

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23488**

(13) **С1**

(46) **2021.08.30**

(51) МПК

С 22В 3/04 (2006.01)

С 22В 3/20 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

(21) Номер заявки: а 20190304

(22) 2019.10.28

(43) 2021.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Автор: Шабловский Ярослав Олегович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) RU 2487834 С1, 2013.

EA 015176 В1, 2011.

RU 2293134 С1, 2007.

KG 1431 С1, 2012.

RU 2072697 С1, 1997.

RU 2416493 С1, 2011.

(57)

1. Способ получения редких металлов, при котором активируют минеральное сырье, вскрывают его неорганическим реагентом с выщелачиванием продукта вскрытия, очищают раствор выщелачивания от примесей, формируют в этом растворе первичный концентрат выделяемого металла, отделяют первичный концентрат металла, воздействуют на него азотной кислотой с получением водного раствора нитрата этого металла, пропускают через него монооксид азота с одновременным воздействием постоянного магнитного поля с формированием вторичного концентрата металла, после прекращения образования металла прекращают подачу монооксида азота без прерывания воздействия постоянного магнитного поля и удаляют из реактора металл, который подвергают рафинированию.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве минерального сырья используют литийсодержащее сырье.

3. Способ по п. 2, **отличающийся** тем, что вторичный концентрат лития формируют при напряженностях магнитного поля $h > 50,88$ кЭ.

4. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве минерального сырья используют бериллийсодержащее сырье.

5. Способ по п. 4, **отличающийся** тем, что вторичный концентрат бериллия формируют при напряженностях магнитного поля $h > 48,42$ кЭ.

6. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве минерального сырья используют индийсодержащее сырье.

7. Способ по п. 6, **отличающийся** тем, что вторичный концентрат индия формируют при напряженностях магнитного поля $h > 60,88$ кЭ.

8. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве минерального сырья используют галлийсодержащее сырье.

9. Способ по п. 8, **отличающийся** тем, что вторичный концентрат галлия формируют при напряженностях магнитного поля $h > 52,89$ кЭ.

ВУ 23488 С1 2021.08.30

10. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве минерального сырья используют скандийсодержащее сырье.

11. Способ по п. 10, **отличающийся** тем, что вторичный концентрат скандия формируют при напряженностях магнитного поля $h > 56,43$ кЭ.

Изобретение относится к химической технологии получения редких и рассеянных металлов.

Известен способ получения редких металлов [1], включающий активацию минерального сырья, формирование концентрата металла и рафинирование выделенного металла. При этом активацию минерального сырья производят путем его измельчения до порошкообразного состояния, а концентрат металла получают путем металлотермического восстановления. Недостатками способа являются свойственные всем металлотермическим методам ограничения по объему получаемого металла и его невысокая чистота.

Известен способ получения редких металлов [2], включающий активацию минерального сырья, его вскрытие с применением неорганического реагента, первичное концентрирование выделяемого металла, формирование вторичного концентрата металла и рафинирование выделенного металла. При этом в качестве минерального сырья используют двойную комплексную соль галогенида редкого металла, активацию минерального сырья производят путем плавления, в качестве вскрывающего неорганического реагента используют хлорид калия, первичный концентрат металла получают путем магнийтермического восстановления расплавленной шихты, а вторичный концентрат металла формируют гидрометаллургической обработкой восстановленной реакционной массы с последующей сушкой порошка. Недостатками способа являются, во-первых, свойственные всем металлотермическим методам ограничения по объему получаемого металла и его невысокая чистота, а во-вторых, необходимость предварительного получения двойной комплексной соли галогенида редкого металла.

Наиболее близок к заявляемому техническому решению промышленный способ получения металлического бериллия [3], включающий активацию минерального сырья, его вскрытие с применением неорганического реагента, выщелачивание продукта вскрытия, очистку раствора выщелачивания от примесей, первичное концентрирование выделяемого металла в растворе, отделение первичного концентрата металла, получение водного раствора неорганической соли выделяемого металла, формирование вторичного концентрата металла и рафинирование выделенного металла. При этом минеральное сырье активируют путем его термической либо щелочной обработки, в качестве вскрывающего неорганического реагента используют фторирующий либо сульфатизирующий агент, первичный концентрат металла получают в виде гидроксида металла, раствор неорганической соли выделяемого металла получают в виде водного раствора фторобериллата аммония, а вторичный концентрат металла формируют упариванием этого раствора до сухого остатка.

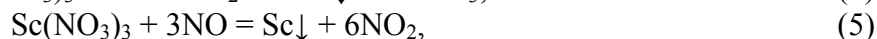
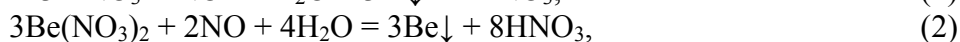
Недостатком способа-прототипа является получение вторичного концентрата металла в виде неорганической соли металла. Для выделения из нее высокочистого металла необходимы по крайней мере две технологические операции: химическое восстановление вторичного концентрата металла и последующее рафинирование черного металла.

Задачей изобретения является упрощение способа получения редких металлов за счет формирования вторичного концентрата металла в виде черного металла.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения редких металлов активируют минеральное сырье, вскрывают его неорганическим реагентом с выщелачиванием продукта вскрытия, очищают раствор выщелачивания от примесей, формируют в растворе выщелачивания первичный концентрат выделяемого металла, отделяют первичный концентрат металла, воздействуют на него азотной кислотой с получением водного раствора нитрата металла, пропускают через этот раствор монооксид азота с одновременным воз-

действием постоянного магнитного поля, формируя вторичный концентрат металла, после прекращения образования металла прекращают подачу монооксида азота без прерывания воздействия магнитного поля и удаляют из реактора металл, который подвергают рафинированию. При использовании в качестве минерального сырья литийсодержащего сырья вторичный концентрат лития формируют при напряженностях магнитного поля $h > 50,88$ кЭ, при использовании в качестве минерального сырья бериллийсодержащего сырья вторичный концентрат бериллия формируют при напряженностях магнитного поля $h > 48,42$ кЭ, при использовании в качестве минерального сырья индийсодержащего сырья вторичный концентрат индия формируют при напряженностях магнитного поля $h > 60,88$ кЭ, при использовании в качестве минерального сырья галлийсодержащего сырья вторичный концентрат галлия формируют при напряженностях магнитного поля $h > 52,89$ кЭ, при использовании в качестве минерального сырья скандийсодержащего сырья вторичный концентрат скандия формируют при напряженностях магнитного поля $h > 56,43$ кЭ.

Заявляемый способ позволяет получать литий, бериллий, индий, галлий и скандий. Способ основан на осуществлении реакций



которые возможны только при воздействии на реакционную смесь постоянного магнитного поля. Реакция (1) протекает при напряженностях магнитного поля $h > 50,88$ кЭ, реакция (2) - при $h > 48,42$ кЭ, реакция (3) - при $h > 60,88$ кЭ, реакция (4) - при $h > 52,89$ кЭ, а реакция (5) - при $h > 56,43$ кЭ.

Осуществление этих реакций позволяет получать вторичный концентрат металла в форме черного металла, из которого легко выделить высокочистый целевой металл вакуум-термическими методами.

Отключение постоянного магнитного поля инициирует в реакторе обратный химический процесс, приводящий к загрязнению вторичного концентрата металла. По этой причине удаление вторичного концентрата металла из реактора должно производиться до прерывания воздействия постоянного магнитного поля.

Активацию минерального сырья целесообразно производить путем механохимической аморфизации и (или) автоклавной обработкой.

Предпочтительно использование в качестве вскрывающего неорганического реагента концентрированного водного раствора минеральной кислоты, образующей растворимую соль выделяемого металла.

Для иллюстрации ниже приведены примеры осуществления заявляемого способа, возможности применения которого представленными примерами не ограничиваются.

Пример 1 (получение лития).

Сподуменовое сырье активировали измельчением до крупности частиц менее 100 мкм на планетарной шаровой мельнице РМ 100. Активированное сырье распульповывали в воде при температуре 25 °С при соотношении Т:Ж = 1:0,75, после чего обрабатывали 93 % раствором серной кислоты, взятым в соотношении 0,75 мл раствора на 1 г твердого сырья. Реакционную массу перемешивали 5 мин, после чего в течение 1 ч выщелачивали водой при Т:Ж = 1:3 (по исходному твердому сырью) при температуре 95 °С. Полученную сернокислую пульпу фильтровали с получением сульфатного раствора выщелачивания. Твердый остаток от фильтрования пульпы подвергали водной фильтр-репульпационной промывке при 25 °С. Промывной раствор объединяли с сульфатным раствором выщелачивания, объединенный раствор фильтровали и обрабатывали гидратом аммиака для удаления из раствора сульфата алюминия. Раствор фильтровали для отделения осадка гидроксида алюминия, после чего в очищенном растворе осаждали карбонат лития кипя-

чением с карбонатом натрия. Образовавшийся осадок карбоната лития отфильтровывали от раствора сульфата натрия, репульпировали в воде при температуре 90 °С в течение 15 мин при Т:Ж = 1:4 и вторично отфильтровывали. Полученный в виде влажного осадка карбоната лития первичный концентрат металла растворяли в азотной кислоте с получением водного раствора нитрата лития. Полученный раствор помещали в реактор и подвергали воздействию постоянного магнитного поля с напряженностью $h = 51,0$ кЭ, одновременно пропуская через раствор монооксид азота для формирования вторичного концентрата металла. После прекращения образования в реакторе металлического лития прекращали подачу монооксида азота и, не прерывая воздействие постоянного магнитного поля, удаляли из реактора черновой литий для последующего рафинирования. Высокочистый литий получали вакуумной дистилляцией при остаточном давлении ~ 5 мПа. Чистота полученного металлического лития составила 99,9 %. Оставшийся в реакторе после удаления чернового лития водный раствор азотной кислоты использовали в новом технологическом цикле получения лития.

Пример 2 (получение бериллия из природного сырья).

Бромеллитовое бериллийсодержащее сырье активировали измельчением до крупности частиц менее 50 мкм на планетарной шаровой мельнице РМ 100. Активированное сырье обрабатывали 93 % раствором серной кислоты, взятым в соотношении 1,7 мл кислоты на 1 г сырья. Полученную реакционную смесь выдерживали 30 мин при температуре 100 °С, после чего подогревали до 250 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1,5 ч. Продукт сернокислотного вскрытия выщелачивали водой при температуре 90 °С в течение 30 мин при Т:Ж = 1:5 (по исходному бромеллитовому сырью). Пульпу выщелачивания фильтровали с получением первичного раствора сульфата бериллия. Твердый остаток от фильтрования пульпы подвергали водной фильтр-репульпационной промывке при 25 °С. Промывной раствор объединяли с первичным раствором сульфата бериллия. Объединенный раствор фильтровали, подкисляли до рН 6,5 и отделяли от растворимых примесей. В очищенном от примесей растворе сульфата бериллия осаждали гидроксид бериллия гидратом аммиака при рН 7,5. Осадок отфильтровывали от раствора сульфата аммония, репульпировали в воде при температуре 70 °С в течение 15 мин при Т:Ж = 1:4 (по первичному осадку) и вторично отфильтровывали. Полученный в виде влажного осадка гидроксида бериллия первичный концентрат металла растворяли в азотной кислоте с получением водного раствора нитрата бериллия. Полученный раствор помещали в реактор и подвергали воздействию постоянного магнитного поля с напряженностью $h = 50,0$ кЭ, одновременно пропуская через раствор монооксид азота для формирования вторичного концентрата металла. После прекращения образования в реакторе металлического бериллия прекращали подачу монооксида азота и, не прерывая воздействие постоянного магнитного поля, удаляли из реактора черновой бериллий для последующего рафинирования. Высокочистый бериллий получали вакуумной дистилляцией при остаточном давлении ~ 1 мПа с конденсацией паров бериллия на охлаждаемом конденсаторе. Чистота полученного металлического бериллия составила 99,9 %. Оставшийся в реакторе после удаления чернового бериллия водный раствор азотной кислоты использовали в новом технологическом цикле получения бериллия.

Пример 3 (получение бериллия из техногенного сырья).

Отходы и лом керамики на основе оксида бериллия активировали измельчением до крупности частиц менее 50 мкм на планетарной шаровой мельнице РМ 100. Активированное сырье подвергали гидротермальной обработке раствором гидродифторида аммония в автоклаве при температуре 180 °С в течение 5 ч при Т:Ж = 1:8. Продукт вскрытия охлаждали до 25 °С и фильтровали с получением раствора тетрафторобериллата аммония. Из очищенного от примесей раствора выделяли тетрафторобериллат аммония упариванием до сухого остатка. Выпаренные кристаллы тетрафторобериллата аммония растворяли в азотной кислоте. Из полученного раствора осаждали гидроксид бериллия гидратом ам-

миака. Осадок отфильтровывали от раствора нитрата аммония, репульпировали в воде при температуре 70 °С в течение 15 мин при Т:Ж = 1:4 (по первичному осадку) и вторично отфильтровывали. Полученный в виде влажного осадка гидроксида бериллия первичный концентрат металла растворяли в азотной кислоте с получением водного раствора нитрата бериллия. Полученный раствор помещали в реактор и подвергали воздействию постоянного магнитного поля с напряженностью $h = 50,0$ кЭ, одновременно пропуская через раствор монооксид азота для формирования вторичного концентрата металла. После прекращения образования в реакторе металлического бериллия прекращали подачу монооксида азота и, не прерывая воздействие постоянного магнитного поля, удаляли из реактора черновой бериллий для последующего рафинирования. Высокочистый бериллий получали вакуумной дистилляцией при остаточном давлении ~ 1 мПа с конденсацией паров бериллия на подогреваемом конденсаторе. Чистота полученного металлического бериллия составила 99,98 %. Оставшийся в реакторе после удаления чернового бериллия водный раствор азотной кислоты использовали в новом технологическом цикле получения бериллия.

Пример 4 (получение индия).

Огарки окислительного обжига сульфидного цинкового концентрата активировали измельчением до крупности частиц 0,5 мм на планетарной шаровой мельнице РМ 100 и обрабатывали 35 % раствором серной кислоты при температуре 40 °С, чередуя перемешивание и периодическое добавление новых порций размолотого огарка до полной нейтрализации смеси. Нейтральный раствор фильтровали, отделяли от растворимых примесей алюминия и железа, после чего из полученного очищенного раствора экстрагировали индий 25 % раствором ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты в керосине при температуре 20 °С и соотношении объемов органической и водной фаз О:В = 1:1,5. Реэкстракцию индия из органической фазы проводили раствором, содержащим 300 г/л серной кислоты. В полученном растворе сульфата индия осаждали гидроксид индия гидратом аммиака. Осадок отфильтровывали от раствора сульфата аммония, репульпировали в воде при температуре 20 °С в течение 15 мин при Т:Ж = 1:4 (по первичному осадку) и вторично отфильтровывали. Полученный в виде влажного осадка гидроксида индия первичный концентрат металла растворяли в азотной кислоте с получением водного раствора нитрата индия. Полученный раствор помещали в реактор и подвергали воздействию постоянного магнитного поля с напряженностью $h = 61,0$ кЭ, одновременно пропуская через раствор монооксид азота для формирования вторичного концентрата металла. После прекращения образования в реакторе металлического индия прекращали подачу монооксида азота и, не прерывая воздействие постоянного магнитного поля, удаляли из реактора черновой индий для последующего рафинирования. Высокочистый индий получали вакуумной дистилляцией при остаточном давлении $\sim 0,1$ Па в течение 8 ч. Чистота полученного металлического индия составила 99,9993 %, что соответствует требованиям, предъявляемым к индию марки Ин-000. Оставшийся в реакторе после удаления чернового индия водный раствор азотной кислоты использовали в новом технологическом цикле получения индия.

Пример 5 (получение галлия).

Отходы производства фосфида галлия активировали измельчением до крупности частиц 0,5-1 мм на планетарной шаровой мельнице РМ 100 и обрабатывали азотной кислотой при температуре 40 °С. По окончании реакции полученный раствор отфильтровывали и направляли на очистку от растворимых примесей. В очищенном растворе осаждали гидроксид галлия раствором гидроксида натрия, полученный осадок отфильтровывали от раствора нитрата натрия. Полученный в виде влажного осадка гидроксида галлия первичный концентрат металла растворяли в азотной кислоте с получением водного раствора нитрата галлия. Полученный раствор помещали в реактор и подвергали воздействию постоянного магнитного поля с напряженностью $h = 53,0$ кЭ, одновременно пропуская через

BY 23488 C1 2021.08.30

раствор монооксид азота для формирования вторичного концентрата металла. После прекращения образования в реакторе металлического галлия прекращали подачу монооксида азота и, не прерывая воздействие постоянного магнитного поля, удаляли из реактора черновой галлий для последующего рафинирования. Высокочистый галлий получали вакуумной дистилляцией при остаточном давлении $\sim 0,01$ мПа. Чистота полученного металлического галлия составила 99,991 %, что соответствует марке "Гл-0" (ГОСТ 12797-77). Оставшийся в реакторе после удаления черного галлия водный раствор азотной кислоты использовали в новом технологическом цикле получения галлия.

Пример 6 (получение скандия).

Отходы производства пигментного диоксида титана активировали измельчением до крупности частиц 0,5-1 мм на планетарной шаровой мельнице РМ 100 и обрабатывали раствором серной кислоты с концентрацией 200 г/л при температуре 70 °С. Полученный раствор выщелачивания отфильтровывали и очищали от растворимых примесей алюминия и железа, после чего для отделения примесей титана и циркония полученный раствор направляли на экстракцию скандия смесью трибутилфосфата и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, взятых в соотношении 1:2. Насыщенный экстрагент промывали раствором, приготовленным из расчета 1 г перекиси водорода /10 г серной кислоты/100 мл промывного раствора, после чего реэкстрагировали скандий плавиковой кислотой. В полученном растворе фторида скандия в плавиковой кислоте концентрировали скандий воздействием щелочного агента. Образовавшуюся суспензию фильтровали. Полученный в виде влажного осадка гидроксида скандия первичный концентрат металла растворяли в азотной кислоте с получением водного раствора нитрата скандия. Полученный раствор помещали в реактор и подвергали воздействию постоянного магнитного поля с напряженностью $h = 56,6$ кЭ, одновременно пропуская через раствор монооксид азота для формирования вторичного концентрата металла. После прекращения образования в реакторе металлического скандия прекращали подачу монооксида азота и, не прерывая воздействие постоянного магнитного поля, удаляли из реактора черновой скандий для последующего рафинирования. Высокочистый скандий получали вакуумной дистилляцией при 600 °С и остаточном давлении $\sim 0,1$ мПа. Чистота полученного металлического скандия составила 97,22 %.

Таким образом, заявленный способ получения редких металлов позволяет существенно упростить получение лития, бериллия, индия, галлия и скандия за счет получения вторичных концентратов этих элементов в форме черного металла.

Источники информации:

1. Способ получения редких металлов и их сплавов: пат. RU 2 072 697 / С 22В 5/04, С 22В 34/14, 1997.
2. Способ получения порошков редких металлов: пат. RU 2 416 493 С1, МПК В 22F 9/18, В 82В 3/00, 2011.
3. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 1. Под ред. К.А. Большакова. - М.: Высшая школа, 1976. 368 с. С. 192-207.