

高纯铁制备技术综述

孙 辉, 王力军, 张 力, 罗远辉, 徐志高

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 本文介绍了溶剂萃取、离子交换、电解精炼和区域熔炼等冶金提纯方法在高纯铁制备过程中的应用。采用溶剂萃取法和离子交换法, 可以除去溶液中的大多数金属杂质, 得到纯度为 4N 的高纯铁溶液。通过氢还原或电解精炼, 可进一步去除杂质元素并获得纯度为 6N 的金属铁材料。区域熔炼法可对铁进行进一步精炼, 使纯度达到极限。对不同的原料纯度以及不同的产品纯度要求, 采用的工艺方法也有相应的变化, 但一般采用几种方法相结合的工艺路线制备品质优良的高纯铁。

关键词: 高纯铁; 溶剂萃取; 离子交换; 电解精炼; 区域熔炼

中图分类号: TG141 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-8192(2009)04-0042-04

Preparation of High Purity Iron

SUN Hui, WANG Li-jun, ZHANG Li, LUO Yuan-hui, XU Zhi-gao

(Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: High purity iron is important for magnetic recording mediums, magnetic recording heads, semiconductor, and optical electronic devices, etc. The methods of preparing high purity iron include solvent extraction, ion exchange, electrolytic refining, zone melting, and so on. Solvent extraction and ion exchange are efficient ways for making high purity metal solutions. Almost all metal impurities can be eliminated by these methods. Reduction in hydrogen atmosphere or electrolysis refining can get further purified metals. Zone melting in controlled atmosphere is effective for gas impurities removing. Generally, vacuum degasification is the final purification procedure and the high purity bulk metals can be obtained. Combination of several methods is preferred to get high purity metals.

Key words: high purity iron; solvent extraction; ion exchange; electrolysis refining, zone melting

1 引 言

高纯铁是制备磁记录介质、磁记录磁头、光电器件和磁传感器等元器件的重要材料^[1]。而新型的环境友好型半导体材料 β -FeSi₂ 要求铁的纯度更高。高纯铁还具有诸多独特性能^[2], 如不溶于盐酸、硫酸, 而溶于硝酸; 高纯铁铸锭很难用传统的锯条切割。高纯 Fe-Cr 合金铸锭是具有难以置信的塑性、强度、耐腐蚀性能、低膨胀系数以及高导热性的结构功能一体化材料。由于铁本身无毒, 资源丰富, 价格低廉, 并且铁硅化物能够用来制造红外领域的发光元件, 因此科学家们正在把高纯铁作为一种光学半导体材料加以研究开发。

正是鉴于高纯铁的重要应用以及潜在的应用价值, 高纯铁的制备与研究成为当前高纯金属研究中的一个热点。1990 年代中后期, 国际上包括日本、法国、德国和美国广泛展开了对高纯铁制备技术的研究。1994 年以来, 已先后召开过 7 次高纯度金属 (UHPM) 国际会议。日本高纯铁的研究活动还得到了大批企业、研究院所和政府机构的重视及资助, 取得了许多重要成果, 他们已成功提炼出纯度为 6N 的铁^[3]。目前, 高纯度铁的制备还处在实验室阶段, 如何将其工业化是今后需要努力的一个方向。本文比较了各种冶金提纯的方法及其在高纯铁制备过程中的应用。

2 高纯铁的制备技术

制备高纯铁的原料是工业电解铁、铁盐等,应用的冶金方法有湿法冶金、火法冶金和电化学冶金。制备过程分为铁盐溶液净化和铁金属精炼:第一阶段主要采用湿法冶金,如溶剂萃取法、离子交换法、色层法、膜分离法等,用以除去铁溶液中的大多数金属杂质,如锰、钴、铜、镍、锌和铅等,得到纯度为4N~6N的高纯铁溶液;结合电解精炼法,进一步去除杂质元素,并获得纯度为6N的金属铁块材;第二阶段主要采用火法冶金,如区域熔炼、冷坩埚熔炼、真空脱气等,脱除金属铁中的碱金属、碱土金属、非金属和气体杂质,最终得到高纯金属铁块材。

2.1 溶剂萃取法和离子交换法

高纯铁中分离难度大的元素主要有Cu、Ni、Co、Cr、Zn和Mn等过渡族金属杂质,这些杂质主要通过湿法冶金的方法来除去。

溶剂萃取法是利用杂质离子在有机相和水相间的分配比不同,来实现杂质分离的。溶剂萃取法工艺简单,提取效率高,但分离效果具有一定的局限性。R. K. Biswas^[4]以二-(2-乙基己基)磷酸酯(P204)为萃取剂,以磺化煤油为稀释剂,利用单液滴上升法研究了从氯化物体系中萃取 Fe^{3+} 的动力学。 Fe^{3+} 、 $[\text{FeCl}]^{2+}$ 萃取的控制环节是反应速率, $[\text{FeCl}_2]^+$ 、 FeCl_3 萃取的控速环节是扩散。Watanab^[5]研究了以 Fe^{3+} (约20 g/L)的无机盐溶液为原料,以(30% P204 + 70% 磺化煤油)为有机萃取相,以 HF 、 NH_4F 、 NH_4HF_2 或其混合物为反萃剂(50%~100%浓度),比例为1:1,在硫酸、盐酸、硝酸体系中,有机相对铁的萃取率分别达到95%、89.9%和95.6%。

离子交换法是利用离子交换树脂的功能基团和溶液中杂质离子的交换、解析能力的差异达到分离的目的。离子交换法的选择性高,但合成复杂,成本较高。Masahito Uchikoshi^[6]用离子交换树脂法分离 FeCl_3 溶液中的杂质,得到5N7的高纯铁。其工艺主要为:将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ,交换树脂选择性吸附 Cu^+ ,实现与不吸附的 Fe^{2+} 的分离;再将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 进行吸附,实现 Fe^{3+} 与不吸附杂质Al、Si、P、Sc、V、Co、Yt、Zr、La、Hf、Ac、Ti、Cr、Mn、Ni、碱金属和碱土金属等的分离;通过控制淋洗条件得到高纯铁的无机盐溶液。Tamas Kekesi^[1]等也进行了相似的研究。日本东北大学的教授^[3]曾经使用溶剂萃取和负离子交换法制备出纯度为99.9997%的

高纯铁。在此基础上,另一位教授开发出新的工艺,把一般的电解铁溶解在盐酸水溶液中,使之通过填充了负离子交换树脂的氯乙烯圆柱体,被还原为铁以后,再使用氢等离子体除去氧气等杂质,结果获得纯度为6N的铁。这种方法由于在负离子交换过程中控制了杂质元素在水溶液里的价数而无须使用溶剂去杂,因而可简化制造工艺,大大降低制造成本。

关于溶剂萃取、离子交换方面的工艺、技术研究和实践报道很多,如乳化液膜法、胶团增强超滤萃取法、反渗透超滤法等^[7~12],本文不再详细介绍。总之,溶剂萃取法结合离子交换法可以简化制造工艺,降低制作成本,有效降低溶液中杂质元素的含量,可得到纯度为4N的高纯铁溶液,是制备高纯铁溶液的重要方法。

2.2 电解精炼

电解精炼是目前制备工业纯铁的主要方法。电解精炼沉积速度快,镀液的成本低,但镀液不稳定,抗氧化能力差。对于制备高纯铁,一般采用水溶液的电解精炼^[13~15]。电解精炼可以得到纯度为6N的高纯铁块材。

曹为民等^[16]利用电解法制备高纯铁,并用 RRR_H 法进行了研究。在电解制备过程中使用隔膜将阴、阳极区隔离,防止阳极液特别是 Fe^{3+} 形成的胶状物直接浸入阴极区,从而提高了电解效率和电解铁的纯度。此外,还配合使用预电解以及在阴极区放置纯铁等手段,进一步降低了杂质的含量,使电解铁纯度大为提高。强磁性铁的电沉积易受异种物质的催化或抑制作用的影响,表现出与其它金属不同的特殊电沉积行为。印仁和等^[17,18]研究了Co、Ni、Pb、Cu、Zn和Sn等金属离子和Fe共沉积的电化学行为及对电解铁纯度的影响。

日本Toho铝业股份有限公司在高纯电工纯铁的生产中,通过控制电解条件,取得了明显的提纯效果^[19],所研制的纯铁,其纯度在4N以上, $\text{RRR}_H > 1000$ 。

2.3 区域熔炼

区域熔炼^[20]是一种深度提纯金属的方法,其实质是通过局部加热狭长锭料,形成一个狭窄的熔融区,并移动加热使此狭窄熔融区按一定方向沿锭料缓慢移动,利用杂质在固相与液相间平衡浓度的差异,在反复熔化和凝固的过程中,杂质便重新分布或偏析到固相或液相中而得以除去,从而达到提纯目的。熔区一般采用电阻加热、感应加热或电子束加热。通常使用电子束加热和高频线圈加热,电子

束加热方式具有熔化体积小、热梯度界限分明、热效率高和提纯效果好等优点,但由于该方法仅能在真空中进行,所以受到很大的限制。感应加热既可在真空中应用,也可在任何惰性还原气氛中进行。区域熔炼广泛用于半导体材料中高熔点金属钨、钼、钽、铌的提纯,也用于高纯铝、镓、铋、铜、铁、银等金属的提纯。区域熔炼对高熔点金属的提纯效果好,但对某些稀土金属的提纯效果并不理想。

Smith 和 Rutherford^[21] 曾用感应加热区域熔炼法提纯铁,在真空熔化含碳 0.3% 的铁中,用 2 in/h 的移动速率经过 8 次区熔后,发现有清楚的微观结构。Talbot^[22] 同他的合作者在水平的石灰舟,以纯氩气氛用区熔法提纯电解铁锭,移动速率为 6 mm/h,经过 9 次区熔后,O、S 和 P 的含量分别降到 3 ppm、5 ppm 和 0.05 ppm。

区域熔炼法,净化提纯能力高,可以使金属材料纯度达到极限,但效率较低。通过区域精炼,目前三分之一强的元素和数百种无机或有机化合物均可获得其最高纯度。

2.4 等离子电弧熔炼

等离子电弧熔炼^[23] 是利用等离子弧作热源进行熔炼的,它具有加热温度高的优点(弧芯温度可达 24000~26000 K),可熔炼任何金属及非金属,可在大气下实现有渣熔炼,也可在保护气氛中进行无渣熔炼,一般可得到纯度为 4N 的高纯铁块材。

Masahito Uchikoshi 等^[24] 以电解铁为原料,利用等离子电弧熔炼氧化提纯铁。他们首先在原料中加入 Fe_2O_3 作氧化剂,在氩气气氛中等离子熔炼;然后将熔炼产物浸泡在 HCl 溶液中,去除试样底部的氧化物相,再在 Ar-H_2 还原气氛中等离子电弧熔炼后得到高纯铁。通过加入 Fe_2O_3 作氧化剂,使那些氧亲和势更高的杂质元素如 Si、Mn、Al、Ca、Ga 和 Zr 等被去除,经还原熔炼后,Fe 纯度从 99.93% 提高到 99.996%。

2.5 电磁悬浮熔炼

电磁悬浮熔炼^[25],是利用通入线圈的交变电流以及金属熔体的感应电流在空间产生电磁力将金属悬浮在空间,与周围无任何接触的条件下进行感应加热熔化和过热熔炼。电磁悬浮熔炼利用杂质的蒸发和漂走第二相(氧化物、碳化物等)来纯化金属,可以消除陶瓷坩埚对熔体的污染。利用电磁场对金属进行悬浮熔炼是 Muck 在 1923 年提出的^[26],首次进行的实验由 Okress 等^[27] 于 1952 年完成。随后陆续出现了许多种线圈装置,以便能悬浮起更多的

金属。

近年来,悬浮熔炼技术不断发展:通过采用不同频率分段感应,上部采用较高频率加热,下部采用较低频率以增加对物体的悬浮力,目前最大悬浮熔炼能力已超过 2 kg^[28]。由于是无污染熔炼,电磁悬浮熔炼在物理化学研究和高纯材料研制中有独到之处;但正因为是无坩埚熔炼,熔炼物料重量受到限制,一般仅为几十克,对于密度较大的活性金属元素与难熔金属元素,实现均匀熔炼更难。

2.6 冷坩埚熔炼

冷坩埚熔炼就是在水冷铜坩埚与金属熔体之间存在一层由金属熔体因坩埚冷却而形成的固体壳层,金属就在这壳层内熔炼,此时坩埚内衬相当于用所熔金属制成,坩埚内表面与金属熔体不直接接触,避免了坩埚对熔体的污染。冷坩埚熔炼的熔化量较大,净化效率较高,但制备方法是属于非连续的。根据金属熔化时热量来源不同,冷坩埚熔炼炉型分为自耗电电极电弧炉、非自耗电电极电弧炉、电子束炉、等离子弧炉以及感应熔炼炉等种。冷坩埚感应熔炼有以下特点:①在无坩埚污染环境下对材料进行熔炼和处理;②熔体在感应加热过程中被电磁搅拌,提高了金属熔体温度和成分的均匀性;③坩埚不受熔炼金属熔点和活泼性的影响,坩埚寿命长。

K. Abiko 等^[29] 以电解铁为原料,利用冷坩埚感应熔炼炉结合高真空技术,制备出了 10 kg 重的高纯铁铸锭,纯度达到 99.9987%。在高空真空下冷坩埚感应熔炼,能有效去除 B、C、H、N、O、P 和 S 等非金属杂质,并使 Pb 和 Zn 等易挥发金属杂质浓度也大幅度降低。

目前,冷坩埚熔炼正向冷坩埚悬浮熔炼发展。将悬浮技术引入冷坩埚,通过采用不同频率分段感应,上部采用较高频率和热炉体,下部采用较低频率增加对物体悬浮力,目前最大悬浮能力已超过 10 kg,可得到纯度为 4N 的高纯铁。

2.7 固态电迁移

固态电迁移^[30],简单地说,当直流电通过一段金属导体时,电子具有的动量通过碰撞传递给溶质原子。因此,除了有静电力施加于溶质离子外,还存在一个来自与电子进行动量交换而产生的“拖力”。溶质离子在其合力作用下,最终以稳定的迁移率 U 在导体内移动。对间隙原子,在试棒的终端处可获得很高的提纯度。固态金属电迁移操作简单,能耗低,但提纯效果较差。

H. Nakajima^[31] 和 V. M. Sidorenko^[32] 分别研

究 C 和 H 在铁中的电迁移现象。在通直流电条件下, C 和 H 均向阴极迁移。李国栋等人^[33]把区熔和电迁移两种提纯方法联合起来同时用到一根被提纯的样品上, 并且选择熔区的移动方向为电迁移时阴极指向阳极的方向, 把区熔和电迁移各自的优点集中起来, 取得了很好的效果。

2.8 真空脱气

真空脱气可以得到高纯金属块材, 同时脱除金属中部分气体杂质。真空脱气一般要求高真空度($10^{-4} \sim 10^{-7}$ Pa)。如果使用气体则需要高纯气体, 以期得到良好的脱气效果。

文献^[34]介绍了在还原性气氛(H_2 、 $H_2 + N_2$ 、 $H_2 + Ar$)中铁粉热处理($450 \sim 950$ °C, $10 \sim 60$ min)脱气技术, 可以将铁粉中的 O、C、S、N 分别由 153、36、7、8 ppm 降低到 8、4、3、3 ppm。Seiichi Takaki 等^[35]在氢气气氛下水平区熔, 可将电解铁中的 C、N、O、S 四种气体总量由 14.4 ppm 降低到 2.9 ppm, 再经过高真空区熔可以将四种气体含量均降低到 1 ppm 以下, 气体总含量少于 2.2 ppm。

3 结 语

单一的提纯方法难以满足制备 6N 以上高纯铁的要求, 因此需要多种提纯方法结合。比较常见的工艺流程为: 离子交换法+溶剂萃取法→电解精炼→冷坩埚熔炼→区域熔炼。离子交换法结合溶剂萃取法可除去大部分金属杂质, 得到纯度为 4N 的高纯铁溶液; 电解精炼可降低电势比铁低的金属杂质及非金属杂质, 得到纯度为 6N 的高纯铁块材; 在熔炼阶段采用高真空技术可起到真空除杂作用, 并消除环境气氛对金属的不良影响; 冷坩埚熔炼技术则可实现无坩埚熔炼, 消除了金属在熔炼和提纯过程中坩埚的二次污染; 区域提纯和电迁移技术的应用则使金属中的杂质元素含量进一步显著降低。这几方面的配合使用可使金属得以大幅度纯化。

参考文献:

[1] Kekesi T, et al. [J]. Hydrometallurgy, 2002, 63:1.
 [2] Abiko K. [J]. Mater Trans, 2000, 41 (1): 233.
 [3] Yamamura T. Research of materials science in tohoku university [C]. 2nd International industrial-academic collaboration meeting. 2005.
 [4] Biswas R K, Begum D A. [J]. Hydrometallurgy, 1999, 54:1.
 [5] Morio W, Sanji N. Process for the production of high-purity iron oxide[P]. EU0046973, 1985-01-23.

[6] Uchikoshi M. High purity iron, method of manufacturing thereof, and high purity iron targets[P]. US20030206822, 2003-11-06.
 [7] Akita S, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 162: 111.
 [8] Kryvoruchko A P, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 228:77.
 [9] Devi N B, [J]. Hydrometallurgy, 2000, 54:117.
 [10] Nguyen Huu Chung, Masaaki Tabata. [J]. Hydrometallurgy, 2004, 73:81.
 [11] Riveros P A. [J]. Hydrometallurgy, 2004, 72: 279.
 [12] Zhivkova S, et al. [J]. Separation Purification Technology, 2004, 37:9.
 [13] Isshiki M, et al. [J]. Journal of the Less-Common Metals, 1985, 105:211.
 [14] Nagao Junko, Sekine Susumu. Manufacture of high purity cobalt[P]. JP2001020021, 2001-01-23.
 [15] Kononov K, et al. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 218:173.
 [16] 曹为民, 等. [J]. 电化学. 2003, 9(3):368.
 [17] 印仁和, 等. [J]. 华东理工大学学报. 2000, 26(2): 183.
 [18] 印仁和, 等. [J]. 化工冶金. 2000, 21(2):183~186.
 [19] 长征. [J]. 金属功能材料, 2003, 10(5):42.
 [20] W. G. 蒲凡. 刘民治译. 区域熔化[M]. 北京: 科学出版社, 1962, 24~43.
 [21] Smith R L, Rutherford J [J]. Trans AIME, 1957, 209:478.
 [22] Talbot J, et al. [J]. Compt Rend, 1957, 244:1577.
 [23] 陈存中. 有色金属熔炼与铸锭[M]. 北京: 冶金出版社, 1987, 185.
 [24] Uchikoshi M, Imai K. [J]. J Mater sci, 2008, 43: 5430.
 [25] 钟晓燕, 陈佳圭. [J]. 物理, 1996, 25(9): 565.
 [26] Muck. Electromagnetic Levitation [D]. Germancatent, No. 422004, 1923.
 [27] Okress E C, et al. [J]. J Appl Phys, 1952, 23(5):525.
 [28] 李正邦. [J]. 特殊钢. 1999, 20 (4): 1.
 [29] Abiko K, Nakajima T. [J]. Phys Stat Sol (a). 1998, 147: 367.
 [30] Jordan R G. [J]. Contemp Phys, 1974, 15 (4): 375.
 [31] Sidorenko V M, Kripyakevich R I. [J]. Mater Sci, 1968, 4 (3):335.
 [32] Nakajima H, Hirano K. [J]. J Appl Phys, 1977, 48(5): 1792.
 [33] 李国栋, 刘永林, 刘名海. [J]. 内蒙古大学学报(自然科学版). 1977, 28 (6): 786.
 [34] Norisada A, Method for deoxidizing, decarbonizing, desulfurizing and denitriding high purity iron[P]. JP 4289117, 1992-10-14.
 [35] Takaki S, Abiko K. [J]. Vacuum, 1999, 53, 97.