

Металлургическое производство

Principally new perspective direction in metallurgy – chloric metallurgy is examined.

П. А. КОВГАН, ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»,
М. Г. АБУОВ, А. И. ЕДИЛЬБАЕВ, ТОО «Горное бюро»,
А. Н. ЗАДИРАНОВ, Российский университет дружбы народов

УДК 669.

ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СОВРЕМЕННОЙ МЕТАЛЛУРГИИ – ХЛОРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Выработка легкообогатимых месторождений руд и снижение лимитов их концентраций требуют новых подходов к их переработке. Применение традиционных методов при переработке бедных руд влечет за собой увеличение потерь и снижение показателей комплексного извлечения металлов и, как следствие, снижение экономических показателей. Основные потери появляются на стадии обогащения и металлургической переработки. Принципиально новые процессы химического вскрытия руд, а также применение их в сочетании с традиционными методами позволяют повысить технологические показатели. Одним из самых перспективных направлений в металлургии является хлорная металлургия.

Сущность хлорной металлургии заключается в образовании хлоридов металлов или их испарения в газовую фазу. Таким образом, из руд, промышленных продуктов и отходов металлов извлекаются металлы путем взаимодействия их с хлорирующим агентом. Многие хлориды обладают высоким давлением паров в интервале температур 300–1100 °С, что позволяет осуществить процесс получения металлов без расплавления всей массы перерабатываемого материала. Как правило, процесс хлорирования основан на избирательном хлорировании металлов (железо и вмещающие породы остаются в исходном состоянии).

Параметрами, определяющими протекание процесса, являются свойства хлоридов металлов, состав газовой фазы, температура и продолжительность обжига. Высокая летучесть хлоридов металлов позволяет легко и полно переводить их в газовую фазу и концентрировать, подбирая температурный режим обжига таким образом, чтобы исключить торможение суммарного процесса возгонки.

Переход хлоридов тяжелых цветных металлов в газовую фазу происходит как испарением из расплава (Cu, Zn, Pb, Sn), так и сублимацией (Ni, Co, W, Mo и др.). В присутствии кислорода хлориды тяжелых цветных металлов разлагаются с образованием оксидов металлов. С повышением температуры процесса и концентрации кислорода процесс ускоряется. Пары воды гидролизуют хлориды тяжелых цветных металлов. Присутствие хлоринатора в газовой фазе уменьшает или предотвращает гидролиз. Благодаря высокому давлению паров хлоридов процесс может быть осуществлен при относительно низких температурах без расплавления сырья. Хлоридовозгоночный обжиг при определенных температурах позволяет устранить торможение процесса образующимися хлоридами.

Оксиды металлов хлористым водородом хлорируются быстрее и легче сульфидов. Низшие оксиды цветных металлов, например, медь, олово, кобальт хлорируются хлористым водородом быстрее, чем высшие оксиды. При проведении хлорирования для ускорения процесса предварительная подготовка шихты, изменяющая физические свойства и химическую форму соединений, существенно влияет на протекание процесса.

Главными компонентами газовой фазы при хлорировании служат хлор и хлористый водород.

Содержание их в газовой фазе определяет глубину протекания процесса хлорирования, ее интенсивность и увеличение извлечения металлов.

Самыми активными хлоринаторами при хлорировании по степени активности являются Cl_2 , HCl , $CaCl_2$, $NaCl$, KCl , $MgCl_2$ и $KMgCl_3$. При температуре выше 700 °С активность хлора и хлористого водорода одинаковы, но экономически применение в качестве хлористого водорода предпо-

читательнее. Это обусловлено тем, что при температуре 800–1100 °С хлоридовозгонный обжиг в значительной мере лимитируется количеством газообразного хлоринатора, подведенного к реакционной поверхности. Вода и кислород в газовой фазе – определяющие факторы вида хлоринатора. Пары воды при температуре 700 °С и выше гидролизуют хлор и получается хлористый водород. Твердые хлоринаторы в этом случае также гидролизуются, выделяя хлористый водород. Водород и оксид углерода служат восстановителями для высших оксидов металла и также восстанавливают хлориды металлов. Эти технологические акции значительно снижают скорость хлоридовозгонки хлоридов и делают процесс возгонки невозможным для некоторых металлов.

Пары воды и кислород благодаря своему воздействию на хлориды металлов, железа и других элементов позволяют регулировать процесс хлоридовозгонки путем изменения состава газовой фазы.

Твердые хлоринаторы – носители хлора, это в основном соли щелочных металлов – природные соединения NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , KMgCl_3 , а также химические продукты: хлорное железо, хлорид аммония и другие соединения. Эти хлоринаторы обычно используются при хлорировании сравнительно бедного по содержанию цветных металлов сырья при проведении процесса в аппаратах с хорошим перемешиванием сырья в печах кипящего слоя или вращающихся печах. Обжиг гранулированного сырья с твердым хлоринатором в шахтных печах при высоких температурах приводит к спеканию слоя.

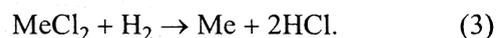
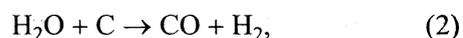
Применение твердых хлоринаторов при определенных условиях обжига снижает извлечение цветных металлов. Щелочные металлы могут образовывать с извлеченными цветными металлами сложные труднохлорируемые соединения. Исследованы свойства и поведение твердых хлоринаторов, в особенности CaCl_2 и NaCl . Эти хлориды являются высококипящими веществами и давление их паров в условиях осуществления обжига мало. При проведении хлорирующего обжига происходит разложение твердого хлоринатора, скорость продуктов разложения и состав выделяющихся при этом продуктов определяются температурой, составом газовой фазы, примесями и гидродинамикой.

В присутствии кислорода и диоксида серы в газовой фазе разложение твердого хлоринатора идет с выделением хлора. Наличие паров воды вызывает образование хлористого водорода. Повышение концентрации этих компонентов в газо-

вой фазе приводит к разложению твердых хлоринаторов, которые содержат не более 65% хлора. Естественно, что применять их сложнее при хлорировании металлов, чем газообразные. Главным образом, применение твердых хлоринаторов обсновывалось их дешевизной по сравнению с газообразным хлором и возможностью их регенерации, хотя этот процесс достаточно трудоемкий, но более дешевый, чем регенерация газообразного хлора. Появление процесса регенерации хлористого водорода методом солевого стриппинга [1] позволяет отказаться от твердых хлоринаторов.

Применение в качестве хлоринатора газообразного хлора требует наличия установки электролиза. Из сказанного выше следует, что вместо хлора для хлорирования дешевле использовать газообразный хлористый водород. Самый дешевый способ получения хлористого водорода – разложение хлоридов серной кислотой. Этот автогенный процесс в последние годы широко применяется в мире для получения хлористого водорода с концентрацией 96–98%. Хлористый водород, полученный таким способом, не имеет достаточной чистоты для химического синтеза, но для процессов хлорной металлургии вполне применим. Содержащиеся в нем примеси (0,5% H_2SO_4) не влияют на процессы хлорирования металлов.

В таблице приведены результаты расчетов тепловых эффектов реакций восстановления оксидов и хлоридов тяжелых цветных, тугоплавких, сопутствующих, легких и металлов группы железа. Механизмы хлорирования и восстановления хлоридов для всех металлов приняты следующие:



Получение хлоридов металлов и их паров по реакции (1) широко используется в промышленности как для переработки монометаллических продуктов, так и для полиметаллических процессов [2–4]. Широко отработан и способ хлорирования газообразным хлором.

Хлориды получают загрязненными, попутно хлорирующимися металлами их очистка производится гидрометаллургическими способами, с помощью абсорбционных процессов, а также путем ректификации хлоридов [5]. Кроме того, существуют способы рафинирования хлоридов, в том числе примесей в расплавленных солях. Получение хлоридов в твердом виде применяется при рафинировании металлических огарков фэйнштейна [6]. Хлориды меди получают при температу-

Свойства металлов, перспективных для переработки гидрохлорированием

Металл	Температура плавления металла, °С	Температура кипения металла, °С	ΔH восстановления оксида, кДж/моль	Температура плавления хлорида, °С	Температура кипения хлорида, °С	ΔH хлорирования оксидов, кДж/моль	ΔH восстановления хлоридов, кДж/моль
<i>Тяжелые металлы</i>							
Pb ⁺²	327,4	1750	-65,15	501	956	-242,78	+ 350,14
Sn ⁺²	231,9	2270	+ 2,99	247	649	-165,24	+ 340,74
Cd	321	767	-26,91	568	975	-234,54	+ 380,14
Zn	419,5	906	+ 65,99	318	756	-169,24	+ 407,74
Cu	1083	2310	-117,71	630	993	-141,64	+ 196,64
Ni	1455	2900	-43,31	1030	987	-173,46	+ 302,66
Co	1492	3100	-2,11	727	1053	-142,34	+ 316,14
<i>Металлы группы железа</i>							
Fe ⁺³ Fe ⁺²	1539	2450	-27,71 -19,33	309 677	320 1026	-486,6 -180,46	+ 976,42 + 333,64
Mn MnCl ₂	1250	2150	+101,92	650	1190	-184,92	+459,35
Cr ⁺³	1877	2480	+291,93	1152	1300	-272,22	+1081,72
V ⁺⁴	1700	3000-3400	+150,47	-28	153,7	-63,89	+559,28
Mo	2625	4700	-345,62	194	268	-649,82	+498,72
W	3400	5900	-435,52	283	348	-790,02	+654,22
Ti	1668	3330	+377,88	-24	136	-64,54	+787,44
Nb	2500	3700	+524,92	212	240	-161,28	+1548,75
Ta	2850	5300	+675,76	207	234	-132,04	+1670,35
Au ⁺³ Au ⁺¹	1064,5	2947		288 -	265 289,5	-1071,44 -62,48	+208,7 +61,08
Ag	960,8	2184	-252,45	455	1564	-324,82	+244,98
Pt ⁺² Pt ⁺⁴	1769	4520				-538,48 -428,48	+108,74 +207,48

ре 700–750 °С с твердым хлоринатором NaCl. Весь огарок выщелачивается после этого водой и из растворов выделяется медь.

Получение хлоридов металлов методом хлорирующего окислительного обжига является рентабельным для многих производств и применяется для переработки продуктов с низким содержанием металлов.

Хлорирующий восстановительный обжиг был внедрен в 20-х годах прошлого века. Этим способом перерабатывались окисленные медные руды по мере выработки месторождений, заводы, перерабатывающие такие руды, закрывались.

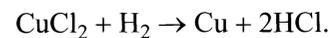
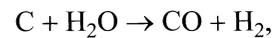
Механизм восстановительного обжига, называемый процессом сегрегации, состоит в следующем [7]. В шихту, состоящую из кусков медной руды крупностью 2–3 мм, вносят твердый хлоринатор NaCl в количестве ~4%, кроме того, в шихту вводится в качестве восстановителя уголь (2%).

Прямой нагрев шихты в хлораторе осуществляется горелкой, сжигающей жидкое или газообразное топливо. В качестве хлоратора используется вращающаяся печь. Выделяющийся при 750–800 °С при разложении NaCl хлор соединяется с парами воды, имеющимися в топочных газах и превращается в хлористый водород.

Хлорирование идет по реакции:

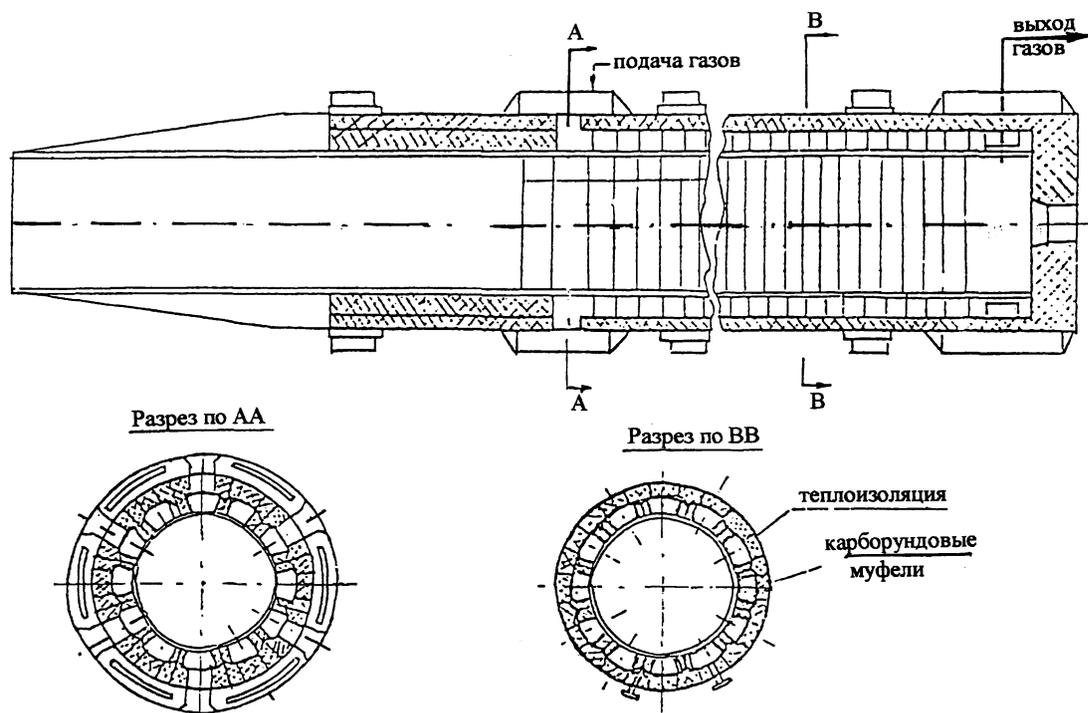


Хлорид меди восстанавливается водородом, который образовался за счет разложения воды углеродом угля [8]:



Металлическая медь из огарка флотируется. Особенно интересны данные по сегрегации меди, полученные в муфельной печи (см. рисунок). Эта печь косвенного нагрева. Греющий агент (продукты сжигания жидкого и газообразного топлива) сжигается в полых карбидкремниевых муфелях. Процесс восстановительного обжига идет в рабочем пространстве печи при полном отсутствии топочных газов и самом низком пылевыносе. Благодаря этому расход хлоринатора в этой печи минимальный, так же как и расходы на регенерацию хлоринатора. Однако использование таких печей требует значительных капитальных затрат. В бывшем СССР выпускались муфельные печи со следующими техническими характеристиками:

длина печи, м	30
диаметр в свету, м	1,8



Схематический разрез вращающейся печи косвенного нагрева

температура в рабочем пространстве, °С	800–1000
тепловой к. п. д. печи, %	20–24
производительность по руде, т/ч	40

Аналогичные работы по сегрегации никеля в печах косвенного нагрева оказались неудачными, максимальная температура при проведении опытов была 1050°C. При этом сквозное извлечение никеля не превышало 80% [8]. Получение металлического никеля и кобальта в этих печах не имело перспектив из-за высокой производительности и низкой температуры нагрева руды.

Анализируя данные таблицы, необходимо отметить, что опыты по хлорирующе-восстанови-

тельному обжигу показали его рентабельность для уникального металла меди, требующего для восстановления своего хлорида самое низкое количество тепла, при этом температура кипения хлорида всего 993 °С.

По-видимому, получение из хлоридов металлов будет развиваться по следующим направлениям:

- 1) получение металлов из хлоридов металлотермией;
- 2) восстановление хлоридов в плазме;
- 3) рафинирование хлоридов ректификацией;
- 4) электролиз расплавов хлоридов;
- 5) рафинирование хлоридов в расплавах солей [9].

Литература

1. Ковган П. А., Абуов М. Г., Едильбаев А. И. Работа установки солевого стриппинга для регенерации хлористого водорода в процессе гидрохлорирования // Цветные металлы. 2008. № 4. С. 12–14.
2. Зак М. С., Чехова Е. Ф., Майский О. В. Полупромышленные испытания хлоридвозгонного обжига полиметаллического сырья в кипящем слое // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1978. № 4. С. 52–54.
3. Shelton R. A. I. // Int. Met. Revs. 1976. Vol. 21. N 9. P. 141–147.
4. Гуляхин Е. В., Котляр В. Г. Технология производства олова. Новосибирск: Изд-во. ЦНИИОлово, 1977. С. 19–22.
5. Тарасов А. В., Уткин Н. И. Технология цветной металлургии. М.: ГНЦ РФ «Гинцветмет», 1999.
6. Клементьев В. В., Пименов Л. П., Григорьев В. М. Фазовый состав никелевого файнштейна и продуктов его обжига // Цветные металлы. 1968. № 5.
7. Процесс сегрегации Торко // British Chemical Engineering. 1969. Vol. 14. N 5. P. 264–267.
8. Титова З. П., Ковтун В. А., Сологуб Д. В., Коваленко А. Л., Черноглазов Е. П. Извлечение меди из окисленных руд и сульфидных концентратов способом сегрегации // Цветные металлы. 1989. № 11. С. 33–36.
9. Выгодский Е. В., Никитин А. Е., Медведев И. А., Воробьева М. В. К вопросу о глубокой очистке хлоридного танталового сырья для металлотермического получения порошкообразного тантала от примеси ниобия // Цветные металлы. 2007. № 12. С. 66–68.