

УДК 546.13 + 669

## ХЛОР В ХИМИИ, ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

*Посвящается 250-летию  
открытия хлора Карлом Шееле*

*А.А. Семенов<sup>1\*</sup>, А.А. Цурика<sup>2</sup>, С.А. Ухов<sup>3</sup>, Д.В. Дробот<sup>4</sup>, А.В. Лизунов<sup>1</sup>,  
А.М. Сафиулина<sup>1,5</sup>, И.Г. Лесина<sup>1</sup>, Д.В. Иванец<sup>6</sup>*

*<sup>1</sup>АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт  
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва*

*<sup>2</sup>ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО «СМЗ»), Пермский край, Соликамск*

*<sup>3</sup>Калужский филиал Московского государственного технического университета  
имени Н.Э. Баумана (КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана), Калуга*

*<sup>4</sup>Независимый эксперт, доктор химических наук, профессор.*

*<sup>5</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

*<sup>6</sup>Государственная корпорация «Росатом», Москва*

*\* AASemenov@bochvar.ru*

*Проведена ретроспектива открытий в различных областях науки и техники, связанных с хлором. Указаны основные сферы применения хлора и его соединений. Рассмотрены аспекты применения хлора в металлургии редких и цветных металлов. Показано, что преимущества хлорных методов создают предпосылки создания на их основе новых экономически оправданных металлургических производств с низкой нагрузкой на экологию.*

Ключевые слова: хлор, хлориды, хлорная металлургия, хлорирование, карбохлорирование, тиохлорирование, цикл Кролля, переработка сульфидных руд редких и цветных металлов.

## CHLORINE IN THE CHEMISTRY, CHEMICAL TECHNOLOGY AND METALLURGY

*A.A. Semenov<sup>1</sup>, A.A. Tsurika<sup>2</sup>, S.A. Ukhov<sup>3</sup>, A.V. Lizunov<sup>1</sup>,  
D.V. Drobot<sup>4</sup>, A.M. Safiulina<sup>1,5</sup>, I.G. Lesina<sup>1</sup>, D.V. Ivanets<sup>6</sup>*

*<sup>1</sup>JSC «A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials», Moscow*

*<sup>2</sup>JSC «Solikamsk Magnesium Works» Solikamsk, Perm Krai*

*<sup>3</sup>Kaluga Branch of the Bauman Moscow State Technical University,  
Russia, Kaluga*

*<sup>4</sup>Independent expert, PhD, professor*

*<sup>5</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow*

*<sup>6</sup>Rosatom State Atomic Energy Corporation, Moscow*

*The retrospective of discoveries in various fields of science and technology related to chlorine was made. The main areas of application of chlorine and its compounds are indicated. Aspects of the use of chlorine in the metallurgy of rare and non-ferrous metals are considered. It is shown that the advantages of chlorine methods create the prerequisites for the creation on their basis of new economically viable metallurgical production with a low environmental impact.*

Keywords: chlorine, chloride, chlorine metallurgy, chlorination, carbochlorination, thiochlorination, Kroll cycle, processing of sulfide ores of rare and non-ferrous metals.

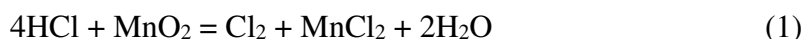
## 1. Введение

Всего три года назад металлурги всего мира отмечали 125-летие хлорных методов, которые сделали возможным получение в чистом виде титана, циркония и ряда других металлов, раскрыв их не известные ранее уникальные свойства. Это, в свою очередь, заложило основу научно-технической революции в технологии конструкционных материалов, произошедшей менее ста лет назад [1]. Не случайно, прошлое XX столетие иногда называют «титановым веком»: настолько велика оказалась роль сплавов титана в современной авиакосмической технике и в машиностроении вообще. Для атомной энергетики важнейшими конструкционными материалами являются сплавы циркония, в технологии которого хлорные методы также занимают важную роль [2].

Прошедший 2024 год был отмечен сразу двумя важными для мировой науки юбилейными датами: 180-летием со дня рождения выдающегося русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева и 250-летием открытия хлора, которому посвящена настоящая статья.

## 2. История открытия хлора и его соединений

Хлор – семнадцатый химический элемент периодической системы (рис. 1), важнейший галоген, широко распространённый в окружающей среде [3]. В свободном виде он был впервые выделен в 1774 году шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле (рис. 2). Этот выдающийся учёный получил хлор в качестве продукта химической реакции (1) хлороводорода соляной кислоты с пиролюзитом при нагревании [4].



Образующийся по реакции (1) газообразный продукт обладал своеобразным резким запахом, характерной окраской и целым рядом необычных свойств. Получив молекулярный хлор, К.В. Шееле наблюдал первые реакции нового вещества с неорганическими и органическими веществами [5].

Однако полученное новое вещество долгое время считали не индивидуальным химическим элементом, а оксидом гипотетического элемента «мурия». Только спустя 36 лет после открытия хлора англичанин Гемфри Дэви (рис. 3) доказал его элементарную природу и предложил дать новому газу ставшее общепринятым название «chlorine» или «chloric gas», связанное с его жёлто-зелёной окраской, - от греческого слова κλωροϛ. Кроме того, Гемфри Дэви также открыл диоксид хлора, который находит сейчас широкое применение в различных сферах нашей жизни [6]. Важной заслугой Гемфри Дэви, неразрывно связанной с соединениями хлора, является основание им новой научной дисциплины – электрохимии. Из расплавов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с помощью электролиза Г. Дэви сумел впервые в истории

получить в чистом виде калий, натрий, барий, кальций и литий, а также амальгамы стронция и магния. И до сих пор электрохимические методы тесно связаны с расплавами и растворами хлоридов. Электрохимия хлоридов в настоящее время широко используется в металлургии, а также для получения едкого натра и хлора как в его молекулярной форме  $Cl_2$ , так и в виде его кислородсодержащих соединений [4]. Помимо Дэви, важную роль в доказательстве элементарной природы молекулярного хлора в 1807-1813 годах сыграли также Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар [7].



Рис. 1. Место хлора в периодической таблице химических элементов имени Д.И. Менделеева и наиболее важные технологические процессы в металлургии, связанные с использованием хлора.

В свободном виде хлор представляет собой тяжёлый зеленовато-жёлтый газ с резким удушливым запахом. Он является ярко выраженным окислителем, в частности, при контакте обесцвечивает многие красители и воспламеняет порошки металлов. Хлор очень коррозионно-активен, особенно во влажном состоянии. Практически со всеми химическими элементами хлор вступает в химическую реакцию (рис. 1), однако не реагирует непосредственно с инертными газами, кислородом, азотом, углеродом и металлическим иридием [3]. Тем не менее, за исключением инертных газов, химические соединения с хлором могут быть получены и для всех названных выше элементов, косвенным путём либо с использованием специальных методов активации – УФ-облучения или электроразряда. Например, по реакции хлора с метаном и аммиаком соответственно образуется такой промышленно важный крупнотоннажный продукт, как тетрахлорид углерода  $CCl_4$ , и чрезвычайно взрывоопасный трихлорид азота  $NCl_3$ .

Многочисленные соединения хлора с кислородом получают, обрабатывая молекулярным хлором водные растворы гидроксидов и карбонатов металлов, либо из водных растворов хлоридов через стадию электрохимического получения солей его кислородсодержащих кислот.



*Рис. 2. Карл Вильгельм Шееле  
(Carl Wilhelm Scheele)*



*Рис. 3. Гэмфри Дэви  
(Humphry Davy)*

С незапамятных времён человеку знакомо самое распространённое и самое практически важное природное соединение хлора – хлорид натрия или поваренная соль ( $\text{NaCl}$ ). Поваренная соль способна подавлять развитие гнилостных процессов, в связи с чем её традиционно применяют при заготовке пищи впрок, в частности, для консервирования мяса, рыбы и растительных продуктов, а также для хранения кожи перед её переработкой. Благодаря этому ценному свойству, поваренная соль стала и первым антисептиком: ещё с глубокой древности её начали применять в виде порошка или раствора для обеззараживания свежих ран [5]. Соль и другие соединения хлора в древние времена широко использовали в своих опытах алхимики. Одна тонна морской воды содержит в среднем 30 кг  $\text{NaCl}$ . Если всю соль морей и океанов выделить, то она бы заняла в твёрдом состоянии 20 млн. км<sup>3</sup> – таким количеством соли можно было бы засыпать всю поверхность суши слоем толщиной более сотни метров [8].

Первым искусственным соединением хлора, нашедшем применение в виде своего водного раствора, называемого соляной кислотой, стал хлорид водорода (табл. 1). Получение хлороводорода из сульфата железа (III) и поваренной соли и воздействие его водного раствора на металлы описано в трактатах тюрингского бенедиктинского монаха-алхимика Василия Валентина (XV век), соляная кислота упоминается также в трудах немецкого врача и химика Андреаса Либавиуса (1595-1597 гг.). По некоторым данным, ещё знаменитый персидский врач и философ Абу Али ибн Сина (Авиценна), проживавший в X-XI веках, умел получать ряд химических веществ, в числе которых

была и соляная кислота [9]. Наличие соляной кислоты в желудке млекопитающих открыл на рубеже XVI-XVII веков основатель химии газов Ван-Гельмонт. Немецкий химик И.Р. Глаубер предложил способ получения соляной кислоты из хлороводорода, выделяющегося по реакции (2) из хлорида натрия и серной кислоты [5].



Свойства газообразного хлороводорода впервые описал английский учёный Джозеф Пристли, выделивший его в свободном виде и собравший его в стеклянном сосуде над слоем металлической ртути. В 1773 году французский химик Г. Морво, ещё до открытия молекулярного хлора, предложил использовать газ, выделяемый по реакции (2), в качестве средства для дезинфекции воздуха, предвосхитив тем самым одну из важнейших сфер применения хлора [10]. Начиная с 1756 года растворы HCl с подачи М.В. Ломоносова в русскоязычных научных изданиях стали называть соляной кислотой [8]. М.В. Ломоносов также первым предложил в 1763 году для извлечения золота из руд использовать хлорную воду, получаемую при перегонке смеси «крепкой водки» (азотной кислоты) и чистой поваренной соли [11]. Француз К. Бертолле первым применил хлор для отбеливания бумаги, льняных и хлопчатобумажных волокон и открыл целый ряд кислородсодержащих соединений хлора [5]. Практическое использование хлора для отбеливания тканей, по мнению Карла Маркса, стало мощнейшим фактором, способствовавшим переходу человечества от кустарного производства тканей к фабрично-заводскому [5]. Интересен и тот факт, что хлор оказался первым газом, который удалось превратить в жидкость [5, 12].

Очень важными вехами в развитии химии стало открытие ряда хлорорганических соединений, а затем и хлорсодержащих полимеров, прочно вошедших в наш современный быт. Голландские учёные И. Дейман и П. ван Троствейк в 1795 году при контакте хлора с этиленом получили тяжёлую маслянистую жидкость – 1,2-дихлорэтан, который в их честь долгое время назывался «маслом голландских химиков». Поливинилхлорид вместе с другими хлорсодержащими полимерами был открыт ещё в 1835 году французом А.В. Реньо, но только спустя 90 лет он начал широко применяться благодаря открытию способа его пластифицирования.

Не менее значимым для человеческой цивилизации стало применение хлорных методов в металлургии, о чём ниже будет изложено более подробно.

К сожалению, история открытий, связанных с хлором, имеет отношение также к использованию хлора и его высокотоксичных соединений в Первой мировой войне во время боевых действий. Хлор стал первым боевым отравляющим веществом. При атаке под Ипром 22 апреля 1915 года немецкие войска выпустили в воздух 180 тонн хлора, который привёл к поражению 15 тысяч солдат, около 5 000 из которых вскоре скончались. Ещё более токсичны такие соединения хлора, как фосген, дифосген и иприт, являющиеся боевыми отравляющими веществами [13, 14].

Список основных исторических событий, связанных с хлором и его соединениями, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Хронология открытий и событий, связанных с хлором [3, 10, 11, 13-15]

Год	Открытие	Автор
1648	Получена соляная кислота в чистом виде	Иоганн Рудольф Глаубер (Германия)
1772	Получен и изучен газообразный хлороводород	Джозеф Пристли (Англия)
1773	Дезинфекция воздуха хлороводородом	Луи Бернар Гитон де Морво (Франция)
1774	Открыт газообразный хлор $Cl_2$ , принятый за оксид «мурия»	Карл Вильгельм Шееле (Швеция)
1786	Получены $HClO$ , $HClO_3$ и их соединения ( $KClO_3$ – бертолетова соль), открыто отбеливающее и дезинфицирующее действие хлора в составе «жавелевой воды» – раствора карбоната калия, насыщенного хлором	Клод Луи Бертолле (Франция)
1795	Синтез первого хлорорганического соединения – 1,2-дихлорэтана	Иоганн Рудольф Дейман, Паецс ван Троствейк (Голландия)
1807-1808	Электролизом расплавов хлоридов получены первые щелочные, щелочноземельные металлы (K, Na, Ca) и хлор	Гэмпфри Дэви (Великобритания)
1810	Установлена элементарная природа хлора, названного «chlorine» или «chloric gas»	Гэмпфри Дэви (Великобритания)
1811	Открыт диоксид хлора $ClO_2$	Гэмпфри Дэви (Великобритания)
1816	Получены перхлорат калия $KClO_4$ , хлорная кислота $HClO_4$	Фридрих фон Штадион (Германия)
1820-е годы	Открыты «лабарракова вода» – белильная жидкость на основе $NaClO$ , и новые методы хлорной дезинфекции	Антуан Жермен Лабаррак (Франция)
1828	Получен хлор в жидком виде – ожижение первого из газов	Майкл Фарадей (Великобритания)
1830	Получены металлический магний и хлор электролизом расплава $MgCl_2$	Майкл Фарадей (Великобритания)
1831-1834	Открыт хлороформ	Ряд авторов
1835	Открыт винилхлорид $C_2H_3Cl$ , получены первые хлорсодержащие полимеры	Анри Виктор Реньо (Франция)
1839	Открыт тетрахлорид углерода $CCl_4$	Анри Виктор Реньо, Жан Батист Дюма (Франция)
1897	Первый патент на применение хлорных методов в металлургии	Джеймс Свинбурн (Великобритания)
1926	Найден способ повышения пластичности поливинилхлорида, начато его широкое применение	Уалдо Лонсбери Симон (США)
1940	Патент на производство титана и его сплавов методом магниетермии тетрахлорида титана	Уильям Джастин Кролль (Люксембург)

### 3. Свойства элементарного хлора

В табл. 2 приведены некоторые свойства хлора в его молекулярной форме  $Cl_2$  с нулевой степенью окисления.

Таблица 2

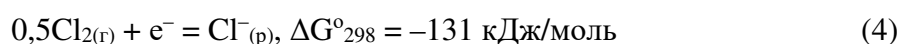
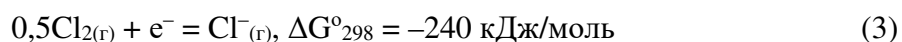
Основные свойства хлора [3, 7]

№	Свойство Cl <sub>2</sub>	Величина
1	Температура кипения, °С	-34,0
2	Температура плавления, °С	-101,0
3	Плотность газа при нормальных условиях, г/л	3,214
4	Растворимость в воде при 0 °С, г на 100 г H <sub>2</sub> O	1,46
5	Давление перехода в жидкое состояние при 20 °С, атм	6,0
6	Критическое давление, атм	76,1
7	Критическая температура, °С	143,5
8	Молекулярный вес Cl <sub>2</sub> , г/моль	70,906
9	Длина связи в молекуле хлора в газе, нм	0,1987
10	Сродство к электрону, эВ	2,45
11	Потенциал ионизации, эВ	11,48

В. Мейер установил, что у газообразного хлора при высоких температурах происходит резкое уменьшение плотности газа по причине термической диссоциации молекул хлора на атомы. Если при температуре 727 °С степень диссоциации молекулярного хлора составляет 0,035%, то при 2000 °С распадется уже около половины молекул Cl<sub>2</sub>, а выше 3000 °С почти весь хлор переходит в одноатомный газ [5]. Однако связь в молекуле хлора прочнее, чем в молекулах других галогенов. Например, если при 1727 °С молекулярный хлор диссоциирован всего на 37%, то фтор в виде молекул F<sub>2</sub> в тех же условиях диссоциирован на 99%, а бром в форме Br<sub>2</sub> диссоциирует на 72% [3]. Высокая энергия диссоциации молекулы хлора обусловлена π-связыванием по донорно-акцепторному механизму за счёт неподелённой электронной пары одного атома хлора и свободной 3d-орбитали другого, что обеспечивает кажущийся порядок связи в молекуле около 1,12 [16]. Кроме нагревания, атомизацию хлора вызывает освещение (особенно УФ излучение) и электрический разряд [5].

Простые вещества легче соединяются с хлором, чем с кислородом, по причине более лёгкой активации молекулы Cl<sub>2</sub> [5]. Действительно: энергия связи в O<sub>2</sub> составляет 498 кДж/моль, а в молекуле Cl<sub>2</sub> она в 2 раза меньше – 243 кДж/моль [17].

Восстановительные свойства хлор проявляет лишь при реакции с фтором [16]. Окислительные свойства хлора обусловлены большим его сродством к электрону, выше, чем у фтора и других химических элементов [7, 16]:



Кроме того, высокая химическая активность хлора связана со сравнительной лёгкостью атомизации молекул Cl<sub>2</sub> и с высокой энергией связи хлора с большинством элементов [7].

При обычных температурах хлор легко сжижается под давлением своих паров [15]. Жидкий хлор – это маслянистая жидкость, при нормальной температуре жёлто-зелёного цвета, который переходит в оранжево-жёлтый при более низких температурах [12]. Плотность жидкого хлора быстро уменьшается с ростом температуры, поэтому баллоны заполняют жидким хлором не более чем на 80% объёма во избежание разрушения при расширении жидкости [12].

Ни один из обычных металлов не рекомендован для работы с хлором при температурах свыше 540 °С [15]. Сурьма и титан самовозгораются в хлоре при комнатной температуре; алюминий, углеродистая сталь и медь загораются в хлоре при температурах 180, 230 и 290 °С соответственно [15]. Нержавеющие стали типа Х18Н8 стойки в хлоре до температур 320-340 °С, монель-металл – до 430 °С, никель и его сплавы типа инконель – до 540 °С [3]. В отсутствие воды хлор довольно инертен, но в присутствии даже следов влаги активность его резко возрастает [18], что хорошо известно химикам, работающим с хлором. Осушенный хлор (менее 0,04% влаги) не выделяет в жидком виде влагу с соляной кислотой и не корродирует железо, что позволяет хранить сжиженный хлор под давлением в стальных баллонах [12].

Особо чистый хлор получают нагреванием трихлорида золота по обратимой реакции. AuCl<sub>3</sub> можно снова получить из золота действием хлора при низкой температуре, таким образом, золото для получения особо чистого хлора можно использовать многократно [19].

Растворённый в воде хлор на ~1/3 взаимодействует по равновесной реакции [20]:



Изучая реакцию (5), русский химик А.А. Яковкин в 1899 году установил, что при ~90°С смесь кислот можно разделить: HOCl отгоняется, а HCl остаётся в растворе [5].

При низких температурах возможно образование трихлорида водорода – сильного окислителя: HCl + Cl<sub>2</sub> ↔ H[Cl<sub>3</sub>] [21]. С хлор-ионом молекулы Cl<sub>2</sub> образуют в водном растворе ионы Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>, константа реакции их образования K = 0,19 [7].

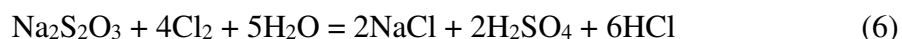
Жидкий хлор и сам может служить растворителем, например, растворимость в Cl<sub>2</sub>, % масс.: BCl<sub>3</sub> 65,5 (-136,4 °С), SiCl<sub>4</sub> 28,8 (0 °С), TiCl<sub>4</sub> 74,9 (20 °С) [7]. Жидкий хлор неограниченно смешивается с тетрахлоридом углерода, тогда как хлориды циркония и гафния в жидком хлоре почти не растворимы [22]. При охлаждении воды, насыщенной хлором, из неё выпадают кристаллы соединения состава Cl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O. С безводным жидким хлоридом водорода хлор при низкой температуре образует соединения-аддукты 2Cl<sub>2</sub>·HCl и Cl<sub>2</sub>·2HCl.

Хлор – один из наиболее химически активных элементов. Сера и фтор реагируют с Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре, Si – при 200 °С, углерод в виде графита устойчив к хлору до 700 °С [7]. Хлорирование наиболее стойких металлов начинается при температурах, °С: Ni 680, Mg 600, Pt 560, W 540, Cr 520, Mo 420, Ta 380, Ag 260, Cu и Al 240, Fe 215 [11]. Реакционная способность оксидов металлов по отношению к хлору

значительно ниже, чем у металлов, и убывает в ряду: Na<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O, CaO, PbO, CdO, MnO, NiO, ZnO, FeO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> [7]. В присутствии углерода и серы температура хлорирования оксидов снижается [7]. Хлор вступает в химическую реакцию даже с ксеноном, если его активировать с помощью электрического разряда [7], в связи с чем ксенон в смеси с хлором используют в качестве рабочих веществ эксимерных лазеров. Хлорид-анион способен выступать в качестве лиганда в комплексных анионах [BCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [TiCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [ZrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [GaCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [InCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и т.п., которые имеют важное значение в экстракционной технологии [7, 23].

Сильно экзотермическая реакция водорода с хлором протекает со взрывом, особенно на свету [7]. В присутствии AlCl<sub>3</sub> в темноте при 130 °С водород с хлором реагирует без взрыва [7].

Хлор весьма токсичен [14, 25]. Вдыхание воздуха, содержащего 1-6 г/м<sup>3</sup> хлора, сильно раздражает дыхательные пути; концентрация хлора 12 г/м<sup>3</sup> даже кратковременно трудно выносима. Вдыхание воздуха, содержащего 100-200 г/м<sup>3</sup> хлора, в течение 30-60 мин опасно для жизни [15]. Концентрация хлора в воздухе выше 0,1 мг/л опасна для жизни: дыхание становится частым, судорожным, паузы продолжительными, остановка дыхания наступает через 5-25 мин. Вдыхание хлора более высокой концентрации приводит к мгновенной смерти в результате рефлекторного торможения дыхательного центра [7]. Предельная допустимая концентрация (ПДК) хлора в воздухе рабочей зоны 1 мг/м<sup>3</sup>, в атмосфере населенных пунктов разовая 0,1 мг/м<sup>3</sup>, среднесуточная 0,03 мг/м<sup>3</sup> [7, 25]. При первых признаках отравления хлором (появление кашля) пострадавшему рекомендуют вдыхать смесь равных объёмов этилового спирта и 10% аммиака [8]. Для ряда бактерий и вирусов минутное воздействие хлора в концентрации в воде менее 1 мг/л губительно [25]. Животные организмы гораздо более чувствительны к растворённому хлору. Значительно снижает или вообще ликвидирует токсичность хлора в воде обработка её тиосульфатом натрия [25], в связи с чем этот реагент долгое время называли «антихлор».



#### 4. Хлор и его соединения в природе и техносфере

Хлор в виде хлорид-ионов присутствует в водах всех морей и океанов. Он является компонентом важнейших химических соединений, в составе которых принимает участие в глобальных геохимических процессах, образует природные минералы и необходим для жизнедеятельности всех живых организмов. Не менее важную роль хлор и его соединения играют в науке и технике.

Оценки среднего содержания хлора в земной коре отличаются у разных авторов [26]. В некоторых источниках утверждается, что кларковое число хлора в несколько раз меньше содержания в земной коре по сравнению с фтором, стронцием и барием [27, 28]. Однако, видимо, лучше ориентироваться на существенно большую величину

кларкового числа хлора 1500 г/т, приведённую в [26, 29], которая представляется более достоверной. Значительным дополнительным резервуаром хлора являются воды Мирового океана, содержащие в среднем 1,93% хлора (свыше 55% по весу солевого остатка). Основной путь миграции хлора в природе – водный, его много содержится в подземных рассолах и соляных озёрах. Важными минералами хлора являются галит (NaCl), сильвинит (Na,K)Cl, карналлит (KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) и сильвин (KCl), а кроме того, бишофит (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) и каинит (KCl·MgSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) [11].

Для растительных и особенно животных организмов хлор является жизненно важным элементом, стабильным компонентом всех живых тканей [8]. Его относят к первой группе веществ, которые постоянно содержатся в живых организмах, включаются в обмен веществ, входят в состав биологически активных соединений организма и являются таким образом незаменимыми элементами [25]. Хлорид натрия всегда присутствует в крови и тканевых жидкостях человека и животных. В организм хлорид натрия поступает с пищей: ежедневная потребность взрослого человека в нём 2-4 г [8, 25]. Она покрывается за счёт основных пищевых продуктов, из которых особенно богаты хлором хлеб, мясо и молоко [25]. Из хлорида натрия в организме образуется желудочный сок, содержащий 0,3% HCl, который необходим для пищеварения. Избыток NaCl вреден для организма, в частности, он приводит к развитию гипертонии [8]. Содержание хлора в человеческом теле 0,25%; между органами и тканями микроэлемент распределяется так (в %): кровь 0,29; костная ткань 0,27; волосы 2,0; мышцы 0,28; головной мозг 0,80; печень 0,90; почка 0,90; сердце 0,60; селезёнка 0,75; лёгкое 1,2 [25]. В растениях содержание хлора заметно различается: 2,3% хлора содержится в табаке, 1,5% в моркови, 0,05% в зерне, 0,03% в картофеле [7]. Морские водоросли в пересчёте на сухое вещество содержат около 0,47% хлора, морские организмы от 0,5 до 0,9%, бактерии 0,23% [25].

Для хлора в его соединениях известны степени окисления от –1 до +7. Хлор является сильным окислителем во всех формах, кроме соединений, в которых он находится в наиболее устойчивой степени окисления –1. В этой степени окисления хлор присутствует в большинстве своих природных соединениях, в первую очередь в хлоридах металлов и в хлороводороде, который присутствует в вулканических газах и некоторых минеральных водах. Ещё в меньшем количестве выбрасывают вулканы хлор в элементарной форме Cl<sub>2</sub>, поэтому можно сказать, что в настоящее время практически весь свободный хлор на планете является продуктом технической деятельности [15].

Неорганические соли, содержащие хлор со степенью окисления –1, +1, +3, +5 и +7 соответственно, содержат анионы Cl<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и называются хлоридами, гипохлоритами, хлоритами, хлоратами и перхлоратами. Действительный заряд на атоме хлора во всех этих соединениях по абсолютной величине значительно ниже формального [7]. Соединения хлора в положительных степенях окисления в природе встречаются довольно редко. Однако в техносфере они играют важную роль, специфичную для каждого класса его соединений. В больших количествах производятся гипохлорит, хлорит и хлорат натрия, а также диоксид хлора ClO<sub>2</sub>.

Гипохлориты – соли хлорноватистой кислоты  $\text{HClO}$ , содержащей хлор в степени окисления (+1), являются наименее стойкими и наиболее активными его соединениями. В обозначении хлорноватистой кислоты и гипохлоритов, в молекулах которых кислород занимает центральное место, хлор иногда помещают после кислорода ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KOCl}$  и др.) для того, чтобы отразить структуру этих соединений. Со времён открытия Клодом Бертолле «жавелевой воды» они широко используются для отбеливания тканей и волокон, для обеззараживания воды, помещений, поверхностей и материалов, а также в медицине и ветеринарии. Гипохлориты сыграли колоссальную роль в истории человечества, значительно сократив распространение инфекций и предотвратив эпидемии холеры, брюшного тифа и дизентерии, случавшиеся до использования хлора и его соединений регулярно. Француз А.Ж. Лабаррак впервые получил гипохлорит натрия из газообразного хлора и раствора гидроксида натрия по простой реакции (7), которая широко используется и в настоящее время [30]:



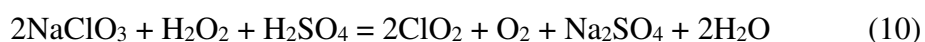
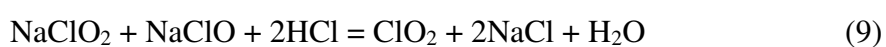
Гипохлорит натрия  $\text{NaClO}$  – наиболее распространённый из гипохлоритов, занимающий до 91% объёма их всемирного производства. Его используют исключительно в растворённом виде, чтобы сократить потери этого реагента на разложение. Оставшиеся 9% производимых гипохлоритов приходятся на хлорную известь, содержащую этот анион в форме  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , важным преимуществом которой является возможность её использования и хранения в сухом виде [31]. Гипохлорит натрия в качестве дезинфектанта удобен тем, что он может быть также легко синтезирован электрохимическим методом непосредственно на месте его употребления из растворов дешёвой и легкодоступной поваренной соли, в том числе – электролизом морской воды. Растворы при электролизе следует охлаждать, чтобы избежать образования хлоратов. Благодаря тому, что в состав гипохлоритов входит кислород, при дезинфекции их растворами поверхностей и загрязнённой питьевой воды образуется намного меньше высокотоксичных хлорорганических соединений (например диоксинов,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ ), чем при обработке её газообразным хлором, но заметно больше, чем при использовании  $\text{ClO}_2$ . Гипохлориты обладают также меньшей токсичностью, чем хлор, и более широким спектром биоцидного воздействия на бактерии, вирусы, на протистов и патогенные грибы. Эти соединения широко используют для получения гидразина благодаря их способности селективно окислять аммиак [32], а также в промышленном органическом синтезе, в частности для синтеза аскорбиновой кислоты [33].

Безмембранным электролизом горячих растворов хлоридов щелочных металлов получают соединения хлора со степенью окисления (+5) – хлораты, соли хлорноватой кислоты  $\text{HClO}_3$ . Хлораты являются сильными окислителями, однако они более устойчивы, чем хлориты и гипохлориты и, в отличие от них, в сухом виде довольно стабильны. Бертолетова соль  $\text{KClO}_3$  к тому же малогигроскопична, поэтому она

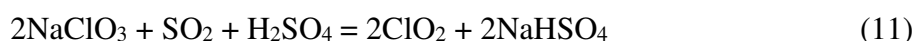
широко применяется в спичечном производстве и в пиротехнических составах. Из такого крупнотоннажного продукта, как хлорат натрия  $\text{NaClO}_3$ , получают целый спектр других соединений хлора, а кроме того, гербициды, дефолианты и кислородгенерирующие составы. Хлорат натрия используется и непосредственно в целлюлозно-бумажном производстве в качестве отбеливателя при получении бумаги высокой белизны [34].

Очень важным соединением хлора является  $\text{ClO}_2$ , в котором его степень окисления составляет (+4). Этот малоустойчивый тяжёлый газ жёлтого цвета является одним из лучших дезинфектантов и отбеливающих средств. Он хорошо растворим в воде (в 10 раз лучше хлора) и в тетрахлориде углерода, что может быть использовано для его хранения. Благодаря высокой степени окисления хлора в  $\text{ClO}_2$  этот реагент действует намного эффективнее его молекулярной формы  $\text{Cl}_2$ . При использовании  $\text{ClO}_2$  практически не происходит образования экологически опасных диоксинов и прочих хлорированных органических соединений, поскольку в процессе окисления этот реагент присоединяет к окисляемым молекулам не хлор, а кислород [35]. Несмотря на сложность и многостадийность синтеза  $\text{ClO}_2$ , он находит всё более широкое применение. Без него невозможно современное производство отбеленной мелованной бумаги для офиса, с помощью  $\text{ClO}_2$  производят санитарную обработку общественного транспорта, аэрозолями этого вещества в России проводят дезинфекцию медицинских учреждений [36]. Однако диоксид хлора неустоек и поэтому, как правило, синтезируется на месте, непосредственно перед его использованием [37]. Чаще всего  $\text{ClO}_2$  используют в виде водных растворов с концентрацией от 0,5 до 10 г/л или в газовых смесях с азотом или воздухом, не достигая порога их взрывоопасности (около 10% об.) [34].

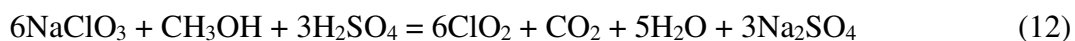
Согласно [38], для получения  $\text{ClO}_2$  используют реакции (8-10), а также электролиз растворов хлорита  $\text{NaClO}_2$  [39]:



Более 95% диоксида хлора, производимого сегодня в мире, используют для отбеливания целлюлозы, получая его прямым восстановлением хлората натрия [34]. В целлюлозно-бумажном производстве для получения  $\text{ClO}_2$  из хлората натрия обычно его восстанавливают в кислой среде диоксидом серы по реакции (11)



Очень выгодно и экологично в качестве восстановителя для хлората натрия использовать метанол по реакции (12):

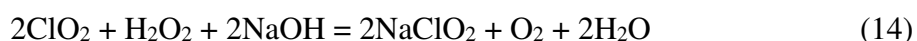


Реакции с участием серной кислоты для синтеза  $\text{ClO}_2$  удобны тем, что исключают попутное выделение хлора в форме  $\text{Cl}_2$ , зато имеют в качестве побочного продукта сульфат натрия, который также востребован в целлюлозно-бумажном производстве [40].

Диоксид хлора может быть получен простым подкислением растворов хлорита натрия растворами соляной или лимонной кислоты по реакции (13), хотя при этом выход продукта на 20 % меньше, чем при использовании для этой цели растворов хлора (8) и гипохлоритов (9) и чем при электролизе  $\text{NaClO}_2$ :



Сфера применения хлорита натрия  $\text{NaClO}_2$ , натриевой соли хлористой кислоты, в которой хлор имеет степень окисления (+3), определяется реакциями (8), (9) и (13), где хлорит выступает в качестве прекурсора для  $\text{ClO}_2$  [41]. По стойкости это соединение занимает промежуточное место в ряду с гипохлоритом и хлоратом. Хлорит натрия способен длительное время храниться без разложения в виде растворов с концентрацией около 25%, но разлагается при их подкислении, а также способен взрываться в сухом состоянии, из-за чего нельзя допускать высыхания капель его раствора, особенно при их попадании на загрязнённые поверхности. Для получения концентрированных растворов хлорита натрия может быть использована реакция (14), в которой принимают участие диоксид хлора, синтезируемый из хлората по одной из реакций, приведённых выше, и пероксид водорода в щелочной среде:



Смесь раствора хлорита натрия с лимонной кислотой обладает краткосрочным, но очень сильным дезинфицирующим и дезодорирующим действием, не оставляя после этого никаких токсичных веществ, поэтому широко используется в пищевой промышленности для ополаскивания различных пищевых продуктов (мяса, рыбы, фруктов и др.).

Наивысшая степень окисления хлора (+7) проявляется в хлорной кислоте  $\text{HClO}_4$  и её солях перхлоратах, которые, как правило, производят из тех же хлоратов их дальнейшим электролитическим окислением или по реакции диспропорционирования [34]. Перхлораты намного более стойки, чем хлораты, хлориты и гипохлориты. Они находят применение в качестве компонентов ракетного топлива, пиротехнических составов и гербицидов. Перхлорат магния  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  является очень эффективным осушителем и носит название «ангидрон» [42]. Благодаря тому, что перхлораты не склонны к ассоциации с ионами, они являются незаменимыми в качестве инертной среды при изучении комплексообразования в водных растворах [23].

В отличие от других соединений хлора с положительной степенью окисления, перхлораты могут образовываться и накапливаться в естественной среде. Они были

найжены не только на Земле, но даже на другой планете. Перхлораты образуются при разрядах молнии в среде, содержащей хлориды [43], они были обнаружены в дожде и снеге штатов Флорида и Техас (США), но, пожалуй, наибольшим природным резервуаром перхлоратов являются залежи селитры в пустыне Атакама на севере Чили [44]. По некоторым оценкам, за период с 1909 по 1997 год из Чили в США вместе с природными азотными удобрениями было вывезено более 80 тысяч тонн перхлората натрия. Общее количество перхлоратов естественного происхождения на Земле оценивается величинами порядка 1-3 миллионов тонн. Повреждение посевов зерновых, удобренных чилийской селитрой в Бельгии, в 1886 году было объяснено присутствием в ней следовых концентраций высокотоксичных для растений перхлоратов.

В последние годы появились сообщения о том, что перхлораты в концентрациях 0,5-1% повсеместно присутствуют в марсианском реголите [45-47]. Перхлораты на поверхности Марса, скорее всего, синтезируются под воздействием солнечного излучения из хлоридов, при этом в качестве катализаторов могут выступать диоксид титана и некоторые силикаты [48, 49]. В перспективе для возможной колонизации Марса наличие перхлоратов, с одной стороны, является положительным фактором, так как может быть использовано для получения кислорода, с другой стороны, представляет собой опасность для будущих колонизаторов в связи с токсичностью перхлоратов для человека.

Низкие температуры замерзания концентрированных водных растворов, обнаруженных на Марсе перхлоратов натрия, кальция и магния (от  $-70$  °C), и не так давно выявленная способность некоторых земных микроорганизмов в них выживать позволили авторам [46] выдвинуть гипотезу о том, что эти соединения хлора вполне могли бы играть на Марсе ключевую роль в сохранении некоторых гипотетических форм жизни.

Наличие хлора в космосе проявляется также в том, что он часто обнаруживается в каменных метеоритах, обычно в виде включений хлорида железа (II) [5].

При производстве и, в особенности, при утилизации хлорорганических соединений и хлорсодержащих полимеров следует принимать во внимание серьёзную экологическую проблему, возникающую за счёт образования высокотоксичных полихлорированных дибензодиоксинов и дибензодифуранов (сокращённо – «диоксины»). Так называемая «диоксиновая проблема» обусловлена высокой устойчивостью этих соединений и склонностью к их побочному синтезу в различных технологических процессах с участием хлора. В связи с этим все стадии создаваемых и действующих хлорорганических производств должны быть исследованы на предмет образования и объёмов выбросов в окружающую среду хлорированных диоксинов с учётом допустимой экологической нагрузки и скорости их разложения в природе. Особое внимание следует уделять мусоросжигательным заводам, на которые могут попадать отходы, содержащие ПВХ и другие хлорсодержащие полимеры. При их переработке необходимо обеспечивать высокую температуру сжигания и быстрое охлаждение продуктов сгорания, чтобы диоксины не успевали образоваться в дымовых

газах [50]. В качестве одного из успехов человечества в борьбе с диоксиновой проблемой является переход мировой целлюлозно-бумажной промышленности на отбеливание целлюлозы диоксидом хлора, что позволило существенно сократить вредные выбросы соединений, содержащих хлор.

## 5. Хлор в химической технологии

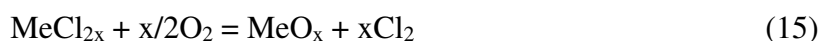
Молекулярный хлор с нулевой степенью окисления  $\text{Cl}_2$  в химической технологии играет важнейшую роль с широким спектром практических приложений. Производство газообразного хлора в настоящее время является одним из самых масштабно реализуемых химических процессов, сопоставимым по своим объёмам с синтезом аммиака и переработкой нефти и газа. Основной технологией получения хлора является электролиз растворов хлорида натрия. Попутно с хлором в этом процессе производятся также водород и едкий натр – крупнотоннажные продукты, востребованные химической технологией. По объёму промышленного применения хлор намного превосходит все остальные галогены. Наиболее мощной сферой потребления хлора является получение хлорорганических соединений и полимеров, на которые расходуется от 60 до 75% всего производимого хлора в мире. По мировому масштабу применения поливинилхлорид (ПВХ) занимает 3-е место среди всех полимеров после полиэтилена и полипропилена. Это связано с относительной дешевизной ПВХ, ведь более половины массы этого полимера (до 56,8%) приходится на дешёвый и доступный хлор. На получение неорганических соединений, включая хлориды металлов, используемые в металлургии, тратится от 10 до 20% мирового производства хлора. Кроме того, очень важную часть в структуре потребления хлора составляют целлюлозно-бумажные и текстильные производства (5-15%), где с его помощью отбеливают волокна и ткани; а также санитарные нужды, в первую очередь, дезинфекция и хлорирование воды (2-6%). Согласно [51], именно обеззараживание воды хлором предохраняет население от эпидемий, причём этот метод дезинфекции, в отличие от альтернативного озонирования, обладает пролонгированным действием, что защищает водоснабжение от повторного инфицирования по пути от водоканала до потребителя.

Электролизом расплавов хлоридов в настоящее время получают щелочные, щелочноземельные металлы и магний (рис. 1). Важную роль в технологии благородных металлов играет так называемая «царская водка» – смесь концентрированных азотной и соляной кислот в объёмном соотношении 1:3, которую используют для растворения природного и техногенного сырья, а также для разделения этих металлов по группам. При этом в царской водке из благородных металлов хорошо растворимы только золото, платина и палладий; родий растворим в ней только в виде порошка, рутений, осмий и иридий практически не растворимы, а растворению серебра препятствует образование нерастворимого хлорида.

Важнейшую роль играют хлорные методы металлургии в технологии титана, циркония и гафния (рис. 1), где они незаменимы, и, кроме того, при получении редкоземельных элементов, тантала и ниобия [24, 52, 53]. Под термином «хлорные методы» здесь подразумеваются металлургические процессы, в которых в качестве вскрывающего агента используют хлор в форме  $\text{Cl}_2$ , как правило, в присутствии углерода [11, 24, 52, 53] или серы [54-57] для связывания кислорода.

Впервые хлорные методы в металлургии в промышленном масштабе применили для извлечения золота и серебра [11]. Большинство хлоридов металлов хорошо растворимо в воде (за исключением  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AuCl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{TlCl}$ ), что позволяет при получении и очистке хлоридов металлов сочетать хлорные методы с методами гидрометаллургии.

Для замыкания по хлору металлургических процессов, включающих стадию хлорирования, можно регенерировать хлор как с помощью электролиза хлоридных растворов и расплавов, так и за счёт высокотемпературного окисления хлоридов металлов кислородом по реакции вида (15):

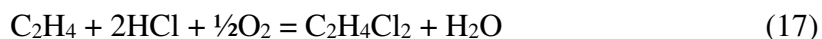


Из хлорида водорода, который, в частности, является крупнотоннажным отходом органического синтеза, можно регенерировать хлор по процессу, разработанному англичанином Генри Диконом (Henry Deacon) в 1867 году. По процессу Дикона хлорид водорода окисляют кислородом при нагревании по обратимой реакции (16), используя в качестве катализатора  $\text{CuCl}_2$ :



Реакция (16) широко применялась в промышленности для регенерации хлора из хлороводорода, получаемого при хлорировании органических соединений [20]. Выход хлора при 400 °С по реакции (16) достигает 80% [20], однако хлор при этом разбавляется компонентами воздуха. Реакция (16) идёт с уменьшением энтропии системы, за счёт этого с увеличением температуры изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G_r$  становится положительным, и процесс протекает в обратную сторону. Таким образом, при невысоких температурах более сильным окислителем оказывается кислород, а при высоких температурах – хлор [21]. Скорости прямой и обратной реакций выравниваются при температуре 1675 К (1402 °С). Для получения хлороводорода из хлора эффективнее всего приводить его в контакт с парами воды в факеле горящего газа при повышенной температуре, когда реакция (16) протекает в противоположном направлении.

Хлороводород можно эффективно использовать, связывая его в газовой фазе этиленом в присутствии кислорода и катализатора Дикона ( $\text{CuCl}_2$ ), получая по реакции (17) в качестве ценного продукта дихлорэтан (полупродукт для получения винилхлорида и ПВХ):



При последующем получении винилхлорида из дихлорэтана половина хлорида водорода, связанного по реакции (17), выделяется обратно и может быть направлена на реакцию (17) повторно. Таким образом, при производстве ПВХ в пересчёте на конечный продукт одной молекулой этилена связывается одна молекула хлороводорода [58, 59].

## 6. Хлорные методы в химико-металлургических процессах

Методы металлургии, использующие хлор в его молекулярной форме  $\text{Cl}_2$ , рассмотрены в работах [1, 11, 24, 52-57, 60]. Первый патент по применению хлорных методов в металлургии получил инженер Джеймс Свинбурн в 1897 г. [1], который предложил замкнутый по хлору процесс переработки сульфида цинка  $\text{ZnS}$  хлорированием его в расплаве хлорида цинка  $\text{ZnCl}_2$  при температурах 600-700 °С с получением  $\text{ZnCl}_2$  и серы. Согласно этому патенту, полученный расплав  $\text{ZnCl}_2$  подвергали электролизу с получением в качестве продукта металлического цинка и  $\text{Cl}_2$ , который снова возвращали на хлорирование  $\text{ZnS}$ .

Основатель хлорной металлургии Д. Свинбурн является не только автором самой идеи использования хлора для переработки руд металлов, но и разработчиком первого в мире хлоратора, названного им «трансформером» (рис. 4, 5). Хлоратор Свинбурна предполагал слив получаемого расплава хлорида цинка в изложницу с носиком, в которой затем проводили электролиз цинка. Принципиально процессы хлорирования и электролиза допускалось проводить в одном аппарате.

Используя хлорные методы, Д. Свинбурн сумел при переработке руд сложного состава отдельно выделить серебро, золото и свинец; разделить совместно присутствующие в руде сурьму и золото, а также получить металлическую медь из руд, содержащих фосфор, мышьяк, сурьму и железо, которые при традиционных методах металлургии очень усложняли переработку [1]. Как было установлено позже, сера, присутствуя в реакционной смеси, очень благоприятно влияет и на термодинамику, и на кинетику хлорирования руд металлов.



Рис. 4. Первый аппарат для хлорирования металлической руды «трансформер»



Рис. 5. Основатель хлорных методов в металлургии – Джеймс Свинбурн (James Swinburne)

Однако настоящую революцию хлорные методы произвели в технологии титана и циркония в 30-е годы прошлого века. Дело в том, что даже незначительные загрязнения этих металлов кислородом и азотом резко ухудшают их механические свойства: металлы становятся хрупкими, теряют пластичность, прочность и возможность изготовления из них каких-либо изделий с приемлемыми эксплуатационными свойствами. Все попытки получить эти металлы в чистом виде из оксидов не увенчались успехом. Вскоре многим исследователям стало ясно, что только использование в качестве исходного сырья высокочистых галогенидов металлов даёт шанс получить в качестве продукта особо чистые титан и цирконий.

Одним из первых металлических титан высокой чистоты получил в 1910 году американский металлург Мэтью Хантер (рис. 6), который восстанавливал его натрием из тетрахлорида в герметичном стальном сосуде по реакции (18).



Метод Хантера достаточно дорог, сложен и опасен, но он и сейчас находит применение, так как позволяет получать титан особой чистоты. Тем не менее, широкомасштабное промышленное производство титана ведёт свой отсчёт с запатентованного в 1940 году изобретения люксембургского химика Уильяма Кролля (рис. 7) [61]. В основе его метода лежит восстановление титана из тетрахлорида  $\text{TiCl}_4$  по реакции (19) с помощью магния.



На сегодняшний день метод Кролля является наиболее экономически оправданным способом получения высококачественного металлического титана,

востребованного в технологии конструкционных материалов. На выходе по реакции (19) после вакуумной отгонки избытка магния и его хлорида получается так называемая «титановая губка», склонная к возгоранию на воздухе пористая масса, состоящая из высокочистого титана, которая поступает на дальнейшую переработку.

Помимо титана по методу Кролля, производят металлический цирконий и гафний [62], восстанавливая их магнием из тетрахлоридов по реакциям (20) и (21)



Рис. 6. Мэтью Хантер (Matthew Albert Hunter) – автор натрийтермического метода получения металлического титана из его тетрахлорида

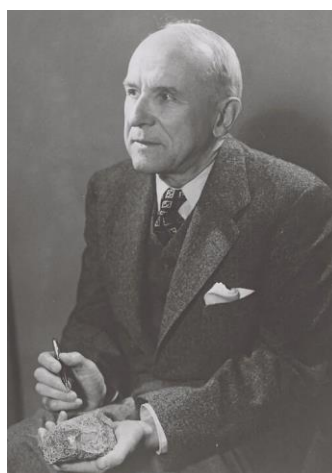


Рис. 7. Уильям Кролля (William Justin Kroll) – изобретатель магнийтермического метода получения металлических титана и циркония из их тетрахлоридов

Выбор тетрахлорида в качестве исходного сырья для получения металлического титана оказался очень удачным ещё и потому, что  $\text{TiCl}_4$  позволяет проводить его очистку от примесей методом ректификации. Использование  $\text{TiCl}_4$  в технологии производства титана позволяет получать наиболее чистый металл, пригодный для применения в современной технике [63]. Это подтверждается сравнением свойств хлорида титана со свойствами аналогов, приведённых в табл. 3, из которой видно, что тетрахлорид титана  $\text{TiCl}_4$  наиболее летуч и, в отличие от прочих галогенидов, при комнатной температуре находится в жидком состоянии.

Таблица 3

Свойства галогенидов титана [3, 7]

Соединение	$\gamma\text{-TiO}_2$	$\text{TiF}_4$	$\text{TiCl}_4$	$\text{TiBr}_4$	$\text{TiI}_4$
Молярная масса, г/моль	79,88	123,87	189,69	367,50	555,50
$t_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$	1870	426 давл.	-24,1	38,25	155
$t_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	$\approx 3000$	285,5 возг.	136,3	231	379,5
$\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-944	-1649	-805	-619	-386

Высокой летучестью отличаются также ковалентные хлориды германия, олова, ванадия, ниобия, тантала, циркония, гафния, молибдена, вольфрама и рения; оксохлориды молибдена, вольфрама, рения, хрома и ванадия. Образно говоря, хлор даёт крылья тем металлам, хлориды и оксохлориды которых обладают низкими температурами кипения и, соответственно, высокой летучестью. Особенно это относится к хлоридам тех тугоплавких металлов, летучесть и низкая коррозионная активность которых позволяет эффективно разделять и глубоко очищать их методом ректификации при достаточно низких температурах [64].

Основоположниками хлорной металлургии в нашей стране являются Н.П. Сажин, Д.М. Чижиков, А.Н. Зеликман, С.А. Щукарёв, выдающийся инженер С.П. Соляков, а также И.С. Морозов и академик Г.Г. Уразов [1]. Со временем советские металлурги в области хлорных методов по своему уровню и достижениям стали ведущими в мире. Ключевым металлургическим предприятием нашей страны, реализующим хлорные методы, является Соликамский магниевый завод (АО «СМЗ»), которому скоро исполнится 90 лет [1]. Основы хлорной металлургии изложены в монографиях [11, 24]. Химия и технология производства хлоридов металлов изложена в книге [52]. Анализ проблем применения процессов хлорной металлургии проведён в монографии [53].

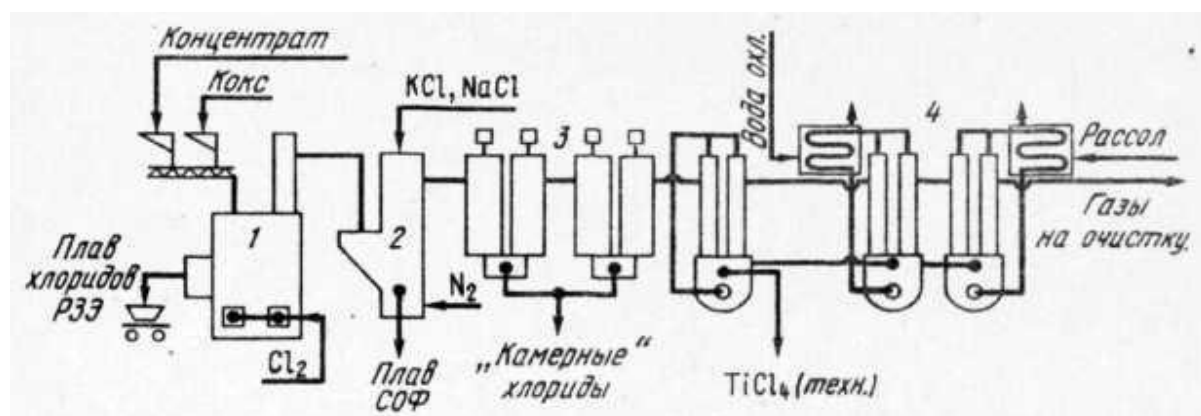
Задачами хлорной металлургии являются: получение хлоридов металлов из их природных руд (оксидов, сульфидов), разделение и очистка хлоридов металлов вплоть до получения высокочистых хлоридов и получение из них индивидуальных металлов или их соединений (оксидов, нитридов, карбидов, боридов, силицидов и др.). В настоящее время растворы в воде хлоридов металлов из 1, 2, 3 и 8 групп Периодической системы Д.И. Менделеева достаточно просто получают взаимодействием соляной кислоты с оксидами, гидроксидами и другими соединениями этих элементов. Для получения безводных хлоридов металлов и неметаллов 4, 5, 6, 7 групп, разлагающихся при контакте с водой, традиционно используют метод хлорирования их оксидов в присутствии восстановителя, в качестве которого выступает углерод в виде кокса, пека, графита или сажи. Помимо восстановления, углерод при хлорировании оксидов редких металлов выполняет роль акцептора кислорода, содержание которого в исходном хлоридном сырье для получения металлов по методу Кролля должно быть минимальным. В связи с этим такой процесс более корректно называть карбохлорированием [55, 56]. На примере титана карбохлорирование может быть представлено реакциями (22) и (23).



Метод карбохлорирования внедрён в XX веке в промышленности редких металлов, в первую очередь титана, при их выделении и очистке через хлориды, которые получают из оксидных руд их хлорированием в смеси с коксом в брикетах в кипящем слое или в расплаве хлоридов. Расплавно-солевые хлораторы в технологии

титана в настоящее время получили наибольшее распространение как наиболее производительные [1, 52]. В нашей стране хлораторы такого типа используются на крупнейшем в России предприятии-производителе титана ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» (г. Березники) и в ОАО «СМЗ» (г. Соликамск).

На ОАО «Соликамский магниевый завод», входящем в структуру Госкорпорации «Росатом», методом хлорирования в расплаве традиционно, начиная с декабря 1971 г., перерабатывают лопаритовый концентрат. На рис. 8 приведён один из вариантов аппаратной схемы этого процесса, включающей расплавно-солевой хлоратор, солевой скруббер и комбинированную систему конденсации. Продуктами переработки являются хлориды ниобия, тантала, титана и редкоземельных металлов, из которых получают товарную продукцию [53]. Летучие хлориды  $TiCl_4$ ,  $NbCl_5$  и  $TaCl_5$  после отгонки из хлоратора разделяют и очищают от сопутствующих примесей методами ректификации. Нелетучие хлориды редкоземельных металлов накапливаются в солевом расплаве, который перерабатывают методами гидрометаллургии.



1 – расплавно-солевой хлоратор;

2 – солевой оросительный скруббер (фильтр СОФ);

3 – камерные конденсаторы ниобий-содержащих хлоридов;

4 – оросительные конденсаторы тетраоксида титана.

Рис. 8. Аппаратурная схема хлорирования лопаритового концентрата [53]

Всё большее значение хлорные методы приобретают в металлургии циркония и гафния [2]. Для получения ядерно-чистого циркония, востребованного атомной энергетикой, его необходимо очистить от гафния, являющегося нейтронным ядом, до концентраций 0,01 масс.% и менее. Тетрахлориды циркония и гафния намного сложнее разделять ректификационными методами, чем хлориды ниобия, тантала и титана, поскольку для перевода их в жидкое состояние требуется высокое давление (от 25 атм и выше). Однако эти соединения хорошо растворимы в расплаве сложной соли  $KAlCl_4$ , что успешно используется для их ректификационного разделения при атмосферном давлении. Полученный таким способом хлорид циркония ядерной чистоты переводят в циркониевую губку, восстанавливая металл магнием по методу Кролля. Начиная с 2021 года циркониевая губка производится и в нашей стране по хлорной технологии на АО ЧМЗ, при этом цирконий очищается от гафния методом экстрактивной ректификации в

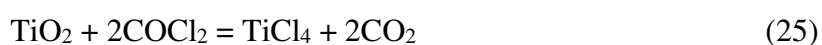
расплаве  $KAlCl_4$ . Чистота такой продукции по гафнию намного превышает возможности классического способа очистки перекристаллизацией гексафтороцирконата калия из водных растворов.

Методом хлорирования могут быть получены не только металлы, но и их оксиды. Например, сжиганием очищенного ректификацией  $TiCl_4$  при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  получают пигментный диоксид титана [11].

### 7. Перспективы развития хлорной металлургии

В настоящее время хлорная металлургия сохраняет основные стадии и использует многие технологические приёмы, разработанные ещё её основателями. Однако можно обозначить ряд перспективных направлений её развития как в плане существенного изменения технологических процессов хлорирования и восстановления, так и в отношении переработки новых видов сырья редких и цветных металлов. По мнению авторов, широкое внедрение хлорной металлургии при переработке как природного, так и техногенного полиметаллического сырья с частично или полностью замкнутым циклом по хлору может стать основой для создания малоотходных, компактных и универсальных производств целого ряда индивидуальных химических элементов и их соединений. Одним из наиболее перспективных вариантов такого развития, на наш взгляд, является тиохлорирование.

**Тиохлорирование.** Поскольку углерод непосредственно с хлором не взаимодействует, то реакция карбохлорирования оксидного сырья в расплавно-солевом хлораторе протекает на границах сложно структурированной гетерогенной системы «твёрдый углерод – твёрдый оксид – жидкий расплав – газообразный хлор», что создаёт значительное диффузионное торможение процесса [24, 52]. Для ускорения карбохлорирования температуру процесса повышают (обычно до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  и выше), а все твёрдые реагенты перед подачей в хлоратор тонко измельчают и перемешивают, развивая тем самым реакционную поверхность контакта. Однако процесс хлорирования можно сделать более эффективным, если восстановитель-акцептор кислорода перевести в газовую фазу. Известно, что, используя для хлорирования оксидов металлов вместо твёрдых углеродсодержащих восстановителей летучего тетрахлорида углерода или газообразного фосгена по реакциям (24) и (25), можно существенно понизить температуру хлорирования оксидов металлов, не снижая эффективности этого процесса.



Названные выше реагенты при хлорировании по реакциям (24) и (25) одновременно выполняют функцию и хлорирующего, и восстанавливающего агента. Широкому применению этих методов хлорирования препятствуют высокая стоимость

тетрахлорида углерода и чрезвычайно высокая токсичность фосгена. Однако помимо углерода связывать кислород может также и сера, которая представляет собой очень доступный и дешёвый реагент. В отличие от углерода, сера непосредственно реагирует с хлором по реакциям (26) и (27), образуя летучие хлориды, являющиеся очень эффективными хлорирующими агентами.



Хлориды серы легко образуются при взаимодействии хлора с серой при температурах всего 40-50 °С и имеют очень высокую реакционную способность [45]. Способность серы выступать в качестве восстановителя при хлорировании оксидного редкометалльного сырья объясняется химической прочностью диоксида серы, который, подобно углероду, связывает кислород, способствуя тем самым удалению кислорода из реакционной зоны и образованию хлоридов металлов. Например, в присутствии серы хлорирование оксидов титана будет протекать по следующей реакции (28):



Сера при хлорировании по уравнению (28) в зависимости от температуры процесса может находиться либо в виде паров, либо в форме своих летучих хлоридов, из которых  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  наиболее термически устойчив (табл. 4). Исходя из стехиометрии химических соединений, получаемых по реакции (28), для её протекания требуется газообразная смесь хлора с хлоридами серы, в которой мольное отношение хлора к сере составляет величину 4:1. Такую смесь можно приготовить, барботируя газообразный хлор через жидкий  $\text{SCl}_2$  при температуре 38÷42°, когда равновесное атомное отношение хлора к сере в парах близко к требуемой величине. По аналогии с карбохлорированием процессы хлорирования с использованием серы, её хлоридов и оксихлорида  $\text{SOCl}_2$  как восстановителя могут быть названы тиохлорированием [55, 56]. Тиохлорирование много лет успешно применяется в аналитической и препаративной химии для вскрытия образцов оксидных минералов и получения хлоридов и оксихлоридов целого ряда химических элементов. Так, хлорированием в присутствии серы были получены безводные хлориды висмута, сурьмы, мышьяка, алюминия, хрома, кобальта, цинка, ванадия, тория и редкоземельных элементов; хлориды и оксихлориды ниобия, тантала, молибдена и вольфрама [49]. Этим же методом были успешно вскрыты такие минералы, как лопарит, пирохлор, циркон, рутил, ильменит, данбурит, вольфрамат и молибдат кальция. Тиохлорирование было успешно использовано для рафинирования золота, алюминия, свинца, при получении хлорного железа, хлорида алюминия из каолина и вторичного олова из его отходов [24]. В патенте [57] тиохлорирование предложено использовать для переработки минералов титана и циркония. Термодинамический анализ процессов хлорирования различных видов

редкометалльного сырья в присутствии серы и углерода подтверждает, что реакции (22), (23) и (28) могут протекать в очень широком диапазоне температур [47, 48]. Так, для карбохлорирования рутила при 1073 К по реакции (22) энергия Гиббса  $\Delta G^\circ = -136,9$  кДж/(моль  $\text{Cl}_2$ ), а при тиохлорировании по реакции (28) получаем  $\Delta G^\circ = -80,73$  кДж/(моль  $\text{Cl}_2$ ) [55]. О том, что реакции хлорирования соединений титана в присутствии хлоридов серы протекают при более низкой температуре и требуют меньших энергозатрат по сравнению с хлорированием в присутствии нефтяного кокса, упоминается также в [65]. Разделение продуктов тиохлорирования полиметаллического сырья на фракции легко проводить с помощью метода ректификации, ориентируясь на температуры их кипения (табл. 4).

Таблица 4

Свойства хлоридов и оксихлоридов некоторых химических элементов, образующихся при хлорировании минерального сырья, и серы в порядке возрастания температур их кипения [17]

№	Вещество	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
1	$\text{COCl}_2$	-119	7,56
2	$\text{BCl}_3$	-107	12,6
3	$\text{SiCl}_4$	-68,8	57,5
4	<b><math>\text{SCl}_2</math></b>	-78	59,6
5	$\text{PCl}_3$	-90,3	75,3
6	$\text{SOCl}_2$	-99,5	75,6
7	$\text{CCl}_4$	-23	76,8
8	$\text{GeCl}_4$	-49,5	83,1
9	$\text{SnCl}_4$	-33	114,1
10	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	-96	116
11	$\text{VOCl}_3$	-79	126,7
12	$\text{Se}_2\text{Cl}_2$	-85	127
13	$\text{ReO}_3\text{Cl}$	4,5	131
14	$\text{AsCl}_3$	-16,2	131
15	$\text{TiCl}_4$	-24,1	136
16	<b><math>\text{S}_2\text{Cl}_2</math></b>	-80	137
17	$\text{VCl}_4$	-20,5	152
18	$\text{AlCl}_3$	-	180 (возгоняется)
19	$\text{SbCl}_4$	-	196 (возгоняется)
20	$\text{GaCl}_3$	77,8	200,5
21	$\text{SbCl}_3$	73,4	223
22	$\text{WOCl}_4$	204	224
23	$\text{ReOCl}_4$	29,3	228
24	$\text{TaCl}_5$	216,5	236
25	$\text{NbCl}_5$	204,7	247,5
26	$\text{MoOCl}_4$	105	253
27	$\text{MoCl}_5$	194	269
28	$\text{WCl}_5$	244	286
29	$\text{HgCl}_2$	280	302
30	$\text{HfCl}_4$	-	315 (возгоняется)
31	$\text{ZrCl}_4$	-	334 (возгоняется)
32	$\text{FeCl}_3$	309	320
33	$\text{ReCl}_5$	278	330
34	$\text{WCl}_6$	281,5	348
35	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$	175	357

36	TeCl <sub>4</sub>	224	382
37	BiCl <sub>3</sub>	234	439
38	<b>Сера</b>	113	445
39	WOCl <sub>2</sub>	–	500 (возгоняется)
40	InCl <sub>3</sub>	–	546 (возгоняется)
41	BeCl <sub>2</sub>	416	550
42	SnCl <sub>2</sub>	246	652
43	ZnCl <sub>2</sub>	283	732
44	UCl <sub>4</sub>	590	792
45	ThCl <sub>4</sub>	770	921
46	PbCl <sub>2</sub>	501	953
47	CdCl <sub>2</sub>	568,5	964
48	NiCl <sub>2</sub>	–	970 (возгоняется)
49	CuCl <sub>2</sub>	507	993 (с разложением)
50	FeCl <sub>2</sub>	677	1026
51	CoCl <sub>2</sub>	740	1049
52	MnCl <sub>2</sub>	650	1238
53	MgCl <sub>2</sub>	714	1367
54	NaCl	801	1413
55	KCl	776	1430
56	CuCl	430	1490
57	AgCl	455	1550
58	LnCl <sub>3</sub> (хлориды РЗМ, кроме Eu, Sm, Yb)	582-925	1420-1710
59	UCl <sub>3</sub>	835	1780
60	SmCl <sub>2</sub>	858	1950
61	CaCl <sub>2</sub>	775	1957
62	YbCl <sub>2</sub>	702	2033
63	EuCl <sub>2</sub>	854	2060
64	RaCl <sub>2</sub>	900	>2100

По нашему мнению, тиохлорирование может быть успешно использовано в производстве редких металлов, так как в ряде случаев оно позволяет существенно повысить эффективность хлорирования и снизить температуру этого процесса. Это даёт возможность сократить коррозионную нагрузку на стенки хлоратора, увеличить его ресурс и сократить эксплуатационные затраты. Экономический эффект тиохлорирования обусловлен также тем, что для его осуществления не требуются дорогостоящие углеродсодержащие восстановители. Особенно это актуально для России, в которой наблюдается избыток производства серы, в связи с чем её цена на порядок ниже цен на углеродистое сырьё [56]. Кроме того, представляет интерес малоотходная переработка методом тиохлорирования рудного сырья редких металлов, загрязнённого радиоактивными торием, ураном и продуктами их радиоактивного распада, которые экономически нецелесообразно перерабатывать в современных расплавно-солевых хлораторах [57]. Принципиально переработка природного и техногенного оксидного сырья редких металлов методом тиохлорирования может быть организована так, как изображено на рис. 9. Конечным продуктом переработки редкометалльного сырья этим методом могут быть не только металлы, но и их соединения. Например, авторам [66] удалось показать, что при селективном

хлорировании в расплаве серы ильменита ( $\text{FeTiO}_3$ ), которое происходит уже при 250-350 °С, в качестве основного товарного продукта может быть получен пигментный диоксид титана, а в качестве дополнительного – хлорид железа, из которого хлор можно извлечь для повторного использования с попутным получением пигментного оксида железа.

Тиохлорирование может оказаться эффективным методом переработки бедных оловянных и оловянно-вольфрамовых концентратов, бедных никелевых и хромовых руд [24], а также перспективным способом извлечения ценных компонентов из техногенного сырья различного состава.

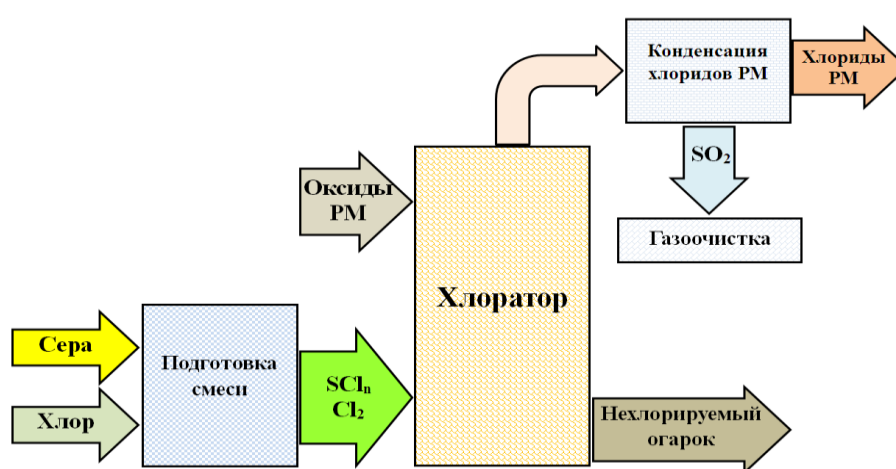


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема тиохлорирования оксидов редких металлов [55, 56]

**Хлорирование сульфидов.** Ещё одним перспективным применением хлорных методов в металлургии представляется переработка сульфидного сырья. По мере истощения в земной коре месторождений оксидных руд выветривания переработка сульфидных руд металлов приобретает всё большую актуальность. В настоящее время все сульфидные минералы при переработке подвергаются обжигу, при котором сера в виде своего диоксида выбрасывается в атмосферу. Это создаёт колоссальную нагрузку на окружающую среду, наносит ущерб здоровью персонала металлургических предприятий и жителей близлежащих городов. Вместе с тем процесс хлорирования сульфидов может быть организован так, чтобы сера выделялась в качестве одного из продуктов в неокисленном виде, а хлор использовался многократно. Такой подход к переработке сульфидных руд был ещё в 1897 году предложен основателем хлорной металлургии Дж. Свинбурном [1], однако он не выдержал конкуренции с более дешёвыми пирометаллургическими методами, поскольку в то время экологическим аспектам металлургических производств ещё не уделяли должного внимания и не оценивали долговременные риски. В настоящее время ситуация кардинально изменилась, и вопросы экологии при создании новых производств ставятся, как

правило, во главу угла. Поэтому хлорная переработка сульфидных руд как альтернатива процессам их обжига заслуживает особого внимания.

Сульфидные минералы очень распространены и разнообразны. В природе в виде минералов были обнаружены сульфиды таких элементов, как Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Mo, Hg, Bi, Sb, As, Co, Se, Te, Sn, V, Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Cd, Ge, In и Ga. Если такие экзотические минералы, как галлит ( $\text{CuGaS}_2$ ), кадмоиндит ( $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ) или аргиродит ( $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ), в природе очень редки, то запасы пирита, халькопирита, сфалерита и многих других минералов представлены многочисленными месторождениями (табл. 5). Для некоторых химических элементов сульфидные руды являются безальтернативным сырьевым источником.

Таблица 5

Некоторые сульфидные минералы [67, 68]

№	Химическая формула	Название минерала	Ценные элементы
1	$\text{FeS}_2$	Пирит	S, Fe (Co, Ni, As, Cu, Au, Se)*
2	$\text{ZnS}$	Сфалерит	Zn (Sn, Cu, Pb, In, Cd, Ga, Ge)
3	$\text{CuFeS}_2$	Халькопирит	Cu (As, Se, Te, In, Sn, Ag, Au)
4	$\text{Cu}_2\text{S}$	Халькозин	Cu (Pb, Zn, Ag, Co, Ge)
5	$\text{CuS}$	Ковеллин	Cu (Pb, Zn, Ag, Co, Ge)
6	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	Борнит	Cu (Pb, Zn, Ag, Co, Ge)
7	$\text{Cu}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Тетраэдрит	Cu, Sb (As, Ag, Bi)
8	$\text{Cu}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$	Теннантит	Cu, As (Sb, Ag, Bi)
9	$\text{Fe}_4\text{Ni}_4(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_{0-1}\text{S}_8$	Петландит	Ni, Co (Cu, Pt, Se, Te, Au, Ag)
10	$\text{NiS}$	Миллерит	Ni (Co, Cu, Pt, Se, Te, Au, Ag)
11	$\text{PbS}$	Галенит	Pb (Ag, Cd, Se, Te, In, Ge)
12	$\text{MoS}_2$	Молибденит	Mo (Re, Se, Te)
13	$\text{CoAsS}$	Кобальтин	Co, As (Ni)
14	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	Буланжерит	Pb, Sb (Cu, In)
15	$\text{FeAsS}$	Арсенопирит	As (Co, Ni)
16	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	Антимонит	Sb (As, Bi, Pb, Cu, Au, Ag)
17	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	Висмутин	Bi (Pb, Cu, Sb, Se)
18	$\text{HgS}$	Киноварь	Hg
19	$\text{VS}_2$	Патронит	V

\* В настоящее время большей частью уходит в отвалы без переработки

Комплексной переработке полиметаллических сульфидных руд методом хлорирования посвящены отдельные главы монографии [24]. При обработке сульфидов металлов хлором продуктами реакции являются их хлориды и сера, а при избытке хлора образуются также хлориды серы:



Реакции взаимодействия сульфидов с хлороводородом, как правило, менее энергетически выгодны, к тому же они сопровождаются образованием нежелательного побочного продукта, коррозионно опасного и токсичного сероводорода по реакции (31):



В присутствии кислорода и хлорируемых оксидов в смеси с сульфидами при их хлорировании возможно образование оксихлоридов металлов и диоксида серы, однако сульфиды при этом будут хлорироваться в первую очередь. Сера кипит при 445 °С, поэтому её можно отогнать от нелетучих продуктов хлорирования и нехлорируемого огарка (табл. 4). Ещё более летучи хлориды серы (рис. 10), которые после выделения из смеси хлоридов, могут быть повторно направлены на хлорирование сырья либо на выделение хлора, что несколько усложняет технологическую схему. Большинство хлоридов металлов, присутствующих в сульфидных минералах, испаряются при более высокой температуре, чем сера (табл. 4). Важными исключениями из этого правила являются As, Mo, Bi, Sb, Se, Te, Re, W, и железо (III), которое, впрочем, достаточно просто переводится в нелетучее двухвалентное состояние. Хлориды металлов, полученные из сульфидных руд, легко отделить от серы и нехлорируемого огарка растворением в воде или соляной кислоте. Для разделения смесей хлоридов металлов, получаемых из полиметаллического сульфидного сырья сложного состава, может быть использована их различная летучесть либо электролитические методы. Хлор из продуктов хлорирования сульфидов извлекается либо на стадии электролиза, либо при высокотемпературном окислении хлоридов, при котором помимо хлора продуктами реакции являются оксиды металлов.

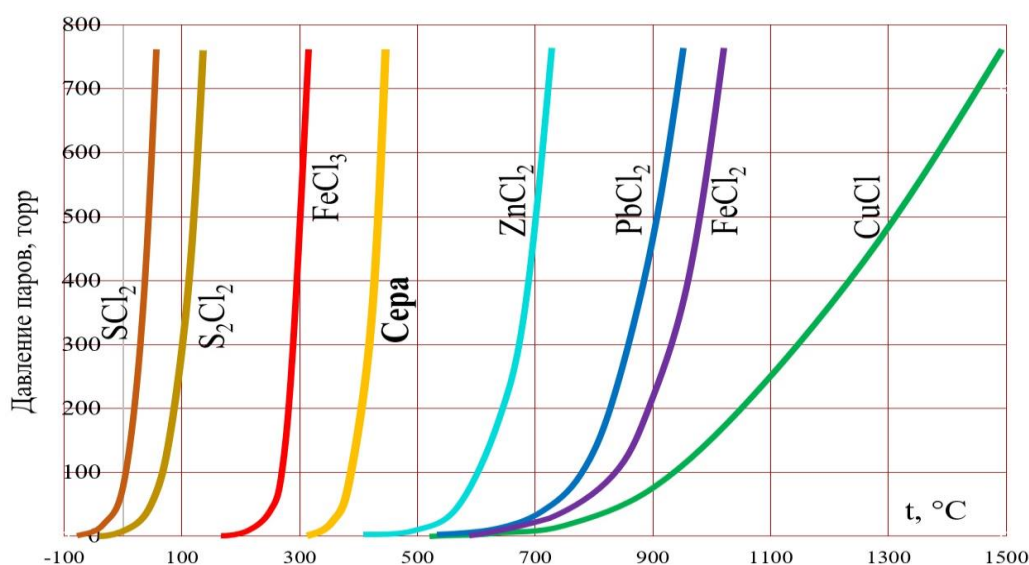


Рис. 10. Давление паров серы, её хлоридов и хлоридов некоторых металлов, присутствующих в сульфидных рудах при различной температуре [69]

Анодный хлор, получаемый при электролитическом выделении металлов из растворов или расплавов хлоридов, обладает чистотой порядка 80-90%, и в зависимости от чистоты и специфики использования может быть либо непосредственно направлен на переработку новых порций руды, либо сконцентрирован и доочищен. Для поглощения хлора из отходящих газов на хлорных металлургических производствах используют его способность обратимо растворяться в жидком тетрахлориде углерода или титана. Кроме этого, в качестве растворителей хлора могут быть использованы более тяжёлые и менее летучие хлорированные углеводороды, а также  $S_2Cl_2$ , который под давлением 10 атм при температуре 220 °С обратимо реагирует с хлором по реакции (32). Для протекания реакции (32) дихлорид дисеры должен содержать около 0,001% йода в качестве катализатора [65].



Если целевыми продуктами переработки являются оксиды металлов, используемые, в частности, в качестве пигментов или катализаторов, то хлор из продуктов переработки сульфидных руд регенерируют кислородом или воздухом по высокотемпературной реакции (33):



Хлор, получаемый по реакции (33), будет содержать избыток кислорода, а в случае использования воздуха, также и азот, поэтому для повторного использования его необходимо очистить и сконцентрировать по одному из способов, упомянутых выше.

В литературе приведено достаточно примеров использования хлорирования для переработки сульфидов [24]. Так, ещё в 1897 году обработкой сухим хлором при 600-700 °С вскрывали упорные сульфидные свинцово-цинковые руды Брокен-Хилла в Австралии. После Первой мировой войны в Англии аналогичным образом перерабатывали руды мышьяка, никеля и кобальта (способ Мальма). Хлорированием железных руд получали электролитическое железо. Известно, что хлорирование молибденита легко и достаточно полно протекает уже при 400-500 °С с образованием  $S_2Cl_2$  и  $MoCl_5$ , а некоторые бедные комплексные руды хлорируются в присутствии серы уже при 150 °С. В нашей стране пробовали перерабатывать этим методом сульфидные руды Алтая в 1932-1933 гг., но дальше лабораторных работ дело не пошло [24].

Опубликован ряд работ, в которых предлагается методом хлорирования перерабатывать халькопирит  $CuFeS_2$  [69-71]. В работе [69] изучена кинетика хлорирования халькопиритовых концентратов в смеси хлора и азота при температурах 170-300 °С и показана возможность отделения хлоридов меди, свинца и цинка от серы и хлорида железа (III) за счёт различия в давлении их паров. Около 95 % меди удалось сконцентрировать при этом в хлоридной фракции, не содержащей железа и серы.

Железо из  $\text{FeCl}_3$  было переведено в оксидную форму с выделением хлора для его повторного использования. Сера выделяли из её хлорида гидролизом, побочным продуктом получали соляную кислоту. Металлы разделяли в процессе электролиза их хлоридов.

Авторы работы [70] перерабатывали халькопирит по аналогичной схеме, однако выбирали при этом условия хлорирования, при которых сера выделялась в свободном виде. При селективном окислении смеси хлоридов им удалось выделить оксид железа, отделив его от хлорида меди, который был направлен на её электролитическое выделение.

На основе данных, приведённых выше, была составлена общая принципиальная технологическая схема комплексной переработки сульфидных руд хлорным методом с различными вариантами выделения продуктов и регенерации хлора (рис. 11). Электролиз металлов может проводиться как из растворов хлоридов, так и из их расплавов. Разделение металлов может быть проведено либо за счёт различной летучести их хлоридов, либо на стадии электролиза. Железо более целесообразно выделять в виде оксида, который находит применение в качестве пигмента.

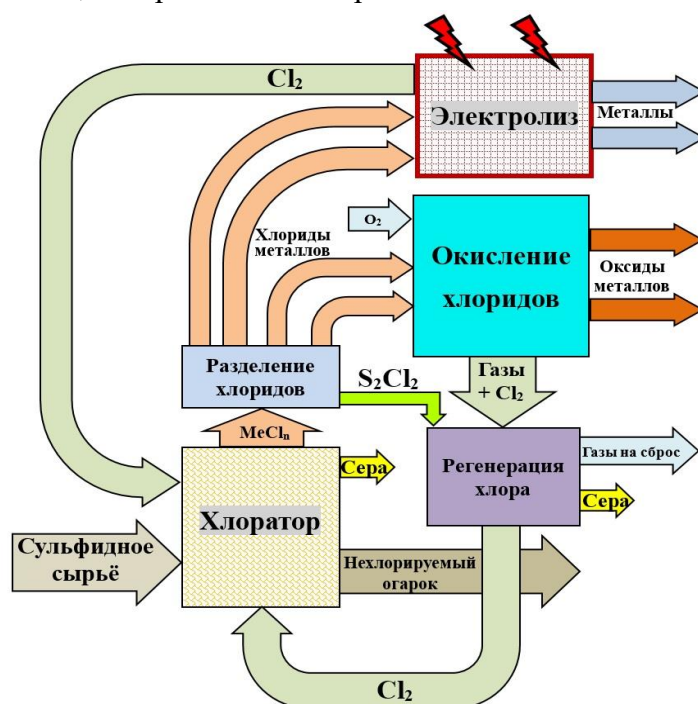
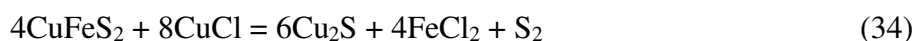


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки сульфидных руд хлорным методом

Ещё один вариант переработки халькопирита методом хлорирования предлагается в [71]. В этой работе в качестве селективного хлорирующего агента использовали хлорид меди (I). При этом медь переходила в форму халькозина  $\text{Cu}_2\text{S}$ , а железо хлорировалось по реакции (34):



Полученный халькозин направляли на электролитическое выделение меди, при котором попутно получали серу, а из хлорида железа выделяли хлор для повторного использования в технологическом процессе.

В качестве хлорирующего агента при переработке сульфидных материалов может выступать также летучий трихлорид железа. Известно, что с его помощью при температурах 400-450 °С удаётся перевести в хлоридную форму сульфиды меди, никеля и железа, при этом восстановленная сера переходит в газообразное состояние и отгоняется из реакционной зоны [24]. Регенерация трихлорида железа происходит в кипящем слое нижней камеры печи кислородом воздуха при 450 °С по реакции (35):



В форме паров трихлорид железа отгоняют и вместе с азотом воздуха направляют на повторное использование в технологическом цикле. Хлориды меди и никеля, полученные по этой схеме, выщелачивают водой из продуктов переработки и направляют на электролитическое выделение металлов.

Хлорирование было рассмотрено в качестве варианта переработки бедных полуокисленных и силикатных никелевых и никель-кобальтовых руд [24]. Для этого тонкомолотые минералы обрабатывали хлором при 800-1000 °С в присутствии углеродистого восстановителя, при этом хлориды никеля и кобальта отгонялись из реакционной зоны, после чего их переводили в раствор и направляли на электролиз. Никель в форме NiS полностью хлорируется при 330 °С за 2,5 часа (99,3%), несколько хуже хлорируется Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, требуя нагрева до 640 °С. При хлорировании медно-никелевых руд никель хлорируется на 80-88%, а медь на 92%. Окислы никеля, кобальта и железа хлорируются начиная с 500 °С, ещё труднее вскрывается хлором метасиликат никеля.

Хлорирование сульфидов может быть проведено и в жидкой среде. Порошки некоторых сульфидов металлов, например Cu<sub>2</sub>S, взвешенные в тетрахлориде углерода, уже при комнатной температуре реагируют с газообразным хлором, который хорошо в этой жидкости растворим. Концентраты, содержащие сульфид олова, тоже вступают в реакцию с хлором, растворённым в тетрахлориде углерода, образуя хлористое олово и монохлорид серы, которые легко разделяются ректификацией [24].

В среде жидкой хлористой серы при 120-138 °С эффективно хлорируются свинцово-цинковые сульфидные руды. Образующаяся элементарная сера хорошо растворима так же, как и хлориды мышьяка, сурьмы, олова, германия, селена и теллура. Большинство хлоридов цветных металлов нерастворимо в S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, что позволяет их отделить от серы и растворимых хлоридов фильтрованием [24]. Так может быть организована комплексная переработка сульфидного сырья с групповым разделением металлов и серы в непрерывном режиме.

В качестве среды для хлорирования может выступать и обычная вода. Пропусканием газообразного хлора через водные суспензии минералов могут быть

переработаны оксиды марганца, золотосодержащие медно-цинковые руды, а также селениды и теллуриды [24].

**Восстановление водородом.** Весьма перспективным направлением развития хлорной металлургии представляется переход от металлотермии к водородному восстановлению металлов из их хлоридов. В отличие от магния и других активных металлов, водород очень дешёв, доступен и может быть очищен до сколь угодно высокой степени чистоты, что позволяет при использовании его в качестве восстановителя получать из хлоридов более чистые металлы или их соединения. Восстановление хлоридов металлов в водородной плазме может обеспечить высокую производительность и малостадийность процесса, возможность переналадки процесса для получения различных продуктов с уникальными физико-химическими свойствами, а также потенциально может позволить организацию непрерывного процесса получения высокодисперсных порошков металлов и их соединений при отсутствии потребности в энергоёмкой стадии вакуум-термической отгонки магния и его хлорида [53]. В первую очередь это касается металлургии ниобия и тантала, для которых технология водородного восстановления была опробована и показала хорошие результаты. Представляет интерес использовать подобную технологию восстановления и для титана. В существующей технологии магниетермического восстановления  $TiCl_4$  с получением губчатого титана по методу Кролля наблюдается ряд недостатков:

- относительно небольшая производительность – менее 100 кг/ч по губке;
- неравномерность подачи реагента ( $TiCl_4$ ) в процессе восстановления;
- необходимость наружного охлаждения реактора сжатым воздухом;
- периодический слив расплава хлорида магния в течение всего процесса;
- энергоёмкая и длительная вакуум-сепарация блока губки от избытка магния и его хлорида;
- значительная неоднородность блока губки титана по содержанию примесей, что требует деления блока на части, дробления и отсева на отдельные фракции.

Главным препятствием для полномасштабного внедрения в металлургическую практику водородного восстановления является меньшая химическая активность водорода по сравнению с магнием, традиционно используемым в методе Кролля. При повышении температуры энергия Гиббса реакции восстановления хлорида титана водородом приобретает отрицательное значение, и протекание этого процесса становится термодинамически выгодным (рис. 12), однако, к сожалению, это требует намного более высоких температур, чем при восстановлении хлоридов ниобия и тантала, что создаёт определённые технологические сложности.

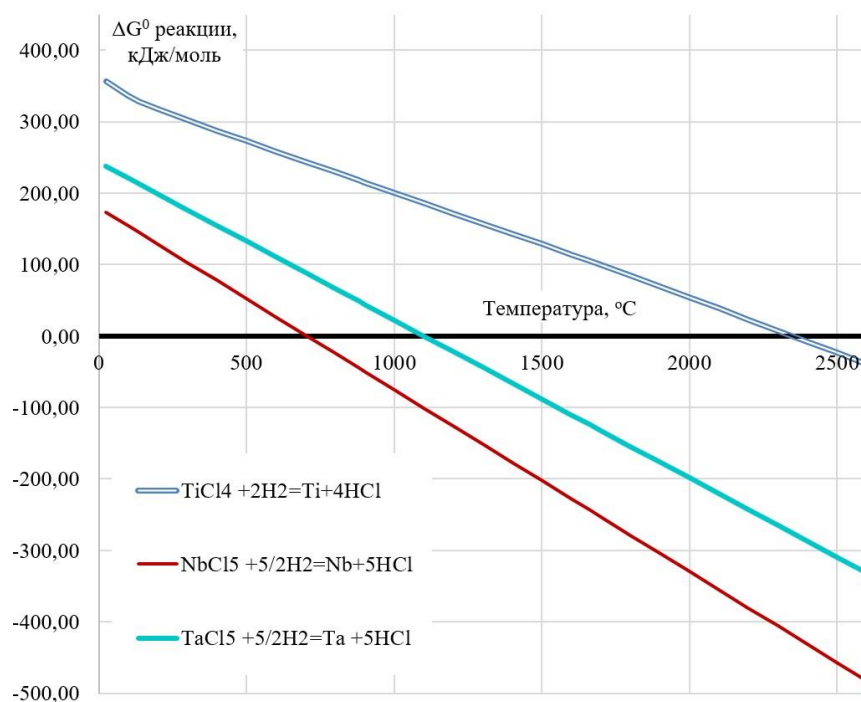


Рис. 12. Стандартная энергия Гиббса реакций восстановления водородом тетрахлорида титана, пентахлоридов ниобия и тантала при различных температурах [72]

## 8. Выводы

Как видим, и по прошествии 250 лет с момента своего открытия хлор является ключевым элементом химической технологии и находит себе обширную сферу применения. Одним из наиболее актуальных и перспективных направлений использования хлора является хлорная металлургия. В качестве направлений развития хлорной металлургии отмечено расширение спектра перерабатываемого этим методом природного и техногенного сырья, использование при хлорировании в качестве восстановителя серы вместо углерода (тиохлорирование), а также освоение водородного восстановления металлов из их хлоридов.

## Список литературы

1. Дробот Д.В., Детков П.Г., Чернышова О.В. История создания хлорной металлургии редких и цветных металлов: первая публикация и современное состояние. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2022. № 5(116). С. 27-40.
2. Панфилов А.В., Коробков В.А., Бузмаков В.В., Терешин В.В., Ившина А.А., Абрамов А.В., Данилов Д.А., Чукин А.В., Половов И.Б. Изучение состава расплава KCl-AlCl<sub>3</sub>-ZrCl<sub>4</sub>-HfCl<sub>4</sub> применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния. // Расплавы. 2024. №2. С. 211-222. doi: 10.31857/S0235010624020055
3. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор. – М.: Наука. 1983. – 200 с. (Аналитическая химия элементов).
4. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1966, Т. 1, С. 823-873.

5. Ходаков Ю.В. Неорганическая химия. – М.: Просвещение, 1972. 431 с.
6. Marco A.E., and Berg J.D. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. // *Journal (American Water Works Association)*. 1986. Vol. 78, № 6. P. 62-72. <http://www.jstor.org/stable/41273622>
7. Росоловский В.Я. Хлор. Химическая энциклопедия. В 5 т. Гл. ред. Н.С. Зефирова. Т. 5. – М.: Большая российская энциклопедия, 1998. 783 с.
8. Барков С.А. Галогены и подгруппа марганца. Элементы VII группы периодической системы Д.И. Менделеева. Пособие для учащихся. – М.: Просвещение. 1976. 112 с.
9. Степин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Книга по химии для домашнего чтения. – М.: Химия, 1994. 400 с.
10. Heiningen V. The contribution of Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816) to public health and the adoption of his ideas in the Netherlands // *Histoire des sciences médicales*. 2014.
11. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. – М.: Металлургия, 1970. – 344 с.
12. Файнштейн С.Я. Жидкий хлор (свойства, производство и применение). Под ред. Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1972. 168 с.
13. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. М.: Воениздат, 1990. 271 с.
14. Петрянов-Соколов И.В., Станцо В.В., Черненко М.Б. Популярная библиотека химических элементов. Книга первая: Водород – палладий. – М.: Наука, 1983. 575 с.
15. Хлор. Краткая химическая энциклопедия. В 5 т. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. Т. 5 – М.: Советская энциклопедия, 1967. 1184 с.
16. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
17. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. Справочник под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2008. – 685 с.
18. Пилипенко А.Т., Починок В.Я., СерEDA И.П., Шевченко Ф.Д. Справочник по элементарной химии. Под ред. акад. АН УССР А.Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1985. – 560 с.
19. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1981. – 632 с.
20. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1978. 720 с.
21. Стёпин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1994. 608 с.
22. Блюменталь У.Б. Химия циркония. Под редакцией Л.Н. Комиссаровой и В.И. Спицына. М.: Издательство Иностранной литературы. 1963. – 342 с.
23. Ухов С.А. Химическая термодинамика и расчет параметров ионных равновесий индия(III) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных водных растворах // *Тонкие химические технологии. [Fine Chemical Technologies]*. 2019. Т. 14. №3. С. 5-32. doi: 10.32362/2410-6593-2019-14-3-5-32.
24. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов: Физико-химические основы. – М.: Наука, 1966. – 256 с.
25. Бандман А.Л., Волкова Н.В., Грехова Т.Д. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп. Справочник. Л.: Химия, 1989. 592 с.
26. Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии. // *Вестник Московского Университета. Серия 5. География*. 2015. № 2. С. 7-17.

27. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. // *Геохимия*. – 1962. Вып. 7. С. 555-571.
28. Gao S., Luo T.-C., Zhang B.-R. et al. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. Vol. 62, Iss. 11. P. 1959-1975. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00121-5).
29. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
30. Ronco C., Mishkin G.J., *The Hystory of Hypochlorite // Disenfction by Sodium Hypochlorite: Dialysis Applications – Contributions to nephrology*, vol. 154. – Karger Publishers, 2007. – P.7-8.
31. Hypochlorite Bleaches. *Chemical Economics Handbook*. HIS (June 2012)
32. Lawrence S. A. *Amines: Synthesis, Properties and Applications*. — Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – P. 176-177. – ISBN 0-521-78284-8
33. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – С. 274-275.
34. Vogt, H.; Balej, J.; Bennett, J. E.; Wintzer, P.; Sheikh, S. A.; Gallone, P.; Vasudevan, S.; Pelin, K. *Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids*. // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2010 Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a06\_483.pub2. ISBN 978-3-527-30673-2.
35. Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Academic Press. ISBN 0-12-647480-X. OCLC 58509724.
36. Татьяна Елекоева. Хватит ли Петербургу ресурсов для дезинфекции? «Деловой Петербург» (15 апреля 2020).
37. Derby, R. I.; Hutchinson, W. S. (1953). "Chlorine(IV) Oxide". *Inorganic Syntheses*. Vol. 4. pp. 152–158. doi:10.1002/9780470132357.ch51.
38. CFR – Code of Federal Regulations Title 21. Chlorine dioxide. Aug 30, 2024 <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=173.300>.
39. White, George W.; White, Geo Clifford (1999). *The handbook of chlorination and alternative disinfectants (4th ed.)*. New York: John Wiley. ISBN 0-471-29207-9.
40. Ni, Y.; Wang, X. (1996). "Mechanism of the Methanol Based ClO<sub>2</sub> Generation Process". *International Pulp Bleaching Conference*. TAPPI. P. 454-462.
41. [https://prodobavki.com/articles/promyshlennoe\\_proizvodstvo\\_hlorita\\_natriya\\_3432.html](https://prodobavki.com/articles/promyshlennoe_proizvodstvo_hlorita_natriya_3432.html).
42. Wu L., He H. Preparation of perlite-based magnesium perchlorate desiccant with colour indicator. // *Talanta*. 1994. V.41 (5). P. 633-637. doi:10.1016/0039-9140(94)80041-3.
43. Kathleen Sellers, Katherine Weeks, William R. Alsop, Stephen R. Clough, Marilyn Hoyt, Barbara Pugh, Joseph Robb. *Perchlorate: Environmental Problems and Solutions*, 2007, p 9. Taylor & Francis Group, LLC.
44. DuBois, Jennifer L.; Ojha, Sunil "Chapter 3, Section 2.2 Natural Abundance of Perchlorate on Earth". In Peter M.H. Kroneck and Martha E. Sosa Torres (ed.). *Sustaining Life on Planet Earth: Metalloenzymes Mastering Dioxygen and Other Chewy Gases. Metal Ions in Life Sciences*. 2015. Vol. 15. Springer. pp. 45–87. doi:10.1007/978-3-319-12415-5\_3. ISBN 978-3-319-12414-8. PMC 5012666. PMID 25707466.
45. Marion G.M., Catling D.C., Zahnle K.J., Claire M.W. Modeling aqueous perchlorate chemistries with applications to Mars. // *Icarus*. 2010; 207(2). P 675-685. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.12.003>.

46. Cheptsov V., Belov A., Soloveva O., Vorobyova E., Osipov G., Manucharova N. and Gorlenko M. Survival and growth of soil microbial communities under influence of sodium perchlorates. // *International Journal of Astrobiology*. Volume 20, Issue 1, February 2021, pp. 36 – 47.  
doi: <https://doi.org/10.1017/S1473550420000312>.
47. Hecht M.H., Kounaves S.P., Quinn R., et al. Detection of Perchlorate & the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Mars Lander Site // *Science*. 2009. 325 (5936): pp. 64–67.  
doi:10.1126/science.1172466.
48. Kounaves S. P.; et al. The MECA Wet Chemistry Experiments on the 2007 Phoenix Mars Scout Lander: Data Analysis and Results. // *J. Geophys. Res: Planets*. 2009; 114(E3): E00E10. Bibcode:2009JGRE..114.0A19K. doi:10.1029/2008JE003084.
49. Kounaves S. P., et al. "Identification of the Perchlorate Parent Salts at the Phoenix Mars Landing Site and Possible Implications". // *Icarus*. 2014; 232: pp. 226–231.  
doi:10.1016/j.icarus.2014.01.016.42.
50. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы // М.: Наука, 1993. – 266 с.
51. Трегер Ю.А. Хлор: незаменимый в промышленности, стремящийся к безопасности. *Вестник химической промышленности*, 2017 <http://vestkhimprom.ru/posts/khlor-nezamenimyj-v-promyshlennosti-stremyashchijsya-k-bezopasnosti>
52. Фурман А.А. Неорганические хлориды: Химия и технология. – М.: Химия, 1980. – 416 с.
53. Дробот Д.В., Чуб А.В., Крохин В.А., Мальцев Н.А. Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов. Под ред. д.х.н., проф. Д.В. Дробота. – М.: Металлургия, 1991. 191 с.
54. Цурика А.А., Семенов А.А., Ухов С.А., Лизунов А.В., Сафиулина А.М., Чекинов С.И., Селезнев А.О. Получение тетрахлорида циркония хлорированием циркона и оксида циркония в присутствии серы. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2020. № 1(102). С. 82–106.
55. Семенов А.А., Цурика А.А., Ухов С.А., Лизунов А.В., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г. Тиохлорирование в технологии титана, циркония и гафния. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2023. № 1(117). С. 86–110.
56. Семенов А.А., Цурика А.А., Ухов С.А., Лизунов А.В., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г. Тиохлорирование – перспективный метод переработки сырья редких металлов. // *Научно-технический журнал «Аналитика»*. 2023. Том 13. № 4. С. 282-294. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2023.13.4.282.294>
57. Семенов А. А., Цурика А. А., Ухов С. А., Лизунов А. В. Способ получения тетрахлоридов редких металлов с использованием серы. Патент РФ № 2797475 С2. Опубл. 06.06. 2023, Бюл. №16.
58. Мусабеков Ю.С. История органического синтеза в России. – М.: Издательство АН СССР, 1958, – 69 с.
59. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990, – 751 с.
60. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В трех книгах. Книга II. // Под. ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1999. 464 с.
61. Kroll, W. J. Method for manufacturing titanium and alloys thereof. United States Pat. №2,205,854. 1940.

62. Kroll, W. J., & Gilbert, H. L. *Melting and Casting Zirconium Metal*. // *Journal of The Electrochemical Society*. 1949; 96(3): 158-169. doi:10.1149/1.2776780
63. Дробот Д.В., Мельников Д.Л., Нечаев В.Н., Детков П.Г. *Магниетермия редких металлов и их сплавов*. // *Соликамский магниевый завод*. – Соликамск: ООО «Типограф», 2021. – 172 с.
64. Нисельсон Л.А., Титов А.А. *Аппараты и процессы ректификационной металлургии*. – М.: Цветметинформация, 1970. – 94 с.
65. Горощенко Я.Г. *Химия титана. Часть II* // Киев: Наукова Думка, 1972. – 288 с.
66. Neelameggham N.R., Brown R.E., Davis B.R. *Energy-Efficient and Low-GHG-Emission “Thiometallurgy”* // *JOM*. 2014. Vol. 66. N 9. P. 1622–1628. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1091-z>.
67. Перваго В.А. *Условия формирования и геолого-экономическая оценка промышленных типов месторождений цветных металлов* // М.: Недра, 1975, 272 с.
68. Wood S. A., Samson I. M. *The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium*. // *Ore Geology Reviews*. 2006; 28(1). P. 57-102. doi: 10.1016/j.oregeorev.2003.06.002
69. Kanari N., Gaballah I., Allain E., Menad N.-E. *Kinetics of Chlorination of chalcopryrite concentrates* // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1999. 30 (4). pp. 567-576. doi: 10.1007/s11663-999-0017-6
70. Yee D.H., Olsen R.S., Campbell T.T. *Chlorination of chalcopryrite*. United states Department of the Interior. Bureau of Mines. Report of Investigations 8229. 1977.
71. Kang J., Lee J.Y. *Production of chalcocite by selective chlorination of chalcopryrite using cuprous chloride*. // *Minerals & Metallurgical Processing*, 2017, Vol. 34, No. 2, pp. 76-83. doi: 10.19150/mmp.7507.
72. Зеликман А.Н., Коришунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.В. *Ниобий и тантал*. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.