

№ 644

# **Основы рафинирования цветных металлов**

Учебное пособие

**№ 644**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра высокотемпературных процессов, материалов и алмазов  
Кафедра металлургии цветных, редких и благородных металлов  
Кафедра металлургии цветных металлов Запорожской  
государственной инженерной академии

# **Основы рафинирования цветных металлов**

Учебное пособие

Рекомендовано редакционно-издательским  
советом университета



Москва 2010

УДК 669.053.2  
О-75

Рецензент  
д-р техн. наук, проф. *В.С. Панов*

**Основы рафинирования цветных металлов: Учеб. пособие/**  
О-75 Г.А. Колобов, А.В. Елютин, Н.Н. Ракова, В.Н. Бруэк. – М.:  
Изд. Дом МИСиС, 2010. – 93 с.  
ISBN 978-5-87623-317-2

Дана классификация рафинировочных процессов. Описаны методы рафинирования цветных металлов от неметаллических и металлических примесей. Приведены способы выражения чистоты металлов и содержания в них примесей.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Металлургия» по профилям подготовки 150200 «Металлургия цветных металлов» и 150108 «Порошковые, композиционные материалы, покрытия» и по направлению «Коммерция (Торговое дело)» по профилю 080301 «Рынок цветных и драгоценных металлов».

Авторы выражают благодарность Н.А. Пинаевой за помощь в подготовке рукописи.

**УДК 669.053.2**

**ISBN 978-5-87623-317-2**

© Колобов Г.А., Елютин А.В.,  
Ракова Н.Н., Бруэк В.Н., 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	4
1. Чистота металлов и методы рафинирования .....	6
1.1. Способы выражения чистоты металлов и содержания примесей.....	6
1.2. Классификация рафинировочных процессов .....	7
Контрольные вопросы .....	9
2. Очистка от неметаллических примесей.....	10
3. Очистка от металлических примесей .....	14
3.1. Физико-химические методы.....	14
3.1.1. Ликвационное рафинирование .....	14
3.1.2. Сульфидирующее рафинирование .....	17
3.1.3. Выделение нерастворимых интерметаллических соединений .....	19
3.1.4. Метод избирательной растворимости.....	21
3.1.5. Окислительно-восстановительное рафинирование .....	22
3.1.6. Щелочное рафинирование .....	28
3.1.7. Хлорное рафинирование .....	31
3.1.8. Флюсовое рафинирование .....	32
3.1.9. Дистилляция и ректификация.....	33
3.1.10. Рафинирование методом химических транспортных реакций.....	54
3.1.11. Карбонилирование.....	67
3.1.12. Гидрометаллургическое (химическое) рафинирование .	70
3.2. Электролитическое рафинирование .....	73
3.3. Кристаллофизическое рафинирование.....	76
3.4. Рафинирующие переплавы.....	82
Тесты по дисциплине .....	88
Библиографический список.....	91

## ВВЕДЕНИЕ

Основным продуктом металлургического производства являются металлы. Обычно в результате переработки рудного или вторичного сырья получают так называемые *черновые металлы*, которые содержат большее или меньшее количество примесей, что снижает уровень их потребительских свойств и ограничивает сферы применения. Поэтому очистка металлов от примесей является обязательной операцией в технологической схеме производства практически любого цветного металла.

Очистка металлов и сплавов путем удаления из них примесей называется *рафинированием* (от фр. *raffiner* – очищать). Задача рафинирования – получение металла максимально возможной чистоты как по металлическим примесям, так и по неметаллическим включениям и растворенным газам.

Полученные в результате рафинирования высокочистые металлы зачастую обнаруживают совершенно новые и неожиданные свойства по сравнению с черновыми, что не раз было доказано в истории металлургии. Чистые металлы необходимы для определения их истинных физических и химических свойств, создания сплавов с особыми свойствами и для других целей.

Потребность в чистых металлах увеличилась в середине XX столетия в связи с возникновением и бурным развитием новых направлений в науке и технике:

- атомной энергетики и необходимости в связи с этим получения чистых топливных (уран) и конструкционных (цирконий, бериллий, литий) металлов, которые не содержат вредных примесей и обладают высокой способностью поглощения тепловых нейтронов;

- радиоэлектроники и вычислительной техники, в материалах которых (германий, кремний и др.) нежелательны примеси, изменяющие тип электропроводимости полупроводника;

- реактивной авиации и космической техники, для нужд которых необходимы жаропрочные и жаростойкие материалы, получаемые на основе чистых тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, ниобий, тантал, титан);

- порошковой металлургии, которая потребляет порошки из чистых металлов и сплавов;

- получения композиционных материалов на металлической основе;

– производства прецизионных сплавов и массивных монокристаллических отливок.

Однако следует заметить, что рафинирование в цветной металлургии, как правило, не ставит целью получение металлов ультравысокой степени чистоты, как в металлургии полупроводников. Это объясняется следующим.

Во-первых, в большинстве случаев цветные металлы используют как конструкционные и функциональные материалы и применяют их, как правило, не в чистом, индивидуальном виде, а в виде сплавов. Это означает, что в основной, предварительно очищенный металл специально вводят (в количестве процентов и даже десятков процентов) добавки – легирующие элементы с целью повышения уровня каких-либо функциональных свойств металла. Поэтому предварительно очищать металл следует лишь до разумной, технически обоснованной степени чистоты.

Во-вторых, при рафинировании удаляют не все примеси, а только те, которые снижают технологические свойства (так называемые вредные примеси).

И наконец, в-третьих, необходимо учитывать, что достижение каждой следующей ступени очистки металла сопряжено со значительными затратами. Поэтому достигаемая степень чистоты металла должна быть обоснована не только с точки зрения технической целесообразности, но и экономически.

При очистке металлов от примесей используют процессы, основанные на различных химических и физических свойствах основного металла и металлов-примесей; на различном поведении ионов металлов при прохождении постоянного электрического тока через электролит, в состав которого входят ионы основного металла и металлов-примесей; на различной растворимости металлов-примесей в основном металле; на различии давлений паров металлов или их химических соединений и т.д.

# 1. ЧИСТОТА МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ РАФИНИРОВАНИЯ

## 1.1. Способы выражения чистоты металлов и содержания примесей

До настоящего времени не существует единой международной классификации химических веществ по степени их чистоты. Это объясняется разнообразными специфическими требованиями, предъявляемыми к высокочистым веществам и материалам различными отраслями науки и техники.

Химические вещества, используемые при химическом анализе и для научных исследований, еще в начале XX столетия были объединены под общим названием *реактивы*, которое используется и в настоящее время. По степени чистоты реактивы делят на четыре категории:

- 1) чистые (ч.) – до 1 % примесей;
- 2) чистые для анализа (ч.д.а.) – до 0,4 % примесей;
- 3) химически чистые (х.ч.) – до 0,05 % примесей;
- 4) особо чистые (ос.ч.) – менее 0,05 % примесей.

Примечательна быстрота эволюции, которую претерпели показатели, определяющие степень чистоты вещества. Самый давний и распространенный до сих пор показатель – *процент* (от лат. *pro centum* – на сто) содержания в веществе основного компонента или примеси (обозначение – %;  $1\% = 10^{-2} = 0,01$ ). Чаще применяют проценты по массе (% масс), реже прибегают к атомным процентам (% ат.). Позднее для малого содержания примесей стали употреблять единицу *промилле* (от лат. *pro mille* – на тысячу). Обозначение – ‰;  $1\text{‰} = 10^{-3} = 0,001 = 0,1\%$ .

Концентрацию малых примесей выражают также в единицах *ppm*, *ppb*, *ppT*.

*Ppm* (*parts per million*) – число частей примеси на один миллион частей основного компонента ( $1\text{ ppm} = 10^{-6}$ ); *ppb* (*parts per billion*) – число частей примеси на один миллиард частей основного компонента ( $1\text{ ppb} = 10^{-9}$ ); *ppT* (*parts per trillion*) – число частей примеси на один триллион частей основного компонента ( $1\text{ ppT} = 10^{-12}$ ).

Единицы *ppm* и *ppb* можно выражать в атомных долях или долях по массе. При выражении в атомных долях металл с концентрацией

примеси, равной 1 ppm, содержит 1 атом примеси на  $10^6$  атомов основного компонента. Соотношения между вышеуказанными единицами приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Соотношение между единицами измерения

Единица измерения	%	‰	г/т	ppm	ppb	ppT
1 %	1	10	$10^4$	$10^4$	$10^7$	$10^{10}$
1 ‰	$10^{-1}$	1	$10^3$	$10^3$	$10^6$	$10^9$
1 г/т или 1 ppm	$10^{-4}$	$10^{-3}$	1	1	$10^3$	$10^6$
1 мг/т или 1 ppb	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	1	$10^3$
1 ppT	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	1

Выражение чистоты вещества через содержание основного компонента широко используется в металлургии. При этом содержание основного компонента принимается равным разности

$$100 \% - \sum C_i \%,$$

где  $C_i$  – суммарное содержание определяемых примесей, %.

Так, если общее содержание определяемых в металле примесей составляет  $10^{-2}$  (0,01) %, то говорят, что этот металл имеет чистоту 99,99 % («четыре девятки»).

За рубежом для обозначения чистоты металлов (содержания основного компонента) часто пользуются символом  $N$  (*nine*). Цифра, стоящая перед символом  $N$ , означает общее количество девяток (в сумме до запятой и после), а цифра, стоящая после символа  $N$ , означает последнюю значащую цифру в выражении чистоты металла в процентах. Например:  $2N = 99,0$  %;  $3N5 = 99,95$  %;  $6N2 = 99,9992$  %;  $4N+$  – чистота выше 99,99 % и т.д.

Для обозначения степени чистоты особо чистых металлов и полупроводниковых материалов прибегают к выражению содержания примеси в виде числа ее атомов, содержащихся в  $1 \text{ см}^3$  материала, например:  $10^{13}$ ,  $10^{16}$  ат/см<sup>3</sup> и т.д. Очевидно, что чем меньше показатель степени, тем чище материал.

## 1.2. Классификация рафинировочных процессов

Иногда в литературе все рафинировочные процессы, предназначенные для очистки черновых металлов от примесей (неметаллических включений, растворенных газов и примесных металлов), по аналогии с классификацией металлургических процессов разделяют на три группы: пиро-, гидро- и электрометаллургические.



К пирометаллургическому рафинированию относят способы, в которых рафинируемая система (основной металл и металлы-примеси) находится в жидком (расплавленном) состоянии.

Гидрометаллургическое рафинирование – это чисто химические способы (например, кислотнo-щелочная обработка), основанные на избирательном растворении металлических примесей при обработке основного металла растворами кислот или щелочей.

Электрохимическое рафинирование предусматривает отделение примесных металлов под действием электрического тока в электролитах – водных растворах и расплавленных солях.

Известно, что при любом методе рафинирования используют различия в физико-химических свойствах (температурах плавления и кипения, плотности, электропроводности, химической активности и т.д.) основного (очищаемого) металла и металлов-примесей. Эти различия обуславливают различное их поведение при каком-либо воздействии (физическом, химическом, термическом, электрическом и т.д.) на систему «металл–примесь», что и позволяет выделить в разные фазы основной и примесные металлы. В любом случае при осуществлении рафинирования первоначально гомогенная физико-химическая система «металл–примесь» переходит в гетерогенное состояние (как минимум, двухфазное).

Основываясь на вышесказанном, предлагаем систему классификации построить с учетом другого критерия, а именно формы взаимодействия рафинируемой системы с внешним воздействием, оказываемым на нее. Предлагаемая система классификации укрупненно выглядит следующим образом:

1) физико-химические методы рафинирования, к которым относятся как чисто физические или химические методы, так и комбинированные физико-химические;

2) электролитическое рафинирование;

3) кристаллофизические методы рафинирования;

4) рафинирующие переплавы.

Зачастую для получения металла высокой чистоты используют последовательно несколько методов рафинирования.

Предложенная система классификации методов рафинирования, как и любая другая, не является совершенной, однако, на наш взгляд, более точно отражает физико-химическую сущность рафинировочных процессов.