

高温合金废料中分散金属铼的回收研究进展

陈希, 谭哲*, 吴玉锋, 刘彬, 郭振济, 李如冰

(北京工业大学循环经济研究院, 北京 100124)

摘要:对近年来国内外从高温合金废料中回收铼的工艺方法做出总结, 主要有氧化升华法、氧化酸浸法、高温碱熔法、电解溶解法等方法, 并对各工艺做出了评价。在评价对比的基础上对含铼废弃合金回收工艺的发展方向提出了展望。

关键词:高温合金; 分散金属; 铼; 回收

中图分类号: TF841.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0060-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.014

Recent progress of recovery of scattered metal rhenium from high-temperature alloy scrap

CHEN Xi, TAN Zhe*, WU Yu-feng, LIU Bin, GUO Zhen-ji, LI Ru-bing
(Institute of Circular Economy, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The processes for recovery of rhenium from the high-temperature alloy scrap at home and abroad are summarized, including oxidation sublimation method, oxidizing acid leaching method, high temperature alkali melting method and electrolytic dissolution method. The advantages and disadvantages are also analyzed. The outlook of recycling rhenium-containing alloy scrap is proposed based on the evaluation and comparison of various recycling methods and processes.

Key words: high-temperature alloy; scattered metal; rhenium; recovery

分散金属铼因具有高熔点、高强度、耐腐蚀、催化性以及良好的塑性和机械稳定性等优异性能^[1-2], 被广泛应用于耐高温合金、石油重整催化剂以及高温涂层等领域, 其中铼应用在高温合金的所占比例高达 83% (英国稀有金属贸易协会 2012 年统计)。铼的资源含量稀少且分散, 在地壳中的丰度为 6.57×10^{-10} , 仅高于镉和镭等元素^[3]。目前自然界没有发现可供工业开采的铼矿石存在, 但由于铼、钼 2 种元素具有相似的原子半径和离子半径, 因而多以类质同象进入辉钼矿和铜钼矿中。美国地质调查局 (U. S. Geological Survey, USGS) 2015 年统计世界铼资源储量情况如表 1 所示, 世界铼储量约为 2 500 t, 其中智利的铼资源最为丰富, 储量约为 1 300 t, 占世界铼储量的 53%, 其次是美国, 其储量约为 390 t, 占世界铼储量的 16%, 俄罗斯的储量排名世界第三, 约为 310 t, 占世界铼储量的 12%。智利、美国、俄罗斯这 3 个国家的铼储量占到了世界铼储量的 80%, 铼资源的分布十分不均。

表 1 2015 年世界各国铼储量分布

国家	智利	美国	俄罗斯	哈萨克斯坦	亚美尼亚
铼储量/t	1300	390	310	190	95
储量占比/%	53	16	12	8	4
国家	秘鲁	加拿大	其他国家	总计	
铼储量/t	45	32	91	2500	
储量占比/%	2	1	4	100	

注: 数据来自 USGS。

我国的铼资源储量较少, 截至 2013 年, 我国探明的含铼矿石储量为 237 t, 但铼矿石品味低, 并且几乎全部伴生于钼矿中^[4]。即便我国含铼量最高的江西德兴斑岩铜钼矿床中的辉钼矿含铼量也只有 0.000 6% ~ 0.000 7%^[2]。

根据美国地质调查局 2014 发布的数据, 2010—2014 年铼主产国的铼产量如表 2 所示。

表 2 2010—2014 年铼主产国的铼产量统计 t

国家	年度				
	2010	2011	2012	2013	2014
智利	25.0	24.0	27.0	25.0	25.0
美国	6.1	8.6	7.9	7.1	8.5
波兰	4.7	6.0	8.1	7.5	7.6
乌兹别克斯坦	1.2	1.2	1.2	0.9	0.9
亚美尼亚	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4
哈萨克斯坦	3.0	3.0	3.0	2.5	0.3
其他国家	1.5	1.5	1.2	1.0	2.0
总计	41.7	44.6	48.7	44.3	44.7

注: 数据来自 USGS。

表 2 中可见, 2014 年全球铼产量约为 44.7 t, 智利为最大的产铼国, 2014 年该国的铼产量为 25 t, 占全球产量的 55.9%, 并且从 2010 年至今, 该国都是世界上最大的铼生产国。其后的是美国 (2014 年产铼 8.5 t)、波兰 (2014 年产铼 7.6 t) 等国家。世界生产的铼有 3/4 流向了美国, 2014 年美国铼的需求量

收稿日期: 2016-05-04

基金项目: 首都资源循环材料技术协同创新中心建设项目 (009000546616016); 资源环境及循环经济内涵发展定额项目 (033000514116005)

作者简介: 陈希 (1993-), 男, 硕士生; 谭哲 (1988-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为废旧稀土分散金属的回收利用, 通讯联系人, 010-67396263, zhe@bjut.edu.cn。

达到 33.3 t,大量使用在了先进飞机发动机的制造。我国铼产量不高,在 2 t/a 左右,但随着我国航空工业的飞速发展,需要大量的金属铼供应飞机发动机的生产。2015 年我国对稀散金属铼的需求量达 5 t,占到了世界铼产量的 10%。但是随着我国经济与科技发展,尤其在航空领域的显著进步,未来对铼的需求量会进一步提高,预计到 2030 年,我国对铼的需求量将达到 40 t/a 以上^[5]。但是我国铼资源储量不足,依靠进口会完全受制于人,如今美国已经将含铼高温合金废料作为铼的来源之一,用于弥补一次铼资源供应量的不足。据 USGS 统计,仅 2014 年美国就从高温合金废料中回收了 6 t 铼。而我国含铼高温合金报废后,由于回收意识不强,回收技术较薄弱,常对高温合金降级进行使用,使其中所含的铼并未能发挥其应有的价值。

本文中通过对目前国内外从高温合金废料回收铼的方法进行归纳总结,展示了金属铼回收的最新技术进展,对不同工艺方法的优缺点进行概括,分析各工艺适宜的应用范围以及不利于工业开展的原因,并在此基础上提出高温合金回收铼工艺的发展方向。

1 含铼高温合金的回收工艺流程

目前对含铼高温合金的主要回收方法概括如图 1 所示。首先将高温合金预处理后经氧化升华法、氧化酸浸法或高温碱熔法处理,过滤后的滤液可由离子交换法、萃取剂法或化学沉淀法等方法将铼分离富集。

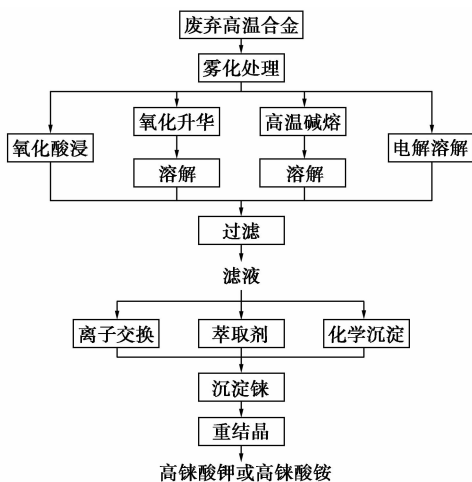


图 1 废弃含铼高温合金回收铼的主要工艺方法

1.1 氧化升华法

Heshmatpour 等^[6]用简便的氧化焙烧法回收 W-26% Re 和 Mo-10% Re 合金废料中的铼,将合金废料在 1 000℃ 纯氧条件下焙烧,合金中的铼几乎全部转化为 Re_2O_7 ,挥发后会在反应室温度较低区

域冷凝。收集并用水溶解后,加入氯化钾制得高铼酸钾,后续还可加氢还原制得纯铼粉末,铼的回收率可达 93.1%。其装置图如图 2^[6] 所示。

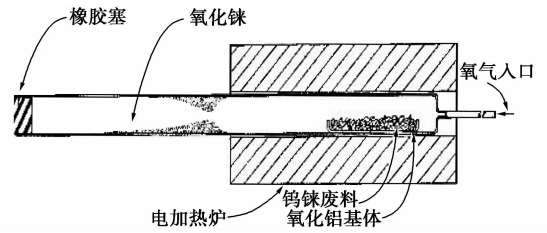


图 2 Heshmatpour 等的钨铼合金回收铼装置图

Singh 等^[7]对废弃的型号为 W_{97}Re_3 的合金线材进行了回收,其含铼量为 3.1% ~ 3.4%,线材先被截成最长 38 cm 的线段后,放入升华实验装置,装置如图 3^[7] 所示。

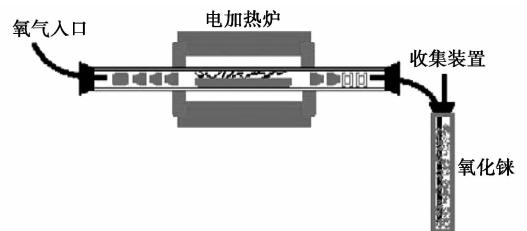


图 3 Singh 等的钨铼废线材回收装置图

在温度为 900℃,空气通入量 2 L/min 的条件下焙烧 20 h。氧化焙烧生成的 Re_2O_7 升华后在低温区冷凝。用氨水浸出并洗涤后除去杂质,铼的回收率为 65.1%。再用水洗涤得到较纯的高铼酸铵晶体,烘干后,用氢气还原得到铼金属粉末。其流程如图 4^[7] 所示。

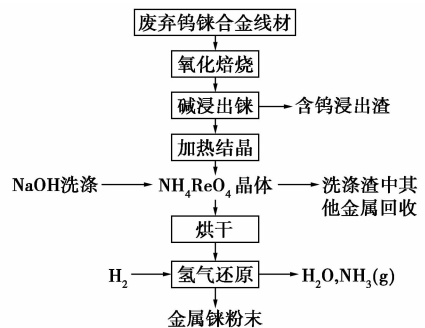


图 4 Singh 等从钨铼废线材回收铼工艺流程图

美国专利^[8]将含铼合金废料用高能球磨机研磨至 50 μm ,再在空气气氛下 1 000℃ 焙烧 3 h,用水溶解氧化废料中的 Re_2O_7 后可用沉淀法等方法对铼进行回收。

氧化升华法技术简便,工艺流程短,对不同成分配比的合金均能有较好的回收效果,并且回收过程中利用 Re_2O_7 升华温度低且溶于水的特点选择性回收合金中的铼,回收过程中其他重金属元素浸出量

少,废液易于处理,但能耗较高。

1.2 氧化酸浸法

王靖坤等^[9]采用氧化酸浸的方法浸出废弃铼钨高温合金,合金废料中钨、铼的质量分数为 7.11% 和 2.11%。首先将合金废料进行雾化制粉预处理,得到粒度分布在 75 ~ 100 μm 的颗粒。再将合金粉体在盐酸双氧水体系浸出 3 h,其中盐酸浓度 6 mol/L,液固体积质量比 6:1,氧化剂与合金分体的体积质量比为 2:1,反应温度 85℃。此条件下镍、钴、铼的浸出率均达到 99% 以上,钨等金属在浸出渣中得到了分离。

邱建辉等^[10]以钨、铼质量分数为 6.2% 和 2.99% 的废弃高温合金为原料,采用熔融雾化制粉制得粒度分布在 75 ~ 120 μm 的颗粒,将颗粒在硫酸双氧水体系下于 75℃ 浸出 6 h,硫酸的浓度为 3.5 mol/L,液固体积质量比为 8:1。此条件下镍、钴、铼的浸出率均可达 99%。此方法考虑到了使用盐酸的含氯浸出体系与氧化剂会产生氯酸根,氯酸根后续不易与铼分离,硫酸体系避免了此问题。

范兴祥等^[11]对废旧高温合金的硫酸浸出渣进行氧化酸浸处理,以回收浸出渣中的钨、钼、铼。在硫酸浸出渣中钨、钼、铼得到富集,使用一定比例配置的 HCl-H₂O₂-FeCl₃ 体系在浸出温度 70℃ 的条件下反应 5 h,钨、钼、铼的浸出率分别可达 97%、86%、91%,其中氧化酸浸体系中的 FeCl₃ 作为氧化剂促进 3 种金属元素的溶解,并对钼的溶解效果显著。

我国专利^[12]公开了一种废弃高温合金采用酸溶的回收办法。采用水雾化法,将合金废料处理成粒径 150 ~ 250 μm 的高温合金粉末,将粉末氧化酸浸后,进行固液分离,获得的滤液用离子交换技术提取回收铼,滤渣经氧化处理后进一步提取合金中的其他金属。其氧化酸浸流程如图 5 所示。

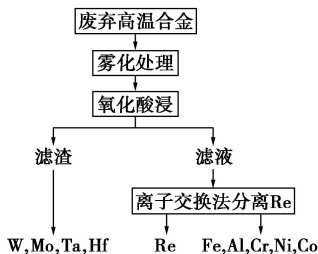


图 5 我国专利回收废弃高温合金工艺流程图

此类湿法回收废弃高温合金中的铼步骤简单,成本投入低,对铼的回收率较高,同时会浸出其他金属元素,利于对合金中各种元素综合回收,但同时产生大量废液,不易处理。

1.3 高温碱熔法

高温碱熔法是利用金属在高温下与熔融态钠碱

发生反应,高温合金的反应生成物中只有钨、钼、铼的钠盐可溶于水从而实现分离。孟晗琪等^[13]将含铼质量分数为 2% 的高温合金废料先经真空水雾化制粉工艺制得粒度在 100 μm 左右的废弃高温合金粉体。再将质量分数配比为 $w(\text{NaOH}):w(\text{Na}_2\text{CO}_3):w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 6:1:3$ 的碱、盐混合物与合金粉按质量比 1:2 混合,经 900℃ 下焙烧 1 h,碱熔物经 70 ~ 90℃ 水浸没 2.5 h,过滤后铼的回收率可达 93.78%。其工艺流程如图 6^[13] 所示。

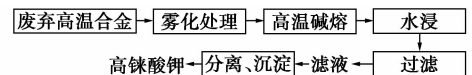


图 6 孟晗琪等利用碱熔法从废弃高温合金回收铼的工艺流程图

德国专利^[14]也介绍了碱熔法回收废弃高温合金中铼的工艺流程,该工艺将废弃高温合金破碎后与碱、盐混合物按适当比例混合,在 800 ~ 1 200℃ 煅烧 1 ~ 3 h。碱、盐混合物的配比因不同铼含量的合金而调整。

此种方法对铼有较好的回收率,对钨、钼等金属的回收也较便捷,但工艺能耗高,易产生重金属废液。

1.4 电解溶解法

美国专利^[15]针对含量复杂的高温合金设计了电解法来对其中的稀贵、稀散金属进行回收。合金中含有的元素包括 Re、Ta、W、Co、Ni、Cr、Al、Mo、Pt,如要对其回收,常用的氧化酸浸法对浸出液中各种元素的逐一分离较烦琐,而电解法可以将金属电解后分为电解液与阳极泥,实现不同电负性金属元素的分离。废弃的合金可铸成阳极板,预处理较简便。对阳极施加 0.05 ~ 5.00 Hz 的电流,反应后悬浮液中含有 Ni、Co、Cr、Al 和大部分的 Mo 以及一部分的 Re,其中的 Re 可通过离子交换得以分离。阳极泥中含有 Ta、Pt、W,少部分的 Mo 以及一部分的 Re。

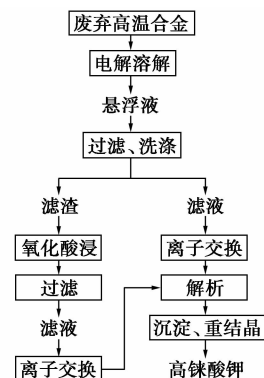


图 7 美国专利电解溶解法回收废弃高温合金的工艺流程图

对阳极泥进行氧化酸浸后的滤液可以通过离子交换法对 Re 进行分离。其流程如图 7 所示^[15]。

此种方法通用性较强,适合各种组分复杂的合金,虽工艺流程较长,但可对多种元素进行回收,此方法的不足是能耗较大,产生的废液较多,不易处理。

1.5 含铼高温合金回收工艺方法比较

以上 4 种回收高温合金的工艺方法的优缺点总结如表 3 所示。

表 3 高温合金回收工艺方法优缺点

回收方法	优点	缺点
氧化升华法	工艺流程短,通用性较好,选择性优,重金属污染少	能耗大,不利于其他元素回收
氧化酸浸法	成本低,反应时间短,回收率较高	废液量大,易产生废气,不易处理
高温碱熔法	回收率优于氧化酸浸法,易于回收其他主要金属	能耗大,产生废液
电解溶解法	通用性强,易回收多种合金元素	工艺流程长,能耗大,产生大量废液,不易处理

以上是目目前含铼高温合金回收的主要工艺方法,根据其工艺优缺点,未来回收处理技术的研发重点应围绕节能环保、工艺简单、合金各成分回收率高方向发展,实现含铼合金的清洁高效回收。

2 结论与展望

介绍了世界铼资源的供需情况以及国内外的回收现状,由于我国对铼资源的需求量越来越大,在达到一定累积量后开展含铼高温合金的回收,会弥补铼资源供应的不足,并缓解我国航空工业发展中铼的短缺。通过对国内外高温合金中铼回收工艺的总结,发现其不足之处主要集中于能耗大、工艺流程长、选择性不佳、对除铼以外的元素不易分离、环境污染大等问题,因而结合目前合金废料回收的新工艺提出以下研究发展方向。

(1)高能物理法辅助酸浸。在氧化酸浸的过程中附加以微波进行作用,由于微波的穿透性和选择加热性等特性会大幅加快酸浸反应的进程,提高效率,降低回收成本。Jafarifar 等^[16]已将微波用于含铼催化剂回收,浸出效率大幅提高。

(2)有机溶剂选择浸出。美国专利已经在此方向做出了研究,不同的有机溶剂对各种金属离子的溶解度不同^[17],寻找出合适的有机溶剂,既能选择浸出铼,又拥有较高的浸出率,是提高氧化升华法等方法铼回收率的研究方向之一。

(3)离子液体浸出。离子液体是全部由离子组

成的有机类离子化合物,作为溶剂时选择性溶解能力强,经过专门设计的离子液体可同时充当溶剂与萃取剂,提高回收效率,减少环境污染。

(4)膜分离技术应用于电解溶解。电解溶解法常因对电解液和阳极泥的后续处理步骤较长,而效率低、成本高。离子交换膜等膜分离技术可以实现特定离子在电解液中的转移,使多种离子相互分开,简化工艺流程,节约成本。

由此可见,技术创新与过程工艺优化将进一步降低高温合金废料中回收铼的成本,这将有利于铼资源的综合利用,使含铼高温合金真正成为城市矿产,成为一次铼资源的补充,使相关领域能够健康永续发展。

参考文献

- [1] 杨尚磊,陈艳,薛小怀,等. 铼(Re)的性质及应用研究现状[J]. 上海金属,2005,27(1):45-49.
- [2] 吴贤,李来平,张文钰,等. 铼的性质及铼资源分布[J]. 矿业快报,2008,(11):67-69.
- [3] 黎彤. 地壳元素丰度的若干统计特征[J]. 地质与勘探,1992,28(10):3-9.
- [4] 李红梅,贺小塘,赵雨,等. 铼的资源、应用和提取[J]. 贵金属,2014,35(2):77-81.
- [5] 黄翀,陈其慎,李颖,等. 2030 年全球及中国铼资源需求刍议[J]. 中国矿业,2014,23(9):9-11.
- [6] Heshmatpour B, McDonald R. Recovery and refining of rhenium, tungsten and molybdenum from W-Re, Mo-Re and other alloy scraps[J]. Journal of the Less Common Metals, 1982, 86(1): 121-128.
- [7] Singh Gaur R P, Wolfe T A, Braymiller S A. Recycling of rhenium-containing wire scrap[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 50:79-85.
- [8] Dasan B, Palanisamy B, Lipkin D M, et al. Rhenium recovery from superalloys and associated methods: US, 20080110767A1 [P]. 2008-05-15.
- [9] 王靖坤,孟晗琪,王治钧,等. 高温合金废料氧化酸浸工艺研究[J]. 有色金属:冶炼部分,2014,(5):1-4.
- [10] 郭建辉,苏涛,刘刚,等. 镍基含铼废合金氧化酸浸工艺[J]. 过程工程学报,2015,15(3):406-411.
- [11] 范兴祥,行卫东,董海刚,等. 从废旧高温合金的硫酸浸出渣中浸出分离钨钼铼[J]. 过程工程学报,2013,13(6):969-973.
- [12] 李进,杜明焕,马光,等. 一种含铼的高温合金废料的再生方法: CN,102978406A [P]. 2013-03-20.
- [13] 孟晗琪,吴贤,陈昆昆,等. 碱融-水浸法从高温合金废料中回收铼[J]. 有色金属工程,2014,4(4):44-46.
- [14] Erb M, Heine K, Jahn M, et al. Recycling of superalloys with the aid of an alkali metal salt bath: WO,200800810A1 [P]. 2008-01-03.
- [15] Stoller V, Olbrich A, Meese-Marktscheffel J, et al. Process for electrochemical decomposition of superalloys: US, 20080110767 [P]. 2008-05-15.
- [16] Jafarifar D, Daryanavard M R, Sheibani S. Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst[J]. Hydrometallurgy, 2005, 78(3/4):166-171.
- [17] Rizkalla N, Rokicki A. Recovery of rhenium: US, 7763096B2 [P]. 2010-07-27. ■