



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110129572 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201910527272.X

(22)申请日 2019.06.18

(71)申请人 中国科学院兰州化学物理研究所
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路18号

(72)发明人 郭勇 卢晓锋 李亦婧 梁晓静
王旭升 王帅 王立成

(74)专利代理机构 兰州智和专利代理事务所
(普通合伙) 62201

代理人 张英荷

(51)Int.Cl.

G22B 7/00(2006.01)

G22B 1/00(2006.01)

G22B 61/00(2006.01)

C01G 47/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种利用废旧镍基高温合金制备高纯铈酸铵的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用废旧镍基高温合金制备高纯铈酸铵的方法,是将废镍基高温合金放置于电解槽阳极的金属钛蓝中,以金属铜板作为阴极,以氯化镍和盐酸水溶液作为电解液电溶解合金;在电流密度为 $190\sim 240\text{A}/\text{m}^2$,电解液温度为 $30\sim 60^\circ\text{C}$ 下电化学反应 $2\sim 5\text{h}$;然后用新电解液置换电解槽内的电解液,以保持溶液中镍离子浓度小于 $80\text{g}/\text{L}$;固液分离收集阳极泥;将阳极泥置于石英舟内,通入氧气,先于 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 下氧化反应 $1\sim 3\text{h}$;再升温至 $350\sim 550^\circ\text{C}$ 继续氧化反应 $2\sim 5\text{h}$;氧化产物用氨水收集溶解七氧化二铈,冷却后过滤分离,得到铈酸铵固体。经检测,铈酸铵产品纯度大于 99.999% ,铈回收率大于 95.5% 。

1. 一种利用废旧镍基高温合金制备高纯铈酸铵的方法,包括以下工艺步骤:

(1) 将废镍基高温合金放置于电解槽阳极的金属钛篮中,以金属铜板作为阴极,以氯化镍和盐酸水溶液作为电解液电化学溶解合金;在电流密度为 $190\sim 240\text{A}/\text{m}^2$,电解液温度为 $30\sim 60^\circ\text{C}$ 下电化学反应 $2\sim 5\text{h}$;然后用新电解液置换电解槽内的电解液,以保持溶液中镍离子浓度小于 $80\text{g}/\text{L}$;固液分离收集阳极泥;

(2) 将阳极泥置于石英舟内,通入氧气,先于 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 下氧化反应 $1\sim 3\text{h}$;再升温至 $350\sim 550^\circ\text{C}$ 继续氧化反应 $2\sim 5\text{h}$;氧化产物用氨水收集溶解七氧化二铈,冷却后过滤分离,得到铈酸铵固体。

2. 如权利要求1所述一种利用废旧镍基高温合金制备高纯铈酸铵的方法,其特征在于:废镍基高温合金中铈的质量百分数为 $3\sim 7\%$ 。

3. 如权利要求1所述一种利用废旧镍基高温合金制备高纯铈酸铵的方法,其特征在于:电解液中,镍离子浓度为 $30\sim 50\text{g}/\text{L}$,盐酸浓度 $0.5\sim 1\text{mol}/\text{L}$ 。

4. 如权利要求1所述一种利用废旧镍基高温合金制备高纯铈酸铵的方法,其特征在于:通氧气流量为 $3000\sim 4500\text{ ml}/\text{min}$ 。

一种利用废旧镍基高温合金制备高纯铼酸铵的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提取废旧镍基高温合金中铼金属的方法,尤其涉及一种采用电化学方法溶解废旧镍基高温合金制备高纯铼酸铵的方法,属于冶金技术领域和电化学技术领域。

背景技术

[0002] 高温合金获得更出色的性能,需要向合金材料中添加铼、钨、铌、铬等金属以增强材料在高温状态下的综合性能。添加的稀有金属资源有限,大部分是一种稀散金属无独立矿源伴生于其他矿源存在。

[0003] 铼为银白色金属或灰到黑色粉末;熔点3180℃,沸点5627℃,相对密度20.53。金属铼非常硬,耐磨,耐腐蚀。外表与铂同,纯铼质软,有良好的机械性能。溶于稀硝酸或过氧化氢溶液。不溶于盐酸和氢氟酸中。在高温下,与硫的蒸气化合而形成硫化铼 ReS_2 。不与氢、氮作用,但可吸收 H_2 。化合价有3、4、6和7。能被氧化成很安定的七氧化二铼 Re_2O_7 ,这是铼的特殊性质。铼的供应有80%来自开采含铼矿物的焙烧烟灰收集的提取,有20%来自二次资源的回收利用。目前,金属铼的回收方法主要采用电化学溶解、高温氧化等方法,将含有铼的合金加工粉末在高温下进行氧化,收集升华的铼氧化物,而铼的回收率取决于合金粉末的粒度。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种利用废旧镍基高温合金制备高纯铼酸铵的方法。

[0005] 本发明利用废旧镍基高温合金制备高纯铼酸铵的方法,包括以下工艺步骤:

(1)将废镍基高温合金放置于电解槽阳极的金属钛篮中,以金属铜板作为阴极,以氯化铼和盐酸水溶液作为电解液电化学溶解合金;在电流密度为 $190\sim 240\text{A}/\text{m}^2$,电解液温度为 $30\sim 60^\circ\text{C}$ 下电化学反应 $2\sim 5\text{h}$;然后用新电解液置换电解槽内的电解液,以保持溶液中镍离子浓度小于 $80\text{g}/\text{L}$;固液分离收集阳极泥;

废镍基高温合金中铼的质量百分数为 $3\sim 7\%$;电解液中镍离子浓度为 $30\sim 50\text{g}/\text{L}$,盐酸浓度 $0.5\sim 1\text{mol}/\text{L}$ 。

[0006] (2)将阳极泥置于石英舟内,通入氧气(流量为 $3000\sim 4500\text{ml}/\text{min}$),先于 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 下氧化反应 $1\sim 3\text{h}$;再升温至 $350\sim 550^\circ\text{C}$ 继续氧化反应 $2\sim 5\text{h}$;氧化产物用氨水收集溶解七氧化二铼,冷却后过滤分离,得到铼酸铵固体。

[0007] 本发明通过电化学溶解废旧镍基高温合金控制铼集中分布于阳极泥,再在一定温度下氧化阳极泥中铼化合物,得到易升华的高价态铼氧化物,然后将高价态铼氧化物溶于氨水中制备出高纯铼酸铵。其化学反应式为:



经检测,本发明制备的铼酸铵产品纯度大于 99.999% ,铼回收率大于 95.5% 。

具体实施方式

[0008] 下面通过具体实施例对本发明制备高纯铼酸铵的方法及铼回收率作进一步说明。

[0009] 实施例1

(1) 取1000g废镍基高温合金(合金中铼的质量百分数为3%),放置于阳极的金属钛蓝中,以金属铜板作为阴极,以氯化镍和盐酸水溶液(镍离子浓度为30g/L,盐酸浓度0.5mol/L)作为电解液电化学溶解合金,在电流密度为190A/m²,电解液温度为30℃下电化学反应2h;然后用新的电解液置换电解槽内电解液,置换的体积为电解槽内溶液总体积的60%,以保持溶液中镍离子浓度小于80g/L;固液分离收集阳极泥;

(2) 将阳极泥置于石英舟内,水平放置于管式加热炉石英管中央位置,石英管的两边放置耐火堵头,通入氧气(流量3000 ml/min),升温至100℃,反应1h;继续通氧气,升温至350℃,反应2 h;用氨水收集溶解七氧化二铼,冷却后过滤分离,得到铼酸铵固体。

[0010] 检测铼酸铵中杂质含量,计算得到产品的质量百分数为99.999%。取出石英舟中的固体剩余物,称重计算得到铼回收率为95.5%。

[0011] 实施例2

(1) 取1000g废镍基高温合金(合金中铼的质量百分数为5%)放置于阳极的金属钛蓝中,以金属铜板作为阴极,以氯化镍和盐酸水溶液(镍离子浓度为40g/L,盐酸浓度0.8mol/L)作为电解液电化学溶解合金;在电流密度为220A/m²,电解液温度为40℃下电化学反应3h;然后用新的电解液置换电解槽内电解液,置换的体积为电解槽内溶液总体积的60%,以保持溶液中镍离子浓度小于80g/L,固液分离收集阳极泥;

(2) 将阳极泥置于石英舟内,水平放置于管式加热炉石英管中央位置,石英管的两边放置耐火堵头,通入氧气(3500 mL/min),升温至150℃,反应2h;继续通氧气,升温至400℃,反应3h;用氨水收集溶解七氧化二铼,冷却后过滤分离,得到铼酸铵固体。

[0012] 检测铼酸铵中杂质含量,计算得到产品的质量百分数为99.999%。取出石英舟中的固体剩余物,称重计算得到铼回收率为95.7%。

[0013] 实施例3

(1) 取1000g废镍基高温合金(合金中铼的质量百分数为5%)放置于阳极的金属钛蓝中,以金属铜板作为阴极,以氯化镍和盐酸水溶液(镍离子浓度为50g/L,盐酸浓度1 mol/L)作为电解液电化学溶解合金,在电流密度为220A/m²,电解液温度为50℃下电化学反应4h;然后用新的电解液置换电解槽内电解液,置换的体积为电解槽内溶液总体积的80%,以保持溶液中镍离子浓度小于80g/L,固液分离收集阳极泥;

(2) 将阳极泥置于石英舟内,水平放置于管式加热炉石英管中央位置,石英管的两边放置耐火堵头,通入氧气(流量4000 mL/min),先升温至150℃,反应2 h;继续通氧气升温至500℃,反应2 h,用氨水收集溶解七氧化二铼,冷却后过滤分离,得到铼酸铵固体。

[0014] 检测铼酸铵中杂质含量,计算得到产品的质量百分数为99.999%。取出石英舟中的固体剩余物,称重计算得到铼回收率为95.8%。

[0015] 实施例4

(1) 取1000g的废镍基高温合金(合金中铼的质量百分数为7%)放置于阳极的金属钛蓝中,以金属铜板作为阴极,以氯化镍和盐酸水溶液(镍离子浓度为40g/L,盐酸浓度1mol/L)作为电解液电化学溶解合金,在电流密度为240A/m²,电解液温度为60℃下电化学反应5h,

然后用新的电解液置换电解槽内电解液,置换的体积为电解槽内溶液总体积的100%,以保持溶液中镍离子浓度小于80g/L,固液分离收集阳极泥;

(2)将阳极泥置于石英舟内,水平放置于管式加热炉石英管中央位置,石英管的两边放置耐火堵头,通入氧气(4500 mL/min),先升温至200 °C,反应3h;继续通氧气升温至550°C,反应5 h;用氨水收集溶解七氧化二铈,冷却后过滤分离得到铈酸铵固体。

[0016] 检测铈酸铵中杂质含量,计算得到产品的质量百分数为99.999%。取出石英舟中的固体剩余物,称重计算得到铈回收率为95.9%。