



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102978406 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201210545642. 0

审查员 李清燕

(22) 申请日 2012. 12. 14

(73) 专利权人 西北有色金属研究院  
地址 710016 陕西省西安市未央路 96 号

(72) 发明人 李进 杜明焕 马光 吴贤  
孟晗琪 王靖坤 陈昆昆

(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213  
代理人 谭文琰

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006. 01)

C22B 3/04 (2006. 01)

C22B 23/00 (2006. 01)

C22B 34/00 (2006. 01)

C22B 59/00 (2006. 01)

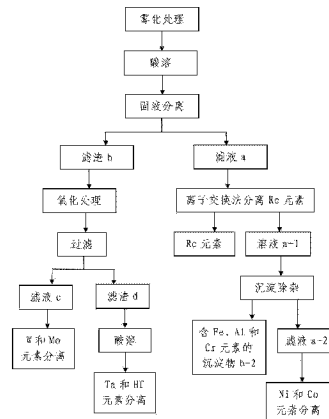
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种含铼的高温合金废料的再生方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含铼的高温合金废料的再生方法,包括以下步骤:一、雾化处理;二、酸溶;三、固液分离,获得滤液 a 和滤渣 b;四、对滤液 a 和滤渣 b 分别进行处理;其中,滤液 a 的处理过程如下:Re 元素分离、Re 元素分离后的溶液沉淀除杂、除杂后溶液中 Ni 和 Co 元素的分离;滤渣 b 的处理过程如下:氧化处理、过滤、自过滤后滤液中分离出 W 和 Mo 元素、过滤后滤渣经酸溶后分离出 Ta 和 Hf 元素。本发明方法步骤简单、实现方便、投入成本较低且所需时间较短、使用效果好,能有效解决现有高温合金废料回收方法存在的投入成本较大、操作过程繁琐、所需处理时间长、回收率低、不易工业化等问题。



1. 一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

步骤一、雾化处理:采用雾化方法,将被处理高温合金废料处理成粒径为  $30\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$  的高温合金粉末;

步骤二、酸溶:采用无机酸一,对步骤一中所述高温合金粉末进行充分溶解,并获得混合液一;

步骤三、固液分离:对步骤二中所述混合液一进行过滤,并相应获得滤液 a 和滤渣 b;其中,所述滤渣 b 中含有 W、Ta、Hf、Zr、Nb、Ti 和 Mo 元素中的多种元素,且所述滤液 a 中含有 Ni、Co、Cr、Al、Fe 和 Mo 元素中的多种元素和 Re 元素;

步骤四、对步骤三中所获得的滤液 a 和滤渣 b 分别进行处理;

其中,所述滤液 a 的处理过程如下:

步骤 4011、Re 元素分离:采用离子交换法自所述滤液 a 中分离出 Re 元素,并相应获得 Re 元素分离后的溶液 a-1,所述溶液 a-1 中含有 Ni、Co、Cr、Al、Fe 和 Mo 元素中的多种元素;

步骤 4012、沉淀除杂:步骤 4011 中所述溶液 a-1 充分沉淀后通过过滤获得沉淀物 b-2 和滤液 a-2,所述沉淀物 b-2 中含有 Fe、Al 和 Cr 元素中的一种或多种;所述滤液 a-2 中含有 Ni 和 Co 元素;

步骤 4013、Ni 和 Co 元素分离:对步骤 4012 中所述滤液 a-2 中的 Ni 元素和 Co 元素分别进行分离;

所述滤渣 b 的处理过程如下:

步骤 4021、氧化处理:先将所述滤渣 b 加入 NaOH 溶液内,再向所述 NaOH 溶液内加入氧化剂,且在  $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理并获得混合液二,此时所述滤渣 b 中的 W 和 Mo 元素均以可溶性钠盐形式存于所述混合液二中;

步骤 4022、过滤:对步骤 4021 中所述混合液二进行过滤,并获得滤液 c 和滤渣 d;所述滤液 c 中含有 W 和 Mo 元素,且滤渣 d 中含有 Ta 和 Hf 元素;

步骤 4023、W 和 Mo 元素分离:对步骤 4022 中所述滤液 c 中的 W 元素和 Mo 元素分别进行分离;

步骤 4024、酸溶:采用无机酸二,对步骤 4022 中所述滤渣 d 进行充分溶解,并相应获得混合液三;

步骤 4025、Ta 和 Hf 元素分离:对所述混合液三中的 Ta 元素和 Hf 元素分别进行分离;

步骤二中所述无机酸一为盐酸和硫酸的一种或两种,步骤 4024 中所述的无机酸二为氢氟酸;

步骤 4021 中所述的氧化剂为  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、硝酸、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  或  $\text{O}_3$ ,所加入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和硝酸与所述 NaOH 溶液的体积比均为  $1 : (5 \sim 25)$ ;每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{O}_3$  所对应的所述 NaOH 溶液的体积均为  $(5 \sim 25)\ \text{ml}$ 。

2. 按照权利要求 1 所述的一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征在于:步骤一中所采用的雾化方法为水雾化法或气雾化法。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征在于:步骤二中采用无机酸一对步骤一中所述高温合金粉末进行充分溶解时,还需在所述无机酸一中添加氧化剂,且所添加的氧化剂为  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、硝酸、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  或  $\text{O}_3$ ,所加入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和硝酸与所

述无机酸一的体积比均为 1 : (5 ~ 25);每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{O}_3$  所对应的所述无机酸一的体积均为 (5 ~ 25) ml。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征在于:步骤三中所述滤渣 b 中含有步骤一中所述被处理高温合金废料中所有的 W、Ta、Hf、Zr、Nb 和 Ti 元素,且所述滤液 a 中含有所述被处理高温合金废料中所有的 Ni、Co、Cr、Al、Re 和 Fe 元素。

5. 按照权利要求 1 或 2 所述的一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征在于:步骤 4013 中对 Ni 元素和 Co 元素分别进行分离时,均采用溶剂萃取法进行分离。

6. 按照权利要求 1 或 2 所述的一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征在于:步骤 4023 中对 W 元素和 Mo 元素分别进行分离时,均采用离子交换法进行分离;步骤 4025 中对所述混合液三中的 Ta 元素和 Hf 元素分别进行分离时,均采用溶剂萃取法进行分离。

7. 按照权利要求 1 或 2 所述的一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征在于:步骤 4021 中所述 NaOH 溶液的质量百分数为 10% ~ 50%;且将所述滤渣 b 加入 NaOH 溶液内时,每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积为 (4 ~ 15) ml。

8. 按照权利要求 1 或 2 所述的一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征在于:步骤一中所述被处理高温合金废料的主要组分为 Ni、Co、Cr 和 Al 元素中的一种或多种,且所述被处理高温合金废料的次要组分为 Re、Mo、W、Ta、Hf、Zr 和 Nb 元素中的一种或多种。

## 一种含铼的高温合金废料的再生方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,尤其是涉及一种含铼的高温合金废料的再生方法。

### 背景技术

[0002] 高温合金中除含有镍、钴、铬等主金属外,还含有大量贵重的稀有金属,如铼、钨、钼、铌和钽等,是制造航空航天发动机热端部件的关键材料,也是大型动力设备,如工业燃气轮机、氦气轮机、烟气轮机、火力发电机组等装置的核心材料,它具有高强度、抗氧化性、耐磨性、耐腐蚀性等性能而广泛用于航空航天、电力、汽车、冶金、玻璃制造、原子能等工业领域。目前,国际市场上每年消费高温合金材料近 30 万吨。

[0003] 由于高温合金中含有大量的贵重稀有金属,因此高温合金的回收工作具有良好的前景,特别是目前在航空发动机领域大量应用的第二、三代单晶高温合金中含有最多 6wt% 的金属铼。这些到达使用期限的航空部件以及在生成这些部件过程中所产生的废料,是回收稀有金属的重要原料来源。

[0004] 目前公知的用于回收高温合金废料中的有价金属元素的方法有多种,如火法、湿法冶金以及电化学法,但是这些方法要么是投资密集型,要么需要复杂的实施方式,使得它们均不是一种切实可行的、经济的处理高温合金废料的方法。

[0005] 例如,采用火法精炼处理废旧高温合金,首先要对这些废料按照合金牌号进行归类,再通过超声波洗涤清理,然后通过喷砂处理等方法去除合金表面涂层,最后再进行火法精炼提纯。采用此种方法需要大量资金购买超声波清理设备、真空熔炼及提纯设备,是典型的投资密集型方法,且该方法存在能耗高、难以完全去除废料中的有害杂质而影响高温合金性能和使用寿命、不能处理种类混杂的高温合金废料等缺点。

[0006] 另外,一些电化学方法,如 DE 10155791C 1 公开了一种电化学处理废旧高温合金的方法,该方法首先将高温合金废料浇铸成片,然后在无氧无机酸中进行电化学处理。众所周知,电化学处理过程中常常发生阳极钝化,阻止电解的继续进行。虽然可通过向电解质溶液中加入一定量的水或者以一定频率转换电解电流极性来解决阳极钝化问题,但电化学法很难处理大尺寸废料,即使处理一些较小的高温合金碎片也需要较长时间。如 2003 年 05 月 21 日公开的专利 CN1418985A 中所记载的内容,电化学处理 10.4Kg 的高温合金碎片,至少要 25 个小时以上的时间,可见电化学法处理高温合金废料在工业上是不可行的。

[0007] 2009 年 07 月 08 日公告的专利 CN 101479394A 中公开了一种借助于碱金属盐浴分解含铼高温合金废料,然后回收铼等贵金属的方法。该方法虽然便于回收合金中的铼,但是高温合金中的铼在强氧化环境下容易挥发,造成回收率大大降低;而且在焙烧过程中需要加入大量碱,目前没有一种耐火材料或金属或合金可经受住如此强烈的腐蚀;同时,被腐蚀的耐火材料或金属或合金在后续处理过程会带入大量杂质,难以处理。

### 发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术中的不足,提供一种含铼的高温合金废料的再生方法,其方法步骤简单、实现方便、投入成本较低且所需时间较短、使用效果好,能有效解决现有高温合金废料回收方法存在的投入成本较大、操作过程繁琐、所需处理时间长、回收率低、不易工业化等问题。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

[0010] 步骤一、雾化处理:采用雾化方法,将被处理高温合金废料处理成粒径为  $30\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$  的高温合金粉末;

[0011] 步骤二、酸溶:采用无机酸一,对步骤一中所述高温合金粉末进行充分溶解,并获得混合液一;

[0012] 步骤三、固液分离:对步骤二中所述混合液一进行过滤,并相应获得滤液 a 和滤渣 b;其中,所述滤渣 b 中含有 W、Ta、Hf、Zr、Nb、Ti 和 Mo 元素中的多种元素,且所述滤液 a 中含有 Ni、Co、Cr、Al、Fe 和 Mo 元素中的多种元素和 Re 元素;

[0013] 步骤四、对步骤三中所获得的滤液 a 和滤渣 b 分别进行处理;

[0014] 其中,所述滤液 a 的处理过程如下:

[0015] 步骤 4011、Re 元素分离:采用离子交换法自所述滤液 a 中分离出 Re 元素,并相应获得 Re 元素分离后的溶液 a-1,所述溶液 a-1 中含有 Ni、Co、Cr、Al、Fe 和 Mo 元素中的多种元素;

[0016] 步骤 4012、沉淀除杂:步骤 4011 中所述溶液 a-1 充分沉淀后通过过滤获得沉淀物 b-2 和滤液 a-2,所述沉淀物 b-2 中含有 Fe、Al 和 Cr 元素中的一种或多种;所述滤液 a-2 中含有 Ni 和 Co 元素;

[0017] 步骤 4013、Ni 和 Co 元素分离:对步骤 4012 中所述滤液 a-2 中的 Ni 元素和 Co 元素分别进行分离;

[0018] 所述滤渣 b 的处理过程如下:

[0019] 步骤 4021、氧化处理:先将所述滤渣 b 加入 NaOH 溶液内,再向所述 NaOH 溶液内加入氧化剂,且在  $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理并获得混合液二,此时所述滤渣 b 中的 W 和 Mo 元素均以可溶性钠盐形式存于所述混合液二中;

[0020] 步骤 4022、过滤:对步骤 4021 中所述混合液二进行过滤,并获得滤液 c 和滤渣 d;所述滤液 c 中含有 W 和 Mo 元素,且滤渣 d 中含有 Ta 和 Hf 元素;

[0021] 步骤 4023、W 和 Mo 元素分离:对步骤 4022 中所述滤液 c 中的 W 元素和 Mo 元素分别进行分离;

[0022] 步骤 4024、酸溶:采用无机酸二,对步骤 4022 中所述滤渣 d 进行充分溶解,并相应获得混合液三;

[0023] 步骤 4025、Ta 和 Hf 元素分离:对所述混合液三中的 Ta 元素和 Hf 元素分别进行分离。

[0024] 上述一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征是:步骤一中所采用的雾化方法为水雾化法或气雾化法。

[0025] 上述一种含铼的高温合金废料的再生方法,其特征是:步骤二中采用无机酸一对步骤一中所述高温合金粉末进行充分溶解时,还需在所述无机酸一中添加氧化剂,且所添

加的氧化剂为  $H_2O_2$ 、硝酸、 $NaClO_3$ 、 $Cl_2$  或  $O_3$ ，所加入的  $H_2O_2$  和硝酸与所述无机酸一的体积比均为 1 : (5 ~ 25)；每 1g 所述  $NaClO_3$ 、 $Cl_2$  和  $O_3$  所对应的所述无机酸一的体积均为 (5 ~ 25) ml。

[0026] 上述一种含铌的高温合金废料的再生方法，其特征是：步骤二中所述无机酸一为盐酸和硫酸的一种或两种，步骤 4024 中所述的无机酸二为氢氟酸。

[0027] 上述一种含铌的高温合金废料的再生方法，其特征是：步骤三中所述滤渣 b 中含有步骤一中所述被处理高温合金废料中所有的 W、Ta、Hf、Zr、Nb 和 Ti 元素，且所述滤液 a 中含有所述被处理高温合金废料中所有的 Ni、Co、Cr、Al、Re 和 Fe 元素。

[0028] 上述一种含铌的高温合金废料的再生方法，其特征是：步骤 4013 中对 Ni 元素和 Co 元素分别进行分离时，均采用溶剂萃取法进行分离。

[0029] 上述一种含铌的高温合金废料的再生方法，其特征是：步骤 4023 中对 W 元素和 Mo 元素分别进行分离时，均采用离子交换法进行分离；步骤 4025 中对所述混合液三中的 Ta 元素和 Hf 元素分别进行分离时，均采用溶剂萃取法进行分离。

[0030] 上述一种含铌的高温合金废料的再生方法，其特征是：步骤 4021 中所述的氧化剂为  $H_2O_2$ 、硝酸、 $NaClO_3$ 、 $Cl_2$  或  $O_3$  步骤 4021 中所述的氧化剂为  $H_2O_2$ 、硝酸、 $NaClO_3$ 、 $Cl_2$  或  $O_3$ ，所加入的  $H_2O_2$  和硝酸与所述 NaOH 溶液的体积比均为 1 : (5 ~ 25)，每 1g 所述  $NaClO_3$ 、 $Cl_2$  和  $O_3$  所对应的所述 NaOH 溶液的体积均为 (5 ~ 25) ml。

[0031] 上述一种含铌的高温合金废料的再生方法，其特征是：步骤 4021 中所述 NaOH 溶液的质量百分数为 10% ~ 50%；且将所述滤渣 b 加入 NaOH 溶液内时，每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积为 (4 ~ 15) ml。

[0032] 上述一种含铌的高温合金废料的再生方法，其特征是：步骤一中所述被处理高温合金废料的主要组分为 Ni、Co、Cr 和 Al 元素中的一种或多种，且所述被处理高温合金废料的次要组分为 Re、Mo、W、Ta、Hf、Zr 和 Nb 元素中的一种或多种。

[0033] 本发明与现有技术相比具有以下优点：

[0034] 1、方法步骤简单、实现方便且投入成本较低。

[0035] 2、所需时间较短，只需几个小时便可完成含铌高温合金废料的再生处理过程，易于实现工业化，具有良好的应用前景。

[0036] 3、设计合理，首先借助雾化方法将合金雾化成细小的金属粉末，然后采用无机酸溶解、分离等步骤，回收高温合金废料中镍、钴等战略金属、以及铌、钨、钽、钿等非常贵重的稀有金属。

[0037] 4、使用效果好且实用价值高，能对各种含铌的高温合金废料进行高效回收处理，包括由多个种类高温合金混杂后的高温合金废料，并且不会对高温合金性能和使用寿命等造成影响；同时，本发明的回收率高，被处理高温合金废料中铌、钨、钽、钿等非常贵重的稀有金属元素的回收率均在 98% 以上，镍、钴等战略金属元素的回收率均在 95% 以上；另外，本发明所引入的杂质非常少。

[0038] 综上所述，本发明方法步骤简单、实现方便、投入成本较低且所需时间较短、使用效果好，能有效解决现有高温合金废料回收方法存在的投入成本较大、操作过程繁琐、所需处理时间长、回收率低、不易工业化等问题。

[0039] 下面通过附图和实施例，对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

## 附图说明

[0040] 图 1 为本发明的方法流程框图。

## 具体实施方式

[0041] 如图 1 所示的一种含铼的高温合金废料的再生方法,包括以下步骤:

[0042] 步骤一、雾化处理:采用雾化方法,将被处理高温合金废料处理成粒径为  $30\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$  的高温合金粉末。

[0043] 步骤二、酸溶:采用无机酸一,对步骤一中所述高温合金粉末进行充分溶解,并获得混合液一。

[0044] 步骤三、固液分离:对步骤二中所述混合液一进行过滤,并相应获得滤液 a 和滤渣 b;其中,所述滤渣 b 中含有 W、Ta、Hf、Zr、Nb、Ti 和 Mo 元素中的多种元素,且所述滤液 a 中含有 Ni、Co、Cr、Al、Fe 和 Mo 元素中的多种元素和 Re 元素。

[0045] 步骤四、对步骤三中所获得的滤液 a 和滤渣 b 分别进行处理。

[0046] 其中,所述滤液 a 的处理过程如下:

[0047] 步骤 4011、Re 元素分离:采用离子交换法自所述滤液 a 中分离出 Re 元素,并相应获得 Re 元素分离后的溶液 a-1,所述溶液 a-1 中含有 Ni、Co、Cr、Al、Fe 和 Mo 元素中的多种元素;

[0048] 步骤 4012、沉淀除杂:步骤 4011 中所述溶液 a-1 充分沉淀后通过过滤获得沉淀物 b-2 和滤液 a-2,所述沉淀物 b-2 中含有 Fe、Al 和 Cr 元素中的一种或多种;所述滤液 a-2 中含有 Ni 和 Co 元素;

[0049] 步骤 4013、Ni 和 Co 元素分离:对步骤 4012 中所述滤液 a-2 中的 Ni 元素和 Co 元素分别进行分离。

[0050] 所述滤渣 b 的处理过程如下:

[0051] 步骤 4021、氧化处理:先将所述滤渣 b 加入 NaOH 溶液内,再向所述 NaOH 溶液内加入氧化剂,且在  $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理并获得混合液二,此时所述滤渣 b 中的 W 和 Mo 元素均以可溶性钠盐形式存于所述混合液二中;

[0052] 实际进行氧化处理时,所述氧化剂为  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、硝酸、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  或  $\text{O}_3$ ,所加入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和硝酸与所述 NaOH 溶液的体积比均为  $1 : (5 \sim 25)$ ,每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{O}_3$  所对应的所述 NaOH 溶液的体积均为  $(5 \sim 25)\ \text{ml}$ 。所述 NaOH 溶液的质量百分数为  $10\% \sim 50\%$ ;且将所述滤渣 b 加入 NaOH 溶液内时,每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积为  $(4 \sim 15)\ \text{ml}$ 。

[0053] 步骤 4022、过滤:对步骤 4021 中所述混合液二进行过滤,并获得滤液 c 和滤渣 d;所述滤液 c 中含有 W 和 Mo 元素,且滤渣 d 中含有 Ta 和 Hf 元素;

[0054] 步骤 4023、W 和 Mo 元素分离:对步骤 4022 中所述滤液 c 中的 W 元素和 Mo 元素分别进行分离;

[0055] 步骤 4024、酸溶:采用无机酸二,对步骤 4022 中所述滤渣 d 进行充分溶解,并相应获得混合液三;

[0056] 步骤 4025、Ta 和 Hf 元素分离:对所述混合液三中的 Ta 元素和 Hf 元素分别进行分离。

[0057] 实施例 1

[0058] 本实施例中,含铼的高温合金废料的再生方法包括以下步骤:

[0059] 步骤一、雾化处理:采用气雾化方法,将被处理高温合金废料处理成粒径为  $150\ \mu\text{m} \sim 250\ \mu\text{m}$  的高温合金粉末。

[0060] 步骤二、酸溶:采用盐酸,对步骤一中所述高温合金粉末进行充分溶解,并获得混合液一。

[0061] 本实施例中,所采用盐酸的质量百分数为 30%。实际使用时,可根据具体需要,将所采用盐酸的质量百分数在 10% ~ 36% 的范围内进行相应调整。

[0062] 实际操作过程中,采用无机酸一对步骤一中所述高温合金粉末进行充分溶解时,还需在所述无机酸一中添加氧化剂,且所添加的氧化剂为  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、硝酸、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  或  $\text{O}_3$ ,所加入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和硝酸与所述无机酸一的体积比均为 1 : (5 ~ 25);每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{O}_3$  所对应的所述无机酸一的体积均为 (5 ~ 25) ml。

[0063] 本实施例中,所加入的氧化剂为  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,实际进行氧化处理时,也可以其它类型的氧化剂。并且,所加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  与所述无机酸一的体积比为 1 : 10。

[0064] 实际进行酸溶时,也可以不在所述无机酸一中加入氧化剂。

[0065] 步骤三、固液分离:对步骤二中所述混合液一进行过滤,并相应获得滤液 a 和滤渣 b;其中,所述滤渣 b 中含有 W、Ta、Hf、Zr、Nb、Ti 和 Mo 元素中的多种元素,且所述滤液 a 中含有 Ni、Co、Cr、Al、Fe 和 Mo 元素中的多种元素和 Re 元素。

[0066] 本实施例中,所述滤渣 b 中含有步骤一中所述被处理高温合金废料中所有的 W、Ta、Hf、Zr、Nb 和 Ti 元素,且所述滤液 a 中含有所述被处理高温合金废料中所有的 Ni、Co、Cr、Al、Re 和 Fe 元素。

[0067] 另外,所述滤渣 b 中含有所述被处理高温合金废料中的部分 Mo 元素。且所述滤液 a 中含有所述被处理高温合金废料中的部分 Mo 元素,所述被处理高温合金废料中的其它元素均作为次要成分或痕量存在。

[0068] 步骤四、对步骤三中所获得的滤液 a 和滤渣 b 分别进行处理。

[0069] 其中,所述滤液 a 的处理过程如下:

[0070] 步骤 4011、Re 元素分离:采用离子交换法自所述滤液 a 中分离出 Re 元素,并相应获得 Re 元素分离后的溶液 a-1,所述溶液 a-1 中含有 Ni、Co、Cr、Al、Fe 和 Mo 元素中的多种元素。

[0071] 本实施例中,步骤 4011 中采用离子交换法自所述滤液 a 中分离出 Re 元素时,采用强碱性阴离子交换树脂进行分离。并且采用的所述强碱性阴离子交换树脂为苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂。

[0072] 离子交换完成后,采用质量百分数为 6% ~ 20% 的氨水对吸附在所述强碱性阴离子交换树脂上的 Re 元素进行洗脱。

[0073] 步骤 4012、沉淀除杂:步骤 4011 中所述溶液 a-1 充分沉淀后通过过滤获得沉淀物 b-2 和滤液 a-2,所述沉淀物 b-2 中含有 Fe、Al 和 Cr 元素中的一种或多种;所述滤液 a-2 中含有 Ni 和 Co 元素。

[0074] 所述沉淀物 b-2 中 Fe、Al 和 Cr 元素的分离,采用常规分离方法。

[0075] 步骤 4013、Ni 和 Co 元素分离:对步骤 4012 中所述滤液 a-2 中的 Ni 元素和 Co 元



素分别进行分离。

[0076] 本实施例中,对 Ni 元素和 Co 元素分别进行分离时,均采用溶剂萃取法进行分离。并且,所采用的溶剂萃取法均按常规萃取方法进行分离提纯。实际使用时,也可以采用其它常规分离方法,对 Ni 元素和 Co 元素进行分离。

[0077] 所述滤渣 b 的处理过程如下:

[0078] 步骤 4021、氧化处理:先将所述滤渣 b 加入 NaOH 溶液内,再向所述 NaOH 溶液内加入氧化剂,且在 40℃~90℃温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理并获得混合液二,此时所述滤渣 b 中的 W 和 Mo 元素均以可溶性钠盐形式存于所述混合液二中。

[0079] 本实施例中,所加入的氧化剂为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,实际进行氧化处理时,也可以其它类型的氧化剂。

[0080] 本实施例中,所述 NaOH 溶液的质量百分数为 30%,每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积为 10ml,所加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 NaOH 溶液的体积比为 1 : 10,且在 70℃温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理。

[0081] 实际进行氧化处理时,可根据具体需要,将 NaOH 溶液的质量百分数在 10%~50% 范围内进行相应调整,每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积在 (4~15)ml 的范围内进行相应调整,并将所加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 NaOH 溶液的体积比为 1 : (5~25) 的范围内进行相应调整,且在 70℃温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理。

[0082] 步骤 4022、过滤:对步骤 4021 中所述混合液二进行过滤,并获得滤液 c 和滤渣 d;所述滤液 c 中含有 W 和 Mo 元素,且滤渣 d 中含有 Ta 和 Hf 元素。

[0083] 本实施例中,所述无机酸二为氢氟酸。并且,所采用的氢氟酸为市售氢氟酸。

[0084] 实际使用时,也可以采用其它类型的无机酸。

[0085] 步骤 4023、W 和 Mo 元素分离:对步骤 4022 中所述滤液 c 中的 W 元素和 Mo 元素分别进行分离。

[0086] 本实施例中,对 W 元素和 Mo 元素分别进行分离时,均采用离子交换法进行分离,且均采用强碱性阴离子交换树脂进行分离。实际分离时,也可以采用其它的常用分离方法,分别对 W 元素和 Mo 元素进行分离。

[0087] 步骤 4024、酸溶:采用无机酸二,对步骤 4022 中所述滤渣 d 进行充分溶解,并相应获得混合液三。

[0088] 步骤 4025、Ta 和 Hf 元素分离:对所述混合液三中的 Ta 元素和 Hf 元素分别进行分离。

[0089] 本实施例中,对所述混合液三中的 Ta 元素和 Hf 元素分别进行分离时,均采用溶剂萃取法进行分离。实际分离时,也可以采用其它的常用分离方法,对所述混合液三中的 Ta 元素和 Hf 元素进行分离。

[0090] 实施例 2

[0091] 本实施例中,与实施例 1 不同的是:步骤一中采用水雾化方法,将被处理高温合金废料处理成粒径为 150 μm~250 μm 的高温合金粉末;步骤二中所采用的无机酸一为硫酸,所述硫酸的质量百分数为 60%,实际使用时可根据具体需要,将所采用硫酸的质量百分数 20%~98% 的范围内进行相应调整;步骤二中所加入的氧化剂为 NaClO<sub>3</sub> (固态);每 1g 所述 NaClO<sub>3</sub> 所对应所述无机酸一的体积为 15ml;步骤 4021 中所加入的氧化剂为 NaClO<sub>3</sub>,所

述 NaOH 溶液的质量百分数为 40%，每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积为 8ml，每 1g 所述 NaClO<sub>3</sub> 所对应所述 NaOH 溶液的体积为 15ml，且在 80℃ 温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理。本实施例中，其余步骤和工艺参数均与实施例 1 相同。

#### [0092] 实施例 3

[0093] 本实施例中，与实施例 1 不同的是：步骤一中采用气雾化方法，将被处理高温合金废料处理成粒径为 30 μm ~ 80 μm 的高温合金粉末；步骤二中所采用的无机酸一为硫酸，所述硫酸的质量百分数为 98%，实际使用时可根据具体需要，将所采用硫酸的质量百分数 20% ~ 98% 的范围内进行相应调整；步骤二中所加入的氧化剂为硝酸，且所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 25；步骤 4021 中所加入的氧化剂为硝酸，所述 NaOH 溶液的质量百分数为 50%，每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积为 15ml，所加入硝酸与 NaOH 溶液的体积比为 1 : 25，且在 40℃ 温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理；步骤二中和步骤 4021 中所采用硝酸的质量百分数均为 40%，实际使用时可根据具体需要，对所采用硝酸的质量百分数 10% ~ 65% 的范围内进行相应调整。本实施例中，其余步骤和工艺参数均与实施例 1 相同。

#### [0094] 实施例 4

[0095] 本实施例中，与实施例 1 不同的是：步骤一中采用气雾化方法，将被处理高温合金废料处理成粒径为 80 μm ~ 180 μm 的高温合金粉末；步骤二中所采用的无机酸一为硫酸，所述硫酸的质量百分数为 20%，所加入的氧化剂为 Cl<sub>2</sub>，每 1g 所述 Cl<sub>2</sub> 所对应所述无机酸一的体积为 5ml；步骤 4021 中所加入的氧化剂为 Cl<sub>2</sub>，所述 NaOH 溶液的质量百分数为 20%，每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积为 4ml，每 1g 所述 Cl<sub>2</sub> 所对应所述 NaOH 溶液的体积为 5ml，且在 50℃ 温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理。本实施例中，其余步骤和工艺参数均与实施例 1 相同。

#### [0096] 实施例 5

[0097] 本实施例中，与实施例 1 不同的是：步骤一中采用水雾化方法，将被处理高温合金废料处理成粒径为 200 μm ~ 300 μm 的高温合金粉末；步骤二中所采用的无机酸一为硫酸，所述硫酸的质量百分数为 40%，每 1g 所述 O<sub>3</sub> 所对应的所述无机酸一的体积为 12ml；步骤 4021 中所加入的氧化剂为 O<sub>3</sub>，所述 NaOH 溶液的质量百分数为 10%，每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积为 12ml，每 1g 所述 O<sub>3</sub> 所对应的所述 NaOH 溶液的体积均为 12ml，且在 60℃ 温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理。本实施例中，其余步骤和工艺参数均与实施例 1 相同。

#### [0098] 实施例 6

[0099] 本实施例中，与实施例 1 不同的是：步骤一中采用水雾化方法，将被处理高温合金废料处理成粒径为 100 μm ~ 200 μm 的高温合金粉末；步骤二中所采用的无机酸一为硫酸，所述硫酸的质量百分数为 75%，所加入的氧化剂为 O<sub>3</sub>，且每 1g 所述 O<sub>3</sub> 所对应的所述无机酸一的体积为 18ml；步骤 4021 中所加入的氧化剂为 O<sub>3</sub>，所述 NaOH 溶液的质量百分数为 25%，每 1g 所述滤渣 b 所需 NaOH 溶液的体积为 6ml，每 1g 所述 O<sub>3</sub> 所对应的所述 NaOH 溶液的体积为 12ml，且在 90℃ 温度条件下对所述滤渣 b 进行氧化处理。本实施例中，其余步骤和工艺参数均与实施例 1 相同。

#### [0100] 实施例 7

[0101] 本实施例中,与实施例 1 不同的是:步骤一中采用水雾化方法,将被处理高温合金废料处理成粒径为  $100\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$  的高温合金粉末;步骤二中所采用的无机酸一为盐酸,所述盐酸的质量百分数为 10%;步骤二中所加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  与所述无机酸一的体积比为 1 : 5;步骤 4021 中所加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  与所述无机酸一的体积比为 1 : 5。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 1 相同。

[0102] 实施例 8

[0103] 本实施例中,与实施例 7 不同的是:步骤二中所采用的无机酸一为盐酸,所述盐酸的质量百分数为 20%;步骤二中所加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  与所述无机酸一的体积比为 1 : 25;步骤 4021 中所加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  与所述无机酸一的体积比为 1 : 25。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 7 相同。

[0104] 实施例 9

[0105] 本实施例中,与实施例 7 不同的是:步骤二中所采用的无机酸一为盐酸,所述盐酸的质量百分数为 36%。步骤二中所加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  与所述无机酸一的体积比为 1 : 15;步骤 4021 中所加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  与所述无机酸一的体积比为 1 : 15。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 7 相同。

[0106] 实施例 10

[0107] 本实施例中,与实施例 1 不同的是:步骤二中采用无机酸一对所述高温合金粉末进行充分溶解时,所述无机酸一中未添加氧化剂。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 1 相同。

[0108] 实施例 11

[0109] 本实施例中,与实施例 1 不同的是:步骤二中所采用的无机酸一为盐酸和硫酸的混合物,所述盐酸和硫酸的体积比为 1 : 1,实际使用时,可根据具体需要,对所述盐酸和硫酸的体积比进行相应调整;步骤二中所加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  与所述无机酸一的体积比为 1 : 20;步骤 4021 中所加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  与所述无机酸一的体积比为 1 : 20。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 1 相同。

[0110] 实施例 12

[0111] 本实施例中,与实施例 3 不同的是:步骤二中所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 5;步骤 4021 中所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 5。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 3 相同。

[0112] 实施例 13

[0113] 本实施例中,与实施例 3 不同的是:步骤二中所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 25;步骤 4021 中所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 25。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 3 相同。

[0114] 实施例 14

[0115] 本实施例中,与实施例 3 不同的是:步骤二中所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 15;步骤 4021 中所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 15。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 3 相同。

[0116] 实施例 15

[0117] 本实施例中,与实施例 3 不同的是:步骤二中所加入硝酸与所述无机酸一的体积

比为 1 : 10 ;步骤 4021 中所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 10。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 3 相同。

[0118] 实施例 16

[0119] 本实施例中,与实施例 3 不同的是:步骤二中所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 20 ;步骤 4021 中所加入硝酸与所述无机酸一的体积比为 1 : 20。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 3 相同。

[0120] 实施例 17

[0121] 本实施例中,与实施例 2 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$  所对应的所述无机酸一的体积为 20ml ;步骤 4021 中每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$  所对应的所述  $\text{NaOH}$  溶液的体积为 20ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 2 相同。

[0122] 实施例 18

[0123] 本实施例中,与实施例 2 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$  所对应的所述无机酸一的体积为 10ml ;步骤 4021 中每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$  所对应的所述  $\text{NaOH}$  溶液的体积为 10ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 2 相同。。

[0124] 实施例 19

[0125] 本实施例中,与实施例 2 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$  所对应的所述无机酸一的体积为 25ml ;步骤 4021 中每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$  所对应的所述  $\text{NaOH}$  溶液的体积为 25ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 2 相同。

[0126] 实施例 20

[0127] 本实施例中,与实施例 2 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$  所对应的所述无机酸一的体积为 5ml ;步骤 4021 中每 1g 所述  $\text{NaClO}_3$  所对应的所述  $\text{NaOH}$  溶液的体积为 5ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 2 相同。

[0128] 实施例 21

[0129] 本实施例中,与实施例 4 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $\text{Cl}_2$  所对应的所述无机酸一的体积为 25ml ;步骤 4021 中每 1g 所述  $\text{Cl}_2$  所对应的所述  $\text{NaOH}$  溶液的体积为 25ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 4 相同。

[0130] 实施例 22

[0131] 本实施例中,与实施例 4 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $\text{Cl}_2$  所对应的所述无机酸一的体积为 10ml ;步骤 4021 中每 1g 所述  $\text{Cl}_2$  所对应的所述  $\text{NaOH}$  溶液的体积为 10ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 4 相同。

[0132] 实施例 23

[0133] 本实施例中,与实施例 4 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $\text{Cl}_2$  所对应的所述无机酸一的体积为 20ml ;步骤 4021 中每 1g 所述  $\text{Cl}_2$  所对应的所述  $\text{NaOH}$  溶液的体积为 20ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 4 相同。

[0134] 实施例 24

[0135] 本实施例中,与实施例 5 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $\text{O}_3$  所对应的所述无机酸一的体积为 15ml ;步骤 4021 中每 1g 所述  $\text{O}_3$  所对应的所述  $\text{NaOH}$  溶液的体积为 15ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 5 相同。

[0136] 实施例 25

[0137] 本实施例中,与实施例 5 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $O_3$  所对应的所述无机酸一的体积为 25ml;步骤 4021 中每 1g 所述  $O_3$  所对应的所述 NaOH 溶液的体积为 25ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 5 相同。

[0138] 实施例 26

[0139] 本实施例中,与实施例 5 不同的是:步骤二中每 1g 所述  $O_3$  所对应的所述无机酸一的体积为 5ml;步骤 4021 中每 1g 所述  $O_3$  所对应的所述 NaOH 溶液的体积为 5ml。本实施例中,其余步骤和工艺参数均与实施例 5 相同。

[0140] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制,凡是根据本发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效结构变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

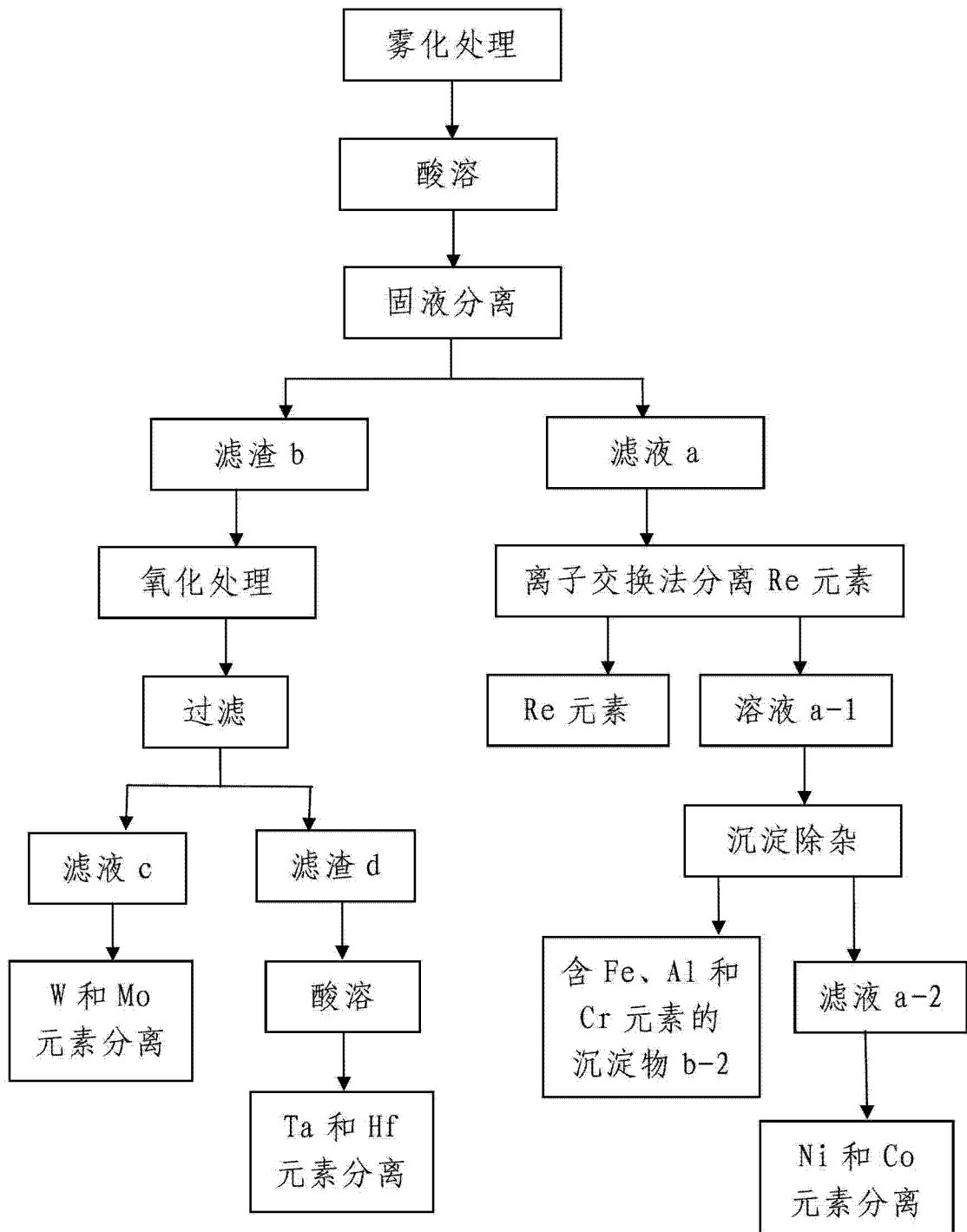


图 1