã được chuẩn bị ở bước (ii) theo tỷ lệ khối lượng từ 0,8 đến 1,0 phần graphit trên 1 phần hợp chất niken sulfua;
 - iv) nạp phối liệu đã được chuẩn bị ở bước (iii) vào nồi lò graphit cảm ứng trung hoặc cao tần;
 - v) cấp điện vận hành lò cảm ứng để duy trì nhiệt độ phản ứng từ 50 đến 150°C để tạo ra khí niken tetracacbonyl; và
 - vi) dẫn dòng khí niken tetracacbonyl vào lò nhiệt phân và thực hiện nhiệt phân ở nhiệt độ từ 180 đến 200°C để chuyển hóa thành bột niken kim loại.
2. Phương pháp theo điểm 1, nhiệt độ phản ứng để tạo ra khí niken tetracacbonyl được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 80°C .
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chiều cao của cột liệu hợp chất niken sulfua – graphit nằm trong khoảng từ 0,5 đến 0,8 độ sâu của nồi lò.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nhiệt độ của lò được kiểm soát tự động bởi cảm biến nhiệt đặt giữa lòng cột liệu.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp chất niken sulfua được chọn từ nhóm bao gồm tinh quặng niken sulfua, sten niken sulfua hoặc hỗn hợp của chúng.