

УДК 66.081 : 54.131 – 145.11

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СКАНДИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВОЗГОНА ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЕВО-СКАНДИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ

© 2014 г. Ю.В. Соколова, К.Ю. Пироженко, С.В. Махов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 20.11.13 г., доработана 21.12.14 г., подписана в печать 10.01.14 г.

С использованием электронной микроскопии, микрозондового анализа, дериватографии, рентгенофазового анализа и эмиссионно-спектрального метода с индукционно связанной плазмой исследованы состав и характеристики возгона производства алюминиево-скандиевой лигатуры Al–2%Sc. Установлено, что он на 60 % состоит из частиц размером до 5 мкм, более крупные из них имеют оболочку, внутри которой находятся включения (сегменты, частицы, кусочки) различных фаз. В составе возгона присутствуют металлический алюминий (~35 %), две модификации фторида алюминия (суммарно ~57 %), остальное – корунд. Содержание скандия составляет 0,5–0,6 мас.%. Показано, что для переработки этого концентрата целесообразно использование гидрометаллургических методов. Предложен способ получения «богатого» концентрата с 3–11 мас.% Sc из этого вида отходов путем обработки возгона 10 %-ным раствором едкого натра при температуре 80 °С.

Ключевые слова: скандий, переработка отходов, алюминиево-скандиевая лигатура, возгоны.

The composition and characteristics of the sublimate of the aluminum–scandium Al–2%Sc master-alloy production are investigated using electron microscopy, electron probe microanalysis, X-ray phase analysis, and inductively coupled plasma emission spectroscopy. It is established that the sublimate consists of particles 1–5 μm in size by 60 %; the coarser of them have a shell, inside which, inclusions (segments, particles, pieces) of various phases are present. The sublimate consists of metal aluminum (~35 %), two modifications of aluminum fluoride (~57 % total), and the rest is corundum. The scandium content is 0,5–0,6 wt %. It is shown that the use of hydrometallurgic methods is reasonable for its processing. The method of preparing «rich» concentrate with 3–11 wt % Sc from this type of waste by the treatment of the sublimate with the 10-% caustic soda solution at 80 °C is proposed.

Keywords: scandium, waste processing, aluminum–scandium master alloy, sublimes.

ВВЕДЕНИЕ

Основным направлением использования соединений скандия является производство алюминиевых сплавов. В России разработан целый ряд промышленных алюминиевых сплавов с добавками скандия, которые применяются в авиационной промышленности [1–3]. Скандий в процессе их изготовления вводят в виде лигатуры, содержащей 2 мас.% Sc. При получении Al–Sc-лигатуры алюминотермическим восстановлением фторида скандия [4] и его оксида [5] образуется ряд отходов, содержащих Sc.

Настоящая работа посвящена исследованию состава и характеристик возгона, получаемого при изготовлении алюминиево-скандиевой лигатуры,

и разработке способа концентрирования скандия с целью переработки этого вида отходов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Возгон представляет собой мелкодисперсную фракцию шихты, унесенную потоками горячих газов из печи в процессе алюминотермического получения лигатуры Al–Sc. Образцы для исследования отобраны нами из промышленных партий возгона, полученного при изготовлении алюминиево-скандиевой лигатуры на предприятии ОАО «Гидрометаллургический завод» (Ставропольский кр.).

Соколова Ю.В. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. кафедры общей и неорганической химии МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-21-09. E-mail: iuliyas@zmail.ru.

Пироженко К.Ю. – аспирант той же кафедры. E-mail: pirozhenkok@yandex.ru.

Махов С.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры цветных металлов и золота МИСиС. Тел.: (495) 638-46-90.

Элементный анализ и фотосъемку образцов возгона осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (использовали микрондовый рентгеновский анализатор Cam Scan MV-2300 с энергодисперсионным детектором Link INCA Energy 200С, «Oxford instrument», Великобритания). Распределение частиц по размеру определяли на микроскопе Axio Imager В 46-0046 d («Carl Zeiss», Германия).

Для оценки кристаллической структуры фаз съемку дифрактограмм проводили на дифрактометре ДРОН-4.0 (НПП «Буревестник», Россия) с монохроматизированным $\text{CoK}\alpha$ -излучением. Для интерпретации дифракционного спектра использовали пакет программ [6]. Точность определения периодов решеток составляла $\Delta a/a = 0,0015$.

Термическое поведение возгона изучали с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе Universal V4.5A («TA Instruments», США).

Содержание элементов в образцах оценивали эмиссионно-спектральным анализом с индукционно связанной плазмой на приборе Labtam V-310 Plasma Spectrometer, Model 300 («Perkin Elmer», США). Вскрытие предварительно просушенных при $90\text{ }^\circ\text{C}$ образцов осуществляли сплавлением с гидросульфатом калия при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин с последующим растворением плава в разбавленной соляной кислоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным оптической микроскопии, возгон на 60 % состоит из частиц размером до 5 мкм. В его составе встречаются отдельные крупные частицы (до 200 мкм), в том числе представляющие собой смесь разных фаз, покрытых оболочкой (рис. 1).

Полученные результаты по распределению элементов на поверхности образца (табл. 1) свидетельствуют, что макроэлементами возгона являются алюминий, фтор и кислород, а на уровне примесей присутствуют скандий, углерод, железо и некоторые другие элементы. При этом все они равномерно распределены на поверхности (рис. 2).

По данным эмиссионно-спектрального анализа с индукционно связанной плазмой, концентрации скандия и железа в возгоне составляют 0,5–0,6 и 0,1–0,2 мас.% соответственно. Основными фазами, по результатам рентгенофазового анализа (РФА), являются металлический алюминий (35 %) и фторид алюминия двух модификаций (суммарно 57 %), также в небольших количествах присутствует корунд (табл. 2). Это указывает на то, что использование возгона без предварительной обработки для получения лигатуры невозможно.

Наличие в образцах значительной доли $\text{Al}_{\text{мет}}$ (до 35 %) создает определенные трудности при выборе растворов реагентов. Поэтому с целью изучения возможности отделения металлической фазы ис-

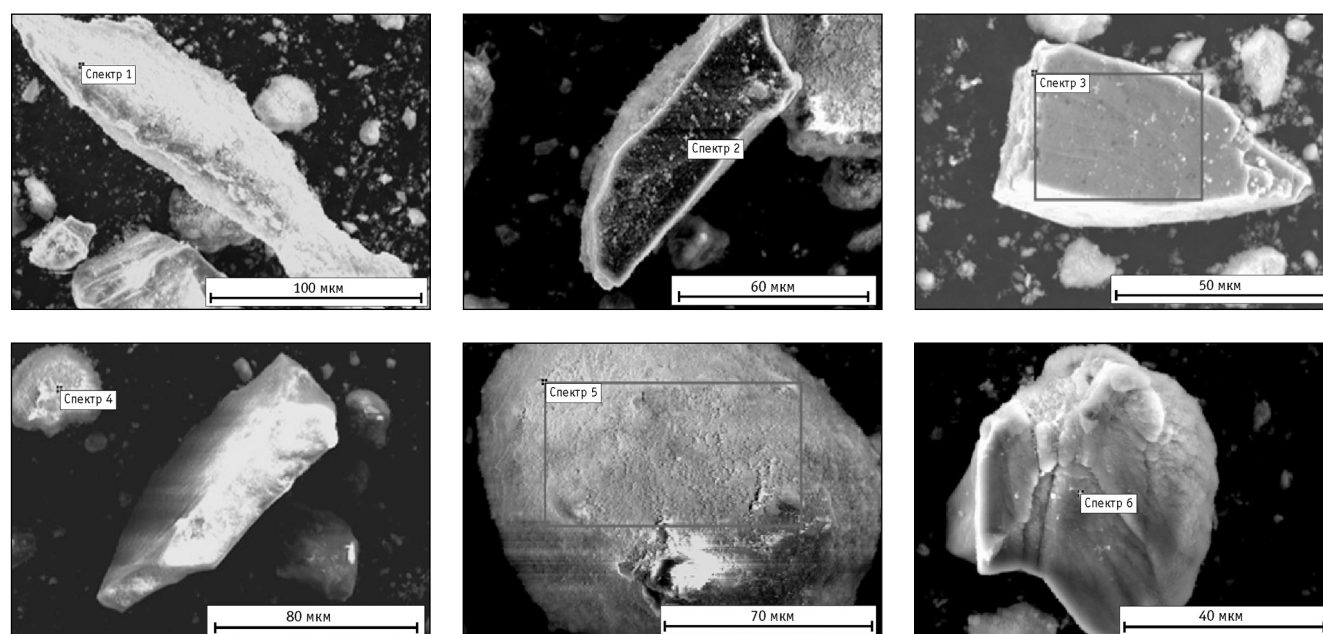


Рис. 1. СЭМ-изображения отдельных частиц образца возгона (см. табл. 1)

Таблица 1
Распределение элементов на поверхности образца возгона по данным элементного анализа

№ спектра на рис. 1	Элемент	Концентрация	
		мас. %	ат. %
1	O	13,52	18,20
	F	42,67	48,36
	Al	39,07	31,17
	Sc	4,74	2,27
2	O	6,41	9,51
	F	47,50	37,84
	Al	46,09	52,64
3	O	7,23	11,14
	F	17,30	22,44
	Al	5,52	5,04
	Si	69,95	61,38
4	C	6,35	10,45
	O	20,60	25,43
	F	40,65	42,27
	Al	23,26	17,03
	Si	0,96	0,68
	S	1,30	0,80
	Ca	6,53	3,22
	Fe	0,35	0,12
5	O	14,63	18,94
	F	49,90	54,39
	Al	33,72	25,88
	Sc	1,75	0,80
6	O	7,31	9,78
	F	50,08	56,42
	Al	42,61	33,80

Таблица 2
Результаты РФА образца возгона производства алюминиево-скандиевой лигатуры

Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %
AlF ₃	tp64/6	2
Al	cf4/1	35
AlF ₃	hr8/1	55
α-Al ₂ O ₃	hR10/1	8

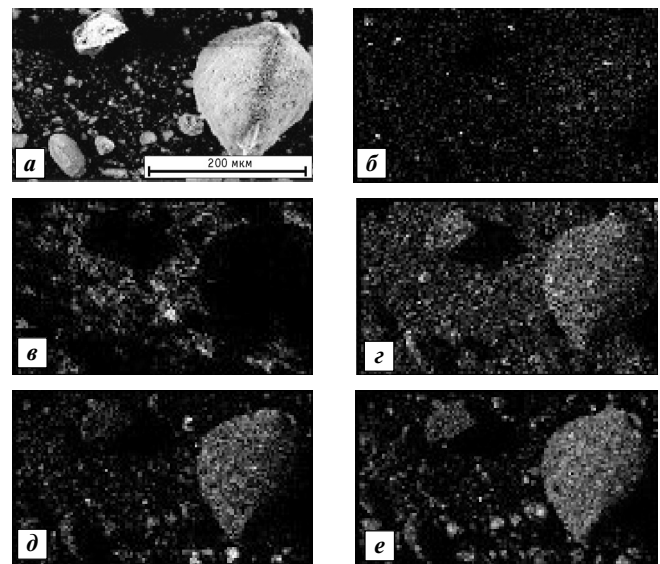


Рис. 2. Микрофотография образца возгона (а) и распределение в нем скандия (б), углерода (в), кислорода (г), фтора (д) и алюминия (е)

следовано термическое поведение образцов возгона с помощью дифференциального термического анализа.

Дериватограмма образца возгона в воздушной атмосфере (рис. 3) указывает на протекание ряда процессов. При нагревании образца до 500 °С основными процессами, по-видимому, являются удаление влаги с поверхности и из объема возгона, а также дегазация. Авторы работы [7] считают, что при $t = 400$ °С процесс осложняется гидролизом AlF₃ с образованием фтороводорода. Далее при $t = 500$ °С (до плавления алюминия) начинается окисление мелкодисперсных частиц металла, что, по-видимому, связано с тем, что коэффициент термического расширения Al_{мет} в 4 раза больше, чем у оксида алюминия, образующего пассивирующий слой [8]. Это приводит к разрушению оксидного слоя и взаимодействию металла с кислородом с образованием Al₂O₃, которое заканчивается после плавления алюминия — при 760 °С.

Сложный характер кривых ТГ и ДТА при $t > 760$ °С, очевидно, связан с переходом от низкотемпературных модификаций оксида алюминия к высокотемпературным и далее — к корунду [9]. Полученные данные свидетельствуют о невозможности выделения металлической фазы из возгона при нагревании до температуры плавления Al_{мет} (660 °С).

Результаты наших исследований (табл. 3) показали, что обработка возгона спеканием с фторидом натрия в диапазоне $t = 500\div 900$ °С не позволяет по-

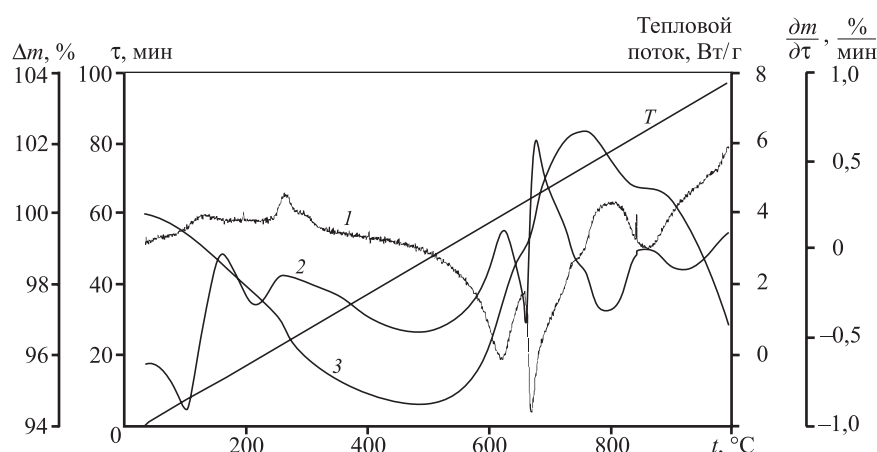


Рис. 3. Дериватограмма образца возгона в воздушной атмосфере. Скорость нагрева 10 град/мин. 1 – ДТГ, 2 – ДТА, 3 – ТГ

лучить алюминиевый криолит, который можно было бы использовать при изготовлении лигатуры.

С целью отделения Al и получения концентрата с более высоким содержанием Sc может быть использовано окисление металлической части возгона водой с активацией алюминия хлоридами олова и галлия [10], амальгамирование [11], обработка растворами солей меди, кислот и щелочей [12]. Нами выбран способ обработки возгона раствором едкого натра, позволяющий полно перевести алюминий в раствор без потерь концентрируемого элемента и образования новых примесей, с получением концентрата скандия. Основными процессами в этом случае являются взаимодействия алюминия и его соединений с гидроксидом натрия с формированием растворимых комплексных соединений, например наиболее прочного тетрагидроксодиакваалюмината натрия:

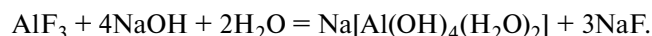
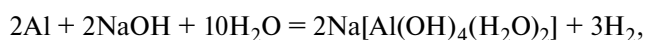
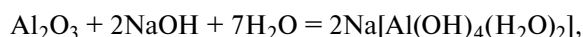


Таблица 3

Результаты РФА образца возгона, спеченного с NaF

Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	<i>hR10/1</i>	11,6
Na_3AlF_6	<i>mP20/13</i>	65,8
$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	<i>hP72/5</i>	20,8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	<i>cF56/2</i>	1,8

Примечание. Мольное отношение F : Al = 1 : 1,5, $t = 900^\circ\text{C}$, время спекания 3 ч.

С учетом состава возгона согласно приведенным уравнениям рассчитано стехиометрически необходимое количество щелочи (C_{NaOH}), составившее 1 кг NaOH на 1 кг возгона. Твердый остаток после щелочной обработки промывали водой до нейтральной реакции (соотношение твердой и жидкой фаз Т : Ж $\approx 1 : 50$). Степень отделения алюминия оценивали по убыли массы ($\Delta m, \%$) исходного образца.

С целью оптимизации процесса выполнены эксперименты по выбору концентрации щелочи, соотношения Т : Ж и температуры процесса. Данные приведены в табл. 4. Видно, что наиболее эффективное отделение алюминия достигается 10 %-ным раствором NaOH при соотношении фаз Т : Ж = 1 : 20 г/мл и $t = 80^\circ\text{C}$.

Изучение кинетики выщелачивания показало, что равновесие устанавливается медленно (рис. 4), но изменение массы образца незначительно уже после 1 ч ведения процесса.

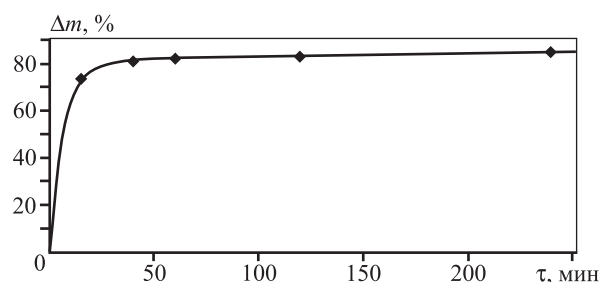


Рис. 4. Кинетика выщелачивания алюминия из возгона раствором едкого натра $C_{\text{NaOH}} = 10\%$, Т : Ж = 1 : 20 г/мл, $t = 80^\circ\text{C}$

Таблица 4

Результаты экспериментов по обработке возгона растворами едкого натра в течение 2 ч

$C_{\text{NaOH}}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	Т : Ж, г/мл	$\Delta m, \%$
20	80	1 : 10	83,1
15	80	1 : 13,3	82,8
10	80	1 : 10	45,0
10	80	1 : 15	80,5
10	80	1 : 20	83,6
10	40	1 : 20	57,0
10	60	1 : 20	67,0

Таблица 5
Фазовый состав образца полученного концентрата после обработки возгона 10 %-ным раствором NaOH и промывки водой

Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %
AlF ₃	hR8/1	44,7–59,5
α-Al ₂ O ₃	hR10/1	29,6–22,0
ScF ₃	hR4/10	3,2
Графит	hP4/1	10,7–12,5
Sc ₂ O ₃	cF80/1	2,4
γ-Al ₂ O ₃	cF120/4	9,4
CaF ₂	cF12/1	3,5

Примечание. Т : Ж = 1 : 20, t = 80 °С, τ = 1 ч.

Полученный в результате обработки возгона раствором NaOH и промывки водой концентрат представляет собой темно-серое вещество с размером частиц 0,1–0,5 мкм, состоящее, по данным РФА, из фторида и оксида алюминия (в виде корунда и γ-Al₂O₃) и графита. Скандий присутствует в виде двух фаз — оксида и фторида скандия (табл. 5) с содержанием от 3 до 11 % Sc.

ВЫВОДЫ

1. В результате физико-химического исследования установлены химический и фазовый составы возгона, получаемого в процессе алюминотермического восстановления лигатуры Al–2%Sc.

2. С целью концентрирования скандия предложена обработка возгона 10 %-ным раствором едкого натра при температуре 80 °С, позволяющая получить фторидный концентрат, содержащий 3–11 % Sc.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 14.578.21.0014) в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Работа проводилась с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИТУ «МИСиС» «Металловедение и металлургия».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V.* Advanced aluminium alloys containing scandium. Structure and Properties. Amsterdam: OPA, 1998.
2. *Филатов Ю.А.* // Технол. легких сплавов. 2013. № 4. С. 61–65.
3. *Захаров В.В., Фисенко И.А.* // Там же. С. 52–60.
4. А.с. №873692 (СССР). Способ получения лигатуры Al–Sc / Д.И. Скороваров, В.Н. Голобородов, Б.Н. Ласкорин и др. 1983.
5. Пат. 03/042418 (WO). Способ получения лигатуры алюминий–скандий и флюс для получения лигатуры алюминий–скандий / В.И. Москвитин, С.В. Махов. 2003.
6. *Шелехов Е.В., Свиридова Т.А.* // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2000. № 8. С. 16–19.
7. *Раков Э.Г.* Пирогидролиз неорганических фторидов. М.: Энергоатомиздат, 1987.
8. Свойства элементов: Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 2003. Т.1.
9. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов обессеривания. Механизмы реакций. М.: ООО «Паладин Принта», 2010.
10. *Бурлакова А.Г., Шилкин С.П., Кравченко О.В.* и др. // Неорг. матер. 2012. Т. 48, №3. С. 290–296.
11. А.с. № 945061 (СССР). Способ приготовления композиции / Л.Ф. Козин, Д.В. Сокольский, Р.Г. Самурзина и др. 1982.
12. *Лурье А.Б., Чернышев А.Е., Перова Н.Н., Светлов Б.С.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17, № 6. С. 1453–1458.