

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034456**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.10

(21) Номер заявки
201791032

(22) Дата подачи заявки
2015.11.18

(51) Int. Cl. **C22B 3/10** (2006.01)
C01F 5/40 (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 26/22 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ И РАЗЛИЧНЫХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ЦИКЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ HCl**

(31) **62/081,151**

(32) **2014.11.18**

(33) **US**

(43) **2017.12.29**

(86) **PCT/CA2015/051202**

(87) **WO 2016/077925 2016.05.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АЛЛЬЯНС МАГНЕЗИУМ (СА)

(72) Изобретатель:
Фурнье Жоэль, Готье Лори (СА)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A1-2006043158**
WO-A1-2014029031
US-A-5650057

(57) Изобретение относится к способу извлечения соединений магния из магнийсодержащих руд, включающему выщелачивание хвостовой фракции серпентинита с помощью разбавленной HCl для растворения магния и других элементов, таких как железо и никель. Оставшийся диоксид кремния удаляют, а обогащенный раствор дополнительно нейтрализуют для удаления примесей и выделения никеля. Хлорид магния превращают в сульфат магния и соляную кислоту путем взаимодействия с серной кислотой. Сульфат магния в дальнейшем можно разложить на оксид магния и диоксид серы с помощью прокаливания. Сернистый газ можно в дальнейшем превратить в серную кислоту.

B1

034456

034456

B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Данная заявка испрашивает приоритет предварительной заявки на патент США серийный номер 62/081151, поданной 18 ноября, 2014. Содержание приоритета заявки включено настоящим полностью.

Область техники

Настоящее раскрытие сущности изобретения относится к извлечению магния в виде металла из магнийсодержащих руд с использованием серной кислоты в цикле восстановления HCl с получением MgSO₄ и MgO.

Уровень техники

Использование крупных месторождений серпентинита в Северной Америке для производства асбестовых волокон в последние десятилетия произвело огромные количества хвостовых фракций. Этот материал состоит, главным образом, из лизардита Mg₃Si₂O₅(OH)₄ с незначительным антигоритом (Mg, Fe)₃Si₂O₅(OH)₄, бруситом Mg(OH)₂, магнетитом Fe₃O₄ и аваритом Ni₈Fe₃. Асбестовые хвостовые фракции являются превосходным источником магния и оксида кремния с заметным количеством никеля (около 0,2%)

С помощью гидрометаллургических обработок хвостовую фракцию серпентинита можно преобразовать в различные продукты, например, MgCl₂, MgSO₄, MgO и аморфный оксид кремния, что подтверждает потенциал этого источника. Как предполагает название, гидрометаллургические процессы тесно связаны с использованием воды. Подкисленная водная среда дает возможность делать элементы растворимыми, но их последующее испарение может быть ограничено. Удаление воды может потребовать большого количества энергии и соответственно делает промышленную операцию менее рентабельной.

Использование соляной кислоты в качестве выщелачивающей среды для извлечения магния в серпентините известно и было подтверждено, что оно является эффективным. В патенте США номер 2398493 серпентинит обрабатывают 20% HCl при давлении окружающей среды для получения хлорида магния. Рассол очищают путем введения прокаленного серпентинита и оксида магния для повышения pH до 7,6. Суспензию фильтруют, а обогащенный магнием рассол упаривают для получения соли хлорида магния. С помощью обычного электролиза хлорида магния соляную кислоту регенерируют прямым синтезом между газообразным хлором и внешним источником водорода.

Несмотря на то, что известные способы позволяют извлекать с помощью разбавленной соляной кислоты магний и никель, выделяют только магний. Никель считается примесью и удаляется вместе с железом и силикатом магния. Кроме того нагревание большого количества руды при повышенных температурах в сочетании с испарением воды для рекуперации магниевой соли приводит к высокой стоимости энергии.

Из-за изменения стоимости металлов и давления, оказываемого конкуренцией на рынке, горнодобывающая промышленность заботится о разнообразии предложения своей продукции и снижении стоимости ее получения. Гибкое производство в сочетании с экономичным способом являются ключевым моментом, чтобы оставаться рентабельным с точки зрения финансов.

Следовательно, существует потребность предоставить улучшенный способ извлечения магния из магнийсодержащих руд, таких как асбестовые хвостовые фракции.

Сущность изобретения

Согласно настоящему описанию настоящим предлагается способ извлечения металлического магния из магнийсодержащих руд, включающий этапы: а) выщелачивание магнийсодержащих руд с помощью HCl, с получением суспензии, содержащей хлориды; (b) фильтрование суспензии для получения жидкости, содержащей хлориды и диоксид кремния, причем диоксид кремния экстрагируют из раствора; (c) очистка жидкости путем увеличения pH введением нейтрализующей добавки с получением обогащенного магнием раствора хлоридного рассола, содержащего осажденное железо и примеси; (d) фильтрование рассола для извлечения осажденного железа и примесей, содержащихся в рассоле; (e) нейтрализация рассола путем введения основания для извлечения осажденного никеля и (f) введение рассола хлорида магния в серную кислоту с образованием сульфата магния и соляной кислоты, которую используют повторно.

В варианте воплощения описанный здесь способ дополнительно включает этап (g) термического разложения сульфата магния на газообразный диоксид серы и оксид магния.

Еще в одном варианте воплощения магнийсодержащими рудами являются магнийсиликатные руды или хвостовые фракции.

В дополнительном варианте воплощения магнийсиликатными рудами являются минерал серпентинит, лизардит, антигорит, оливин, тальк, сепиолит или их смесь.

В частном случае варианта воплощения магнийсодержащие руды выщелачивают с помощью 4-9M HCl при 70-120°C.

Еще в одном варианте воплощения диоксид кремния извлекают с помощью разделения твердой фазы и жидкости.

В дополнительном варианте воплощения диоксид кремния извлекают с помощью фильтр-пресса или ленточного фильтра.

В дополнительном варианте воплощения нейтрализующей добавкой является хвостовая фракция

серпентинита.

В следующем варианте воплощения описанный здесь способ дополнительно включает введение окислительного агента для перевода железа в растворе из двухвалентной формы в трехвалентную форму.

В следующем варианте воплощения окислительным агентом является газообразный хлор, перекись водорода, перманганат калия, диоксигород, воздух или их смесь.

В следующем варианте воплощения этап нейтрализации (e) проводят при температуре в диапазоне 60-110°C.

В следующем варианте воплощения основанием является оксид магния, гидроокись калия или их смесь.

В следующем варианте воплощения основание вводят до тех пор, пока pH рассола не составит 2-4.

В следующем варианте воплощения никель выделяют осаждением или альтернативно на ионообменной смоле.

В следующем варианте воплощения осуществляемый здесь способ дополнительно включает этап (e') осаждения из нейтрализованного рассола содержащегося в нем марганца.

В частном случае варианта воплощения осуществляемый здесь способ дополнительно включает введение окислительного агента для перевода марганца в растворе из двухвалентной формы в четырехвалентную форму.

В следующем варианте воплощения окислительным агентом является газообразный хлор, перекись водорода, перманганат калия, диоксигород, воздух или их смесь

В следующем варианте воплощения окислительный агент вводят до тех пор, пока окислительно-восстановительный потенциал не составит 650 мВ.

Еще в одном варианте воплощения нейтрализованный рассол поддерживается приблизительно при 80°C.

В следующем варианте воплощения осуществляемый здесь способ включает дополнительно этап (e'') осаждения путем кристаллизации хлорида магния, содержащегося в обогащенном хлоридом магния рассоле, используя сухой газообразный хлористый водород, с получением кристаллического хлорида магния и раствора хлорида магния и фильтрование для отделения кристаллического хлорида магния от раствора хлорида магния, причем отфильтрованный кристаллический хлорид магния вводят к серной кислоте для образования сульфата магния и соляной кислоты.

Еще в одном варианте воплощения сухой газообразный хлористый водород впрыскивается или барботирует через обогащенный хлоридом магния рассол.

В дополнительном варианте воплощения сухой газообразный хлористый водород впрыскивается или барботирует вплоть до концентрации 32-37%.

Еще в одном варианте воплощения кристаллический хлорид магния вводят к серной кислоте.

Еще в одном варианте воплощения соляную кислоту, смешанную с сульфатом магния, удаляют с помощью использования газа, производимого газообразной соляной кислотой и водным раствором соляной кислоты, причем газообразная соляная кислота используется повторно.

В дополнительном варианте воплощения газом является воздух или азот.

Еще в одном варианте воплощения водный раствор соляной кислоты и отфильтрованный раствор хлорида магния дополнительно дегидратируют в блоке дегидратации в контакте с концентрированным раствором соляной кислоты, с получением сухой газообразной соляной кислоты, которая используется повторно, и разбавленного солянокислого раствора, который используют повторно на этапе (a) выщелачивания.

В варианте воплощения описанный здесь метод дополнительно включает этап (f) превращения хлорида магния, содержащегося в обогащенном хлоридом магния рассоле, в металлический магний посредством электролиза.

Также предлагается способ извлечения сульфата магния из магнийсодержащих руд, включающий этапы: (a) выщелачивание магнийсодержащих руд с помощью HCl с получением суспензии, в состав которой входят хлориды; (b) фильтрация суспензии с получением жидкости, содержащей хлориды и диоксид кремния, причем диоксид кремния из жидкости извлекают; (c) очистка жидкости с помощью повышения pH введением нейтрализующей добавки с получением обогащенного магнием раствора хлоридного рассола, содержащего осажденное железо и примеси; (d) фильтрация рассола для извлечения осажденного железа и примесей, содержащихся в рассоле; (e) нейтрализация рассола для выделения осажденного никеля с помощью введения основания; (e'') осаждение путем кристаллизации хлорида магния, содержащегося в рассоле хлорида магния, используя сухой газообразный хлористый водород, с получением кристаллического хлорида магния и раствора хлорида магния; (e''') фильтрация для разделения кристаллического хлорида магния и раствора хлорида магния и (e''''') введение кристаллического хлорида магния к серной кислоте, чтобы образовать сульфат магния и соляную кислоту, которую используют повторно.

Краткое описание чертежей

Теперь будут сделаны ссылки на прилагаемые чертежи, иллюстративно показывающие упомянутый

выше предпочтительный вариант воплощения, на которых

фиг. 1 показывает блок-схему способа извлечения металлического магния согласно одному варианту воплощения;

фиг. 2 показывает блок-схему осуществленного здесь способа извлечения магния в виде металла согласно еще одному варианту воплощения.

Подробное описание

Предлагается способ извлечения металлического магния (магния в виде металла) из магнийсодержащих руд.

Описанный в данном документе способ более конкретно предлагает способ получения различных продуктов магния, аморфного диоксида кремния и гидроокиси никеля из магниисиликатной руды, включающий регенерацию соляной кислоты, используя серную кислоту.

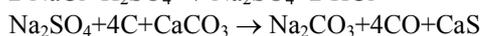
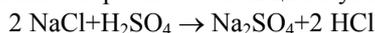
Способ, в общем, включает выщелачивание хвостовой фракции серпентинита с помощью разбавленной HCl для растворения магния и других элементов, таких как железо и никель. Оставшийся диоксид кремния удаляют и концентрированный раствор дополнительно нейтрализуют, чтобы удалить примеси и выделить никель. Хлорид магния превращается в сульфат магния и соляную кислоту при взаимодействии с серной кислотой. Дополнительно сульфат магния можно разложить на оксид магния и диоксид серы прокаливанием. Дополнительно сернистый газ можно превратить в серную кислоту. Таким образом, в противоположность способу, описанному в международной заявке номер PCT/CA2015/050670, содержание которой включено здесь полностью, получение $MgSO_4$ является преимущественным, и после это $MgSO_4$ прокаливают для выделения MgO. Хлорид магния в растворе может быть кристаллизованным, затем дегидратированным и последующим электролизом дегидратированного хлорида магния получают чистый металлический магний и соляную кислоту.

Способ настоящего раскрытия может быть эффективным для обработки различных магниисиликатных руд, например, таких как, но не ограниченных, группой минерала серпентинита, лизардитом, антигоритом, оливином, тальком, сепиолитом или их смесью, которые можно использовать в качестве исходного материала.

Переработка минерального сырья позволяет отделить ценные фракции от малопригодных фракций руды (пустой породы). После извлечения желаемого минерала хвостовые фракции остаются лишними. Хвостовые фракции, также называемые рудничными отвалами, отвалами, тонкими шламами, хвостовыми фракциями, отходами или остатком от выщелачивания являются лишними материалами, которые могут быть обработаны с помощью описанного здесь способа.

Описанный здесь способ позволяет обработать и извлечь магний из хвостовых фракций, таких как асбестовые шахтные отходы, полученные после переработки магнийсодержащих руд.

Соляная кислота является дорогостоящим продуктом и поэтому в извлекающих минералы способах ее необходимо использовать повторно. Одним способом получения HCl является взаимодействие серной кислоты с хлоридом. С 18-ого века для способа, названного "Способ Леблана", использовали хлорид натрия для получения сульфата натрия, который впоследствии превращался в карбонат натрия при взаимодействии с карбонатом кальция и углеродом.



Использование серной кислоты для регенерации соляной кислоты, описанное здесь выше, дает возможность получить сульфат магния в процессе превращения серпентинита.

Как видно из фиг. 1 и согласно одному варианту воплощения способ включает в себя первый этап измельчения исходного материала. Способ, описанный здесь, получает выгоду от низкой растворимости $MgSO_4$ сначала на фоне серной кислоты, а после этого на повышенном фоне соляной кислоты. Фиг. 1 характеризуется кристаллизацией в среде концентрированной HCl хлорида магния, который впоследствии превращается в соль серной кислоты.

Классифицирование (этап 1), выщелачивание (этап 2) и фильтрация (этап 3)

Хвостовую фракцию и, в частности, асбестовую хвостовую фракцию можно раздробить (измельчение/размалывание, этап 1). Для выполнения стадии выщелачивания хвостовую фракцию серпентинита дробят и размалывают до тех пор, пока частицы не пройдут сквозь сетку 400 мкм. Тонкую фракцию отделяют, чтобы в дальнейшем использовать в качестве нейтрализующей добавки для осаждения примесей. В варианте воплощения руду можно в дальнейшем подвергнуть магнитному разделению для увеличения концентрации содержащегося никеля, который извлекается, главным образом, в магнитную фракцию.

Затем измельченную классифицированную хвостовую фракцию подвергают кислотному выщелачиванию (этап 2). Выщелачивание серпентинита с помощью раствора соляной кислоты позволяет перевести в раствор магний и другие элементы, такие как железо, никель и марганец в виде хлористых соединений. Существенная часть диоксида кремния невосприимчива к HCl обработке и остается в реакционной смеси в твердом состоянии из-за невозможности перехода в растворимое состояние в этой водной среде.

Выщелачивание проводят, например, в 4-9М HCl при температуре приблизительно 70-120°C в течение периода от 1 до 4 ч при интенсивном перемешивании для стимулирования кинетического растворения. Количество используемой кислоты устанавливается необходимым стехиометрическим условием 1. В конце процесса HCl переработки pH суспензии составляет менее 1.

Дальше суспензию фильтруют (этап 3) для извлечения диоксида кремния (SiO₂) в аморфной форме, характеризующейся очень большой площадью поверхности. Чтобы извлечь диоксид кремния (SiO₂), используют разделение суспензии на твердое вещество и жидкость с помощью соответствующего оборудования для фильтрации, известного в области техники, например фильтр-пресс или ленточный фильтр. Этот диоксид кремния имеет высокую чистоту, предоставляемую высокой эффективностью извлечения растворимых элементов в раствор соляной кислоты. Аморфный диоксид кремния является рыночным продуктом для различных секторов и имеет экономическое значение. Выделяемый аморфный диоксид кремния может быть использован, например, в косметических изделиях и красках.

Очистка (этап 4) и декантация (отделение, этап 5)

Обогащенный раствор от этапа 3 затем подвергают этапу очистки (этап 4) для удаления с помощью осаждения нежелательных элементов, достижимых при целевом значении pH. Введение нейтрализующей добавки дает возможность повысить pH и осадить примеси в виде гидроокиси или оксида.

Железо находится в растворе в двух валентных состояниях. Известно, что двухвалентное железо осаждается при более высоком pH, чем трехвалентное железо и в том же самом диапазоне, что и никель. Для предотвращения совместного осаждения вводят окислительный агент для перевода Fe²⁺ в Fe³⁺. Примерами такого окислительного агента являются газообразный хлор, перекись водорода, перманганат калия, диоксигород, воздух или их смесь.

Использование сырой хвостовой фракции серпентинита в качестве нейтрализующей добавки на этом этапе представляет экономическую выгоду за счет уменьшения использования дополнительных химических добавок и/или транспорта. Руда доступна на месте извлечения и превращения, и оксид магния изготавливают *in situ*, как предлагается в данном документе. Серпентинит является основным магниесиликатным материалом и содержит переменное количество брусита, обеспечивающего его способность нейтрализовать кислоту. Исключение этапа прокаливания, которое обычно используется в известных и используемых в промышленности способах, позволяет существенно экономить энергию. Кроме того использование содержания магния как основания, как предложено в данном документе, дает возможность насытить результирующий рассол желательными элементами. Содержание MgO нейтрализует кислотность рассола, и металлы осаждаются в виде гидроокиси. Кислотность определяется количеством свободной соляной кислоты и количеством оксидных примесей.

Соответственно нейтрализацию проводят при температуре в диапазоне от 60 до 110°C, чтобы способствовать растворению серпентинита или смеси с оксидом магния. Концентрация магния в рассоле тем самым увеличивается, и железо сначала растворяется, а затем осаждается. Окислительный агент вводят для перевода нового двухвалентного железа в раствор. Основание добавляют до тех пор, пока pH не составит 2-4. Железо и другие примеси осаждают вместе с нерастворенной порцией серпентинита, отделяемые известными способами, например, такими как декантация (этап 5).

Выделение никеля (этап 6)

Никель в обогащенном растворе хлоридного рассола, полученном на этапе 5, выделяется вместе с другими элементами с помощью осаждения, достижимого при целевом значении pH, таком как приблизительно 4-7 (этап 6). Нейтрализацию проводят при 80°C, а используемым основанием может быть оксид магния, гидроокись натрия, гидроокись калия или их смесь. Осадок, обогащенный никелем, отделяют от магниевых растворов с помощью фильтрации, и он может быть дополнительно очищен для увеличения степени чистоты. Гидроокись никеля -Ni(OH)₂- с примесями сначала растворяют в разбавленной соляной кислоте и затем пропускают через обменную смолу, которая улавливает только никель. В патенте США номер 5571308, например, описано использование селективной смолы для удаления никеля в кислой хлоридной среде. Абсорбированный элемент при этом извлекают из обменной смолы при контактировании с минеральной кислотой, чтобы элюировать никель. Оксид никеля (NiO) или никель (Ni) может быть получен пиролизом или электрохимическим извлечением из никелевого раствора.

Очистка при нейтральном pH (этап 7) и фильтрация рассола (этап 8)

Остаточные примеси в растворе после этапа 6, главным образом, марганец удаляют осаждением (этап 7). Окислительно-восстановительный потенциал (ORP потенциал) увеличивают, а pH поддерживают нейтральным. С помощью введения окислительного агента двухвалентный марганец превращается в четырехвалентный марганец и, следовательно, осаждается при более низком pH.

При очистке температуру раствора поддерживают приблизительно 80°C, а окислительный продукт вводят до тех пор, пока ORP не достигнет 650 мВ. В качестве щелочного агента можно использовать оксид магния, гидроокись натрия, гидроокись калия или их смесь в разбавленной концентрации.

Нежелательные металлы удаляют из раствора с помощью разделения твердого вещества и жидкости, такого как, например, фильтрование для получения относительно чистого или обогащенного хлоридом магния рассола.

Кристаллизация $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (этап 9) и фильтрация (этап 10)

Затем сухой хлористый водород используют на этапе кристаллизации для осаждения хлорида магния, содержащегося в растворе, тем самым увеличивая концентрацию хлорида магния. Кристаллизацию проводят в кристаллизаторе, известном в области техники, HCl впрыскивается или барботирует через жидкость (процесс, известный также как заполнение газом).

Соответственно в концентрированном растворе соляной кислоты растворимость хлорида магния низкая из-за эффекта общего иона. Таким образом, когда газообразный HCl вводится порциями (этап 9) в обогащенный рассол хлорида магния, соль магния кристаллизуется за счет превращения водной окружающей среды в кислую. Лучший выход кристаллизации получается, если этот этап выполняют при низкой температуре, благодаря более высокой растворимости газа и наоборот более низкой растворимости соли. Инжекция сухого газа также способствует выделению хлорида магния за счет устранения дополнительного введения воды. Этот технологический прием дает возможность сохранять энергию по сравнению с обычно используемыми способами испарения воды.

Сухой газообразный HCl от последующего этапа 11 и блок дегидратации используют для рассола при содержании магния приблизительно 9% до тех пор, пока концентрация HCl не достигнет 32-37%. Наличие малых количеств других солей в среде, таких как Ca , K и Na не влияет в значительной степени на растворимость. Полученную суспензию фильтруют (этап 10) для отделения гексагидрата хлорида магния от раствора соляной кислоты с небольшим количеством некристаллизованной соли. Концентрированный кислый раствор в дальнейшем используют для осушения влажного газообразного HCl от этапа 12. Часть хлорида магния может быть превращена в металлический магний с помощью электролиза, как описано в международной заявке номер PCT/CA201450102.

Образование $MgSO_4$ (этап 11) и восстановление HCl (этап 12)

Для того, чтобы восстановить силу кислоты хлорида магния и величину извлекаемого металла в виде сульфата используют концентрированную серную кислоту. Упрощенная реакция представлена в следующем виде:



В соответствии с количеством воды в реакции из соли магния образуется хлористый водород в двух состояниях. В области техники известно, что максимальная концентрация HCl в растворе составляет приблизительно 37%, что обусловлено его соответственной растворимостью в этой среде. Кроме того полученный сульфат магния имеет очень низкую степень гидратации, которая приводит к снижению энергии для дальнейшего разложения в оксид магния (MgO).

Для максимальной выхода превращения хлорид магния вводят к горячей и концентрированной серной кислоте, такой как приблизительно 98%-ной и при 80-130°C (этап 11). Реагенты смешивают в стехиометрическом соотношении или с избытком кислоты. Высвободившийся газообразный HCl вводят повторно на этап 9 для следующего извлечения хлорида магния.

Из-за малого количества воды в системе, получается небольшой объем раствора соляной кислоты, которая увлажняет твердое вещество. Для того, чтобы добиться возвращения всей кислоты в газообразное состояние на предыдущем этапе кристаллизации, кислоту, смешанную с сульфатом магния, извлекают с использованием газа, например воздуха или азота (этап 12). Высокое давление паров газообразного HCl дает возможность использовать этот способ извлечения. Влажный газообразный HCl в дальнейшем направляют в блок осушки, где его сушат при контактировании с концентрированным раствором соляной кислоты от этапа 9. Солянокислый раствор с количеством хлорида магния 34-37% служит дегидратирующим агентом. В практически насыщенном растворе растворимость газообразного HCl слабая. Газ стремится улечься, и раствор обогащается водой. Кроме того наличие хлорида в кислом растворе уменьшает растворимость газообразного HCl и увеличивает его летучесть. Оставшийся разбавленный солянокислый раствор с низким содержанием магния возвращают на этап 2 выщелачивания.

Альтернативно рассол хлорида магния можно вводить непосредственно к серной кислоте для восстановления силы кислоты рассола хлорида магния (см. фиг. 2). Реакцию проводят в тех же самых условиях, как описано ранее. Эта альтернатива позволяет ограничить эффект разбавления кислоты контактом с водой, делая ее менее реакционноспособной. Для вызывающего интерес выхода реакции и осаждения сульфата магния, хлоридный рассол должен быть насыщенным или пересыщенным. Кроме того температура рассола должна быть 80°C или выше. В этом случае образуется только соляная кислота в виде жидкости и получается одно или менее гидратированный сульфат магния. В зависимости от начальной концентрации рассола различное количество сульфата магния остается диспергированным в растворе HCl . Для того, чтобы его выделить можно упарить кислый раствор, который имеет температуру кипения 108°C. Таким образом высвобождается парогазовая соляная кислота азеотропного состава, а именно приблизительно 20%. Кислотный пар используется повторно на этапе 2 выщелачивания.

Согласно приведенному выше способу захваченную в сульфат магния соляную кислоту удаляют с использованием воздуха или азота, получая соль с низким общим содержанием хлорида, таким как менее чем 0,01% (этап 12).

Прокаливание (этап 13)

Сульфат магния можно продать самостоятельно или термически разложенным на газообразный диоксид серы (SO₂) и оксид магния (MgO), также называемый магнезией. Помимо этого часть получаемой магнезии можно использовать в качестве нейтрализующей добавки для удовлетворения внутренней потребности способа превращения серпентинита.

Дальнейшее преобразование газообразного диоксида в серную кислоту дает возможность повторно использовать содержание сульфата, необходимое для регенерации соляной кислоты. Способы получения серной кислоты известны в области техники, такие как описанные King и другими (Sulfuric acid Manufacture, Second Edition: analysis, control and optimization, 2013, Elsevier Science Press, Oxford, England).

Таким образом, описывается способ получения нескольких промышленных продуктов из хвостовой фракции серпентинита. Хвостовую фракцию можно превратить в MgO, MgSO₄, MgCl₂, металлический Mg, аморфный диоксид кремния или Ni(OH)₂. Способ дает эффект изменения объема выпуска продуктов и низких затрат на испарение.

Настоящее раскрытие будет более понятно со ссылкой на следующие примеры, которые приведены скорее для иллюстрации вариантов воплощения, чем для ограничения их области.

Пример I. Получение рассола MgCl₂

300 г хвостовой фракции серпентинита, которая проходит через 400 мкм, выщелачивали 23% соляной кислотой с необходимым стехиометрическим условием в течение 2 ч. Материал содержал 0,11% MnO, 0,27% NiO, 0,27% K₂O, 0,15% Na₂O, 1,40% CaO, 1,73% Al₂O₃, 8,32% Fe₂O₃, 36,6% MgO и 38,3% SiO₂ и 13,3% потерь при прокаливании. Температуру поддерживали приблизительно 90°C в течение всего процесса обработки. 176 нерастворенного осадка, такого диоксида кремния, отделили от суспензии и получили 1042 мл кислотного раствора. Твердое вещество промыли небольшим количеством воды и сохранили для следующего кислотного переработки, чтобы избежать введения воды. Выход магния, железа и никеля при экстракции составлял 97, 98 и 100% соответственно. Раствор, обогащенный, главным образом, магнием и железом, окисляли, затем нейтрализовали в трех последовательных этапах с использованием серпентинита, оксида магния и гидроксида натрия. В табл. 1 приведен химический состав раствора на каждом этапе. По окончании процесса нейтрализации рассол содержал только щелочные металлы.

Таблица 1. Состав при различном pH

Элементы	Раствор	Нейтрализация		
	выщелачивания			
	pH 0,3 (г)	pH 2,3 (г)	pH 7,0 (г)	pH 6,8 (г)
Al	1,26	0,00	-	-
Co	0,02	0,01	-	-
Fe	15,24	0,21	0,00	-
Mn	0,17	0,17	0,15	0,04
Ni	0,57	0,45	0,01	0,00
Ca	0,42	0,42	0,42	0,42
K	0,28	0,28	0,28	0,28
Mg	56,93	60,28	60,28	60,28
Na	0,03	0,03	1,11	1,45

Пример II. Растворимость MgCl₂·6H₂O в концентрированном растворе HCl

167 г MgCl₂·6H₂O растворили в 37%-ой HCl при 35°C в течение 15 мин в аналогичных условиях растворимости в воде. Суспензию дальше охладили при 15°C и фильтровали для удаления соли из кислотного раствора. Растворили 13% хлорида магния.

Пример III. Получение MgSO₄

Хлорид магния в жидком и твердом виде взаимодействовал с 96%-ной H₂SO₄ с необходимым стехиометрическим условием 1,1. Кислоту нагревали при 125°C. Температуру поддерживали приблизительно при 100°C в течение всего процесса превращения MgCl₂. Эти испытания выполняли в следующих условиях

Таблица 2. Экспериментальные условия

Номер	MgCl ₂ (г)	MgSO ₄ (г)	Вода (г)	Комментарии
1	75,5	16,1	184,0	Насыщенный раствор MgCl ₂
2	75,5	14,8	137,7	Пересыщенный MgCl ₂
3	75,5	16,0	88,4	MgCl ₂ ·6H ₂ O

Для первого и второго испытаний вводимый рассол предварительно нагревали при 80°C. По окон-

чании взаимодействия смесь твердое вещество-жидкость разделяли фильтрацией. Определяли количество магния в кислотных растворах. В испытании 3 получили небольшой объем жидкости, который смочил образованный $MgSO_4$.

Ниже в табл. 3 представлен объем полученного раствора соляной кислоты и процентное содержание выделенного магния согласно исходной концентрации.

Таблица 3. Объем раствора HCl и содержание магния

Номер	Объем раствора мл	HCl, Mg в растворе %
1	130	44,4
2	94	28,5
3	-	-

Твердые вещества испытаний 2 и 3 сразу сушили при $80^{\circ}C$, после чего анализировали для определения их состава. Количеств Mg и сульфата были близки к формуле $MgSO_4 \cdot H_2O$.

Таблица 4. Магний и сульфат, содержащиеся в $MgSO_4 \cdot H_2O$

	Mg	SO ₄
Найденные	17,6%	69,4%
теоретически		
Испытание 1	15,8%	68,0%
Испытание 2	16,5%	66,9%

Твердые вещества испытания 3 помещали в печь на 1 ч при $200^{\circ}C$ для высвобождения захваченной HCl. В сульфате магния было обнаружено только 0,01% хлора, что позволило сделать вывод, что выход превращения хлорида магния составлял почти 100%. Кроме этого этот результат подтверждает легкость выделения HCl.

Хотя изобретение было описано вместе с его конкретными вариантами воплощения, следует понимать, что оно допускает в дальнейшем модификации, и эта заявка предназначена, чтобы охватить любые изменения, использования или варианты изобретения, включая такие отклонения от настоящего раскрытия изобретения, которые входят в известную или обычную практику в области техники, относящейся к изобретению, и которые можно применить к изложенным выше основным признакам и указанным далее в объеме прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения металлического магния из магнийсодержащих руд, включающий этапы:

(a) выщелачивание магнийсодержащих руд соляной кислотой (HCl) с получением суспензии, содержащей хлоридные соединения;

(b) фильтрование суспензии с получением жидкости, содержащей хлоридные соединения и диоксид кремния, причем диоксид кремния извлекают из жидкости;

(c) очистка жидкости посредством повышения pH введением нейтрализующей добавки с получением обогащенного магнием раствора хлоридного рассола, содержащего осажденные железо и примеси;

(d) фильтрование рассола для извлечения осажденных железа и примесей, содержащихся в упомянутом рассоле;

(e) нейтрализация рассола для извлечения содержащегося осаждаемого никеля путем введения основания с получением обогащенного рассола хлорида магния и

(f) введение обогащенного рассола хлорида магния в серную кислоту с образованием сульфата магния и соляной кислоты, которую рециркулируют, и превращение хлорида магния, содержащегося в обогащенном рассоле хлорида магния, в металлический магний электролизом.

2. Способ по п.1, включающий дополнительно этап (g) термического разложения сульфата магния на газообразный диоксид серы и оксид магния.

3. Способ по п.1 или 2, в котором магнийсодержащими рудами являются магниисиликатные руды или хвосты.

4. Способ по п.3, в котором магнийсодержащими рудами являются минерал серпентинит, лизардит, антигорит, оливин, тальк, сепиолит или их смесь.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором магнийсодержащие руды выщелачивают с помощью 4-9M HCl при $70-120^{\circ}C$.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором диоксид кремния извлекают с помощью разделения твердой и жидкой фаз.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором нейтрализующей добавкой является хвостовая фракция серпентинита.

8. Способ по любому из пп.1-7, дополнительно включающий введение окислительного агента на

этапе (с) для перевода железа в растворе из двухвалентной формы в трехвалентную форму.

9. Способ по п.8, в котором окислительным агентом является газообразный хлор, перекись водорода, перманганат калия, диоксигород (O_2), воздух или их смесь.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором этап нейтрализации (е) проводят при температуре в диапазоне 60-110°C.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором основанием является оксид магния, гидроксид натрия, гидроксид калия или их смесь.

12. Способ по любому из пп.1-11, дополнительно включающий после этапа нейтрализации (е) этап (е') осаждения из нейтрализованного рассола содержащегося в нем марганца.

13. Способ по любому из пп.1-12, дополнительно включающий после этапа нейтрализации (е) этап (е'') осаждения путем кристаллизации хлорида магния, содержащегося в обогащенном рассоле хлорида магния, с использованием сухого газообразного хлороводорода с получением кристаллического хлорида магния и раствора хлорида магния и фильтрацию для отделения упомянутого кристаллического хлорида магния от упомянутого раствора хлорида магния, причем отфильтрованный кристаллический хлорид магния вводят в серную кислоту с образованием сульфата магния и соляной кислоты, которую рециркулируют.

14. Способ извлечения сульфата магния из магнийсодержащих руд, включающий этапы:

(а) выщелачивание магнийсодержащих руд соляной кислотой (HCl) с получением суспензии, содержащей хлоридные соединения;

(б) фильтрование суспензии с получением жидкости, содержащей хлоридные соединения и диоксид кремния, причем диоксид кремния извлекают из жидкости;

(с) очистка жидкости посредством повышения pH введением нейтрализующей добавки с получением обогащенного магнием раствора хлоридного рассола, содержащего осажденные железо и примеси;

(д) фильтрация рассола для извлечения осажденных железа и примесей, содержащихся в упомянутом рассоле;

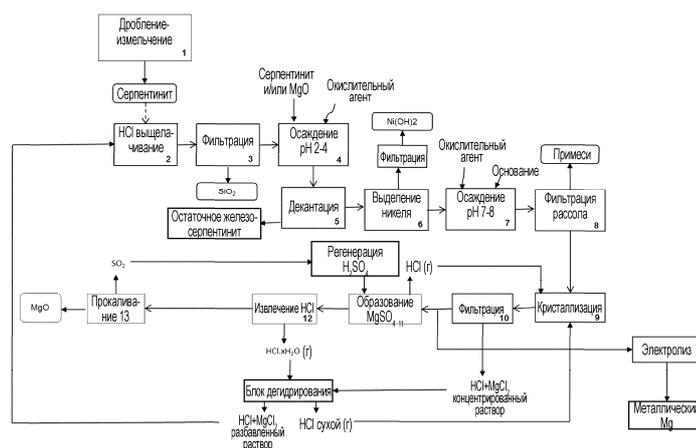
(е) нейтрализация рассола для извлечения содержащегося осаждаемого никеля путем введения основания с получением обогащенного рассола хлорида магния;

(е') осаждение путем кристаллизации хлорида магния, содержащегося в обогащенном рассоле хлорида магния, с использованием сухого газообразного хлороводорода с получением кристаллического хлорида магния и раствора хлорида магния;

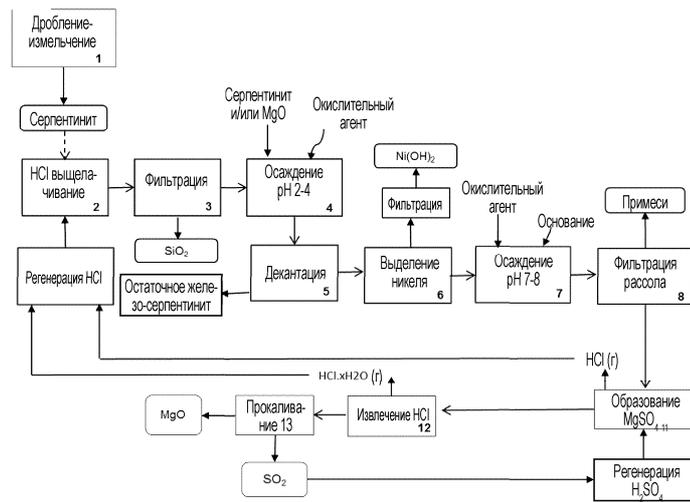
(е'') фильтрация для отделения упомянутого кристаллического хлорида магния от упомянутого раствора хлорида магния и

(е''') введение кристаллического хлорида магния в серную кислоту с образованием сульфата магния и соляной кислоты, которую рециркулируют.

15. Способ по п.14, дополнительно включающий после этапа нейтрализации (е) этап (е') осаждения из нейтрализованного рассола содержащегося в нем марганца.



Фиг. 1



Фиг. 2

