

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 042801

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.27

(21) Номер заявки
202092995

(22) Дата подачи заявки
2020.12.30

(51) Int. Cl. C01G 53/04 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТА ^{62}Ni В ОКСИД ^{62}NiO

(31) 2020125168

(32) 2020.07.21

(33) RU

(43) 2022.01.31

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ
В.Г. ХЛОПИНА" (RU)

(72) Изобретатель:

Легин Евгений Корнельевич, Хохлов
Михаил Львович, Мирославов
Александр Евгеньевич, Трифонов
Юрий Иванович (RU)

(74) Представитель:

Бирагова Я.В. (RU)

(56) АЛЕКСЕЕВ В.Н., Количественный анализ,
Москва, "Химия", 1972 с. 188-190
RU-C1-2010012
WO-A1-2011027094

(57) Изобретение относится к технологии изотопных материалов и может быть использовано для термической конверсии диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}NiO , пригодный в качестве мишенного материала для получения изотопа ^{63}Ni для производства β -вольтаических источников тока. Способ включает приготовление смеси, содержащей диметилглиоксимат ^{62}Ni и щавелевую кислоту (при весовом отношении щавелевой кислоты и диметилглиоксимата никеля от 1:0,5 до 1:0,55) и спирт (этанол или изопропанол) в количестве от 3 до 4 мл на 1 г твердых компонентов, перемешивание исходной вязко-текучей массы в течение 1,5-2 ч, высушивание при температуре 80-90°C, нагревание полученного промежуточного продукта при 250-260°C в течение 1,5-2 ч и прокаливание при 400-450°C в течение 1,5-2 ч. Предлагаемый способ обеспечивает количественную конверсию диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}Ni .

B1

042801

042801

B1

Изобретение относится к технологии изотопных материалов и может быть использовано для получения оксида никеля ^{62}NiO из диметилглиоксимата ^{62}Ni [$^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$]. Научно-технический и коммерческий интерес к изотопу ^{62}Ni связан с тем, что при его облучении нейтронами образуется изотоп ^{63}Ni с периодом полураспада 100 лет, который в настоящее время считается наиболее подходящим изотопом для создания β -вольтаических источников тока [см., например, Хачатурян А.Е., Смирнов М.Н., Ротманов К.В., Бета-вольтаические источники питания на основе изотопа Ni-63 и способы их изготовления, Вестник Димитровградского инженерно-технологического института, 2018, 2(16), с. 18-24]. Удельная мощность β -вольтаических источников питания на основе ^{63}Ni многократно превосходит удельную мощность литий-ионных аккумуляторов. Мягкое β -излучение изотопа ^{63}Ni (средняя энергия 17 кэВ, максимальная энергия 67 кэВ) и отсутствие гамма-излучения обеспечивают стабильность электрофизических параметров и радиационную безопасность β -вольтаической батареи в течение длительного времени (50-60 лет). Для изготовления радиационно безопасной β -вольтаической батареи необходим ^{63}Ni , не содержащий долгоживущих гамма-излучателей. Поэтому перед нейтронным облучением ^{62}Ni необходимо максимально эффективно очистить от примесных металлов (Co, Mn, Cr, Fe и др.), при нейтронной активации которых образуются долгоживущие гамма-излучатели.

Одним из наиболее простых и высокоэффективных способов очистки никеля от примесных металлов является осаждение никеля из водных растворов диметилглиоксимом (DMGH_2). Кроме никеля, DMGH_2 осаждает только палладий и платину, которые являются нехарактерными примесями в никеле. Осадок диметилглиоксимата никеля хорошо фильтруется через фильтры средней пористости, легко промывается водой, полностью теряет воду при 120-140°C и является стандартной формой весового определения никеля [Алексеев В.Н. Количественный анализ. М. Химия. 1972, с. 183]. Диметилглиоксим применяют в гидрометаллургии для селективного осаждения никеля из никельсодержащих технологических растворов и сточных вод гальванического производства, а также из растворов от утилизации отработавших литий-ионных аккумуляторов и других никельсодержащих источников тока [Xiangping Chen, Yongbin Chen, Tao Zhou et al., Waste Management 2015, vol. 38, p. 349-356; РФ патент 2010012(13); Google patent WO 2011/027094 A1; US patent 4500324 A], в том числе из сточных вод, содержащих изотоп ^{63}Ni [C. Gautier, C. Colin, C. Garcia, J. Radioanal. Nucl. Chem., 2016, Vol. 308, p. 261-270].

Несмотря на простоту и эффективность очистки никеля с помощью диметилглиоксима, радиационная нестойкость диметилглиоксимата никеля не позволяет использовать это соединение в качестве мишени для получения изотопа ^{63}Ni . Поэтому перед облучением диметилглиоксимат никеля должен быть переведен в химическую форму, пригодную для нейтронного облучения. Наиболее подходящим соединением для этой цели является оксид никеля ^{62}NiO .

В аналитической практике применяется способ термической конверсии миллиграммовых количеств $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля NiO нагреванием при 400-500°C [Алексеев В.Н. Количественный анализ. М. Химия. 1972 г., с. 183].

Указанный способ взят в качестве прототипа, так как по своей сущности и техническому результату является наиболее близким к заявляемому техническому решению. Существенный недостаток способа-прототипа заключается в том, что при термической обработке $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ происходит частичная потеря никеля в результате возгонки в области 250°C.

Проводя терморазложение диметилглиоксимата никеля в соответствии со способом, выбранным в качестве прототипа, авторы изобретения показали, что при навесках вещества 100-150 мг потеря никеля составляет 15-20 %. При дальнейшем увеличении количества $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ нагревание в области 250-280°C приводит к вспышке и распылению вещества. Неконтролируемый характер терморазложения создает большие трудности для приготовления оксида никеля термической обработкой $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$.

Задачей изобретения является создание способа количественной конверсии $^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в ^{62}NiO , направленного на устранение потерь никеля при термической конверсии диметилглиоксимата.

Техническим результатом изобретения является способ термической конверсии $^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид ^{62}NiO с количественным выходом. Для решения задачи предложен способ термической конверсии диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}NiO , при котором диметилглиоксимат никеля смешивают с щавелевой кислотой (дигидратом) при весовом отношении от 1:0.5 до 1:0.55, добавляют спирт (этанол или изопропанол) в количестве от 3 до 4 мл на 1 г твердых компонентов, образовавшуюся массу перемешивают в течение 1,5-2 ч, нагревают до 80-90°C, выдерживают при этой температуре до прекращения изменения веса (1,5-2 ч), образовавшийся промежуточный продукт нагревают до 250-260°C и выдерживают при этой температуре в течение 1,5-2 ч, далее повышают температуру до 400-450°C и выдерживают при этой температуре до прекращения изменения веса полученного оксида никеля (1,5-2 ч).

Указанные интервалы соотношения реагентов в смеси и длительность отдельных стадий термообработки являются оптимальными и обеспечивают количественную конверсию диметилглиоксимата никеля в оксид никеля.

Согласно результатам рентгенофазового анализа полученный в результате терморазложения диметилглиоксимата никеля по предложенному способу продукт представляет собой кристаллический оксид никеля β -NiO.

Выход конверсии $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в NiO определяли следующим образом. Навеску диметилглиоксимата никеля (100-120 мг) (M_1) переводили в оксид никеля по предлагаемому выше способу. Продукт растворяли в разбавленной соляной кислоте, раствор выпаривали до влажных солей, добавляли воду и осаждали никель диметилглиоксимом по стандартной аналитической методике. Осадок диметилглиоксимата никеля промывали горячей водой и сушили при 120-130°C до постоянного веса (M_2). Выход конверсии (%) определяли как отношение $M_2 \cdot 100 / M_1$.

Выход конверсии $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля по предлагаемому способу составил $99,6 \pm 0,6\%$.

Таким образом, предлагаемый способ решает основную задачу изобретения - обеспечивает количественную конверсии $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля.

Ниже приведены примеры реализации изобретения.

Поскольку различием химических свойств ^{62}Ni и природного никеля можно пренебречь, основная часть экспериментов была выполнена с использованием диметилглиоксимата никеля природного изотопного состава. В примере 4 показано, что замена в $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ природного никеля на изотоп ^{62}Ni не влияет на полноту конверсии.

Пример 1.

К навеске $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ (5,1225 г) добавляют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,6006 г) и изопропанол (30,8 мл). Весовое отношение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в исходной реакционной смеси равняется 1:0,50, содержание изопропанола составляет 4 мл на 1 г твердых компонентов. Полученную красную вязко-текучую реакционную массу перемешивают в течение 1,5 ч. Полученную светло-зеленую вязко-текучую массу нагревают до 80°C и выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса. Образовавшийся промежуточный твердый продукт (полупродукт) нагревают до 250°C, выдерживают при этой температуре в течение 1,5 ч, нагревают до 400°C и прокаливают при этой температуре до постоянного веса. Вес полученного оксида никеля NiO 1,3139 г. Выход конверсии $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля 99,5%.

Пример 2.

К навеске $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ (4,0980 г) добавляют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,2083 г) и этанол 18,9 мл. Весовое отношение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в исходной реакционной смеси равняется 1:0,54, содержание этанола составляет 3 мл на 1 г твердых компонентов. Полученную красную вязко-текучую реакционную массу перемешивают в течение 1,5 ч. Полученную светло-зеленую вязко-текучую массу нагревают до 85°C и выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса. Образовавшийся промежуточный твердый продукт (полупродукт) нагревают до 255°C, выдерживают при этой температуре в течение 2 ч, нагревают до 450°C и прокаливают при этой температуре до постоянного веса. Вес полученного оксида никеля NiO 1,0532 г. Выход конверсии $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля 99,7%.

Пример 3.

К навеске $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ (3,6882 г) добавляют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,9179 г) и этанол (19,6 мл). Весовое отношение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в исходной реакционной смеси равняется 1:0,52, содержание этанола составляет 3,5 мл на 1 г твердых компонентов. Полученную красную вязко-текучую реакционную массу перемешивают в течение 1,2 ч. Полученную светло-зеленую вязко-текучую массу нагревают до 90°C и выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса. Образовавшийся промежуточный твердый продукт (полупродукт) нагревают до 260°C, выдерживают при этой температуре в течение 1,2 ч, нагревают до 450°C и прокаливают при этой температуре до постоянного веса. Вес полученного оксида никеля NiO 0,9470 г. Выход конверсии $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля 99,6%.

Пример 4.

К навеске $^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ (0,5327 г) добавляют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2929 г) и изопропанол (2,64 мл). Весовое отношение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в исходной реакционной смеси равняется 1:0,55, содержание изопропанола составляет 3,2 мл на 1 г твердых компонентов. Полученную красную вязко-текучую реакционную массу перемешивают в течение 2 ч. Полученную светло-зеленую вязко-текучую массу нагревают до 85°C и выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса. Образовавшийся промежуточный твердый продукт (полупродукт) нагревают до 255°C, выдерживают при этой температуре в течение 1,5 ч, нагревают до 400°C и прокаливают при этой температуре до постоянного веса. Вес полученного оксида никеля ^{62}NiO 0,1411 г. Выход конверсии $^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля 99,4%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ термической конверсии диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}NiO , отличающийся тем, что диметилглиоксимат ^{62}Ni смешивают с дигидратом щавелевой кислоты при весовом отношении щавелевой кислоты и диметилглиоксимата ^{62}Ni от 1:0,5 до 1:0,55, добавляют спирт в количестве от 3 до 4 мл на 1 г твердых компонентов, полученную вязко-текучую массу перемешивают в течение 1,5-2 ч, нагревают до 80-90°C, выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса, образовавшийся про-

межуточный продукт нагревают до 250-260°C и выдерживают при этой температуре в течение 1,5-2 ч, далее повышают температуру до 400-450°C и прокаливают при этой температуре до прекращения изменения веса полученного оксида никеля.

