



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103131859 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201310070067. 8

*C22B 11/00* (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 03. 06

*C22B 15/00* (2006. 01)

(73) 专利权人 昆明理工大学

*C22B 23/00* (2006. 01)

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253 号

审查员 王敏

(72) 发明人 王玉天 周亦青 张维钧 金涛  
胡劲 苏林 瞿东

(51) Int. Cl.

*G22B 7/00* (2006. 01)

*G22B 1/02* (2006. 01)

*G22B 1/08* (2006. 01)

*G22B 3/04* (2006. 01)

*C22B 34/24* (2006. 01)

*C22B 34/32* (2006. 01)

*C22B 34/36* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

高温合金废料金属综合回收的方法

(57) 摘要

本发明提供一种高温合金废料金属综合回收的方法,采用熔融雾化工艺将镍基高温合金废料熔融雾化为一定粒径分布的金属粉末,并将金属粉末于固定流化床中构建一定厚度的金属粉末床层,固定流化床置于管式炉中,将管式炉控制在一定温度,同时将具有一定压力的反应气体,自下而上通过金属粉末床层,使反应气体和镍基高温合金粉末在一定反应温度下反应,生成金属氧化物和氯化物,并利用不同金属氯化物的饱和蒸汽压不同,将不同金属进行分离,并随后将以已知的方式分别处理,回收稀贵金属,特别是金属铈、钼、钨。本发明能达到高价金属综合回收的目的,同时可大大提高稀有金属的直收率,且工艺简练、成本低、无污染。

1. 一种高温合金废料金属综合回收的方法,其特征在于经过下列各步骤:

将镍基高温合金废料切割碎粒成 1 ~ 2cm, 再进行熔融, 并以气雾化方式将其雾化为合金金属粉末, 将合金金属粉末与粒径为 100 ~ 150  $\mu\text{m}$  的氧化硅粉末按体积比 1 : 1 混合均匀, 构建金属粉末床层, 然后以 2 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟的升温速度将金属粉末床层升温至 400 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ , 同时自下而上地通入氧气或者压缩空气, 保温 1 ~ 3 小时, 随后降温至 300 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ , 并停止通入氧气或者压缩空气, 然后自下而上地通入氮气和氯气, 在 300 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$  下保温 1 ~ 3 小时, 其中通入氮气和氯气的压力为 1.2 ~ 2 大气压, 氮气的流量为 200 ~ 2000ml / 分钟, 氯气的流量为 100 ~ 1000ml / 分钟, 氮气与氯气流量比控制在 2 ~ 4 : 1 ; 再以 5 ~ 10 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟升温至 500 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ , 保温 1 ~ 3 小时, 随后降温至 200 $^{\circ}\text{C}$  以下, 停止通入氮气和氯气; 期间产生的气体通过水收集得到溶液 A, 并经常规方法分离提纯得到铈、钨、钼、钽、钨, 金属粉末床层上的反应残留物 B 经水洗获得溶液 C 及滤渣 D, 将滤渣 D 在温度 35 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$  下置于质量浓度为 10 ~ 30% 的盐酸溶液浸泡 1 ~ 3 小时, 再经过滤得到溶液 E 和滤渣 F, 将滤渣 F 舍弃, 并将溶液 C 与溶液 E 合并后经常规方法分离提纯得到镍、钴、铜。

2. 根据权利要求 1 所述的高温合金废料金属综合回收的方法, 其特征在于: 所述合金金属粉末是雾化为 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  的合金金属粉末。

3. 根据权利要求 1 所述的高温合金废料金属综合回收的方法, 其特征在于: 所述金属粉末床层的厚度为 2 ~ 10cm。

4. 根据权利要求 1 所述的高温合金废料金属综合回收的方法, 其特征在于: 所述通入氧气或者压缩空气的压力为 1.5 ~ 2 大气压, 气流流量为 200 ~ 2000ml / 分钟。

## 高温合金废料金属综合回收的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及镍基高温合金,特别是含有稀贵金属铌、钨、钼、钽等的镍基高温合金废料的综合回收方法。

### 背景技术

[0002] 镍基高温合金是指以镍为基(含镍 50% 以上)的奥氏体合金。在 650 ~ 1100℃ 范围具有较高强度、较好抗氧化和耐腐蚀性能、良好的疲劳性能、断裂韧性等综合性能。

[0003] 镍基合金含有十多种合金元素,其中 Cr 主要起抗氧化和抗腐蚀作用,其他元素主要起强化作用。根据它们的强化作用方式可分为:固溶强化元素,如钨、钼、钴、铬和钒等;沉淀强化元素,如铝、钛、铌和钽;晶界强化元素,如硼、锆、镁和稀有金属元素等。

[0004] 镍基高温合金广泛地用来制造航空喷气发动机、各种工业燃气轮机最热端部件。也可用做火箭发动机、核反应堆、石油化工和能源转换设备等的高温部件。目前,在先进的发动机上,镍合金已占总重量的一半,不仅涡轮叶片及燃烧室,而且涡轮盘甚至后几级压气机叶片也开始使用镍合金。在现代飞机发动机中,涡轮叶片几乎全部采用镍基合金制造。镍合金能成为高温合金的主导,其主要原因,一是镍基合金中可以溶解较多合金元素,且能保持较好的组织稳定性;二是可以形成共格有序的 A3B 型金属间化合物  $g' [Ni_3(Al, Ti)]$  相作为强化相,使合金得到有效的强化,获得比铁基高温合金和钴基高温合金更高的高温强度;三是含铬的镍基合金具有比铁基高温合金更好的抗氧化和抗燃气腐蚀能力。

[0005] 由于镍基高温合金中的合金元素众多,在其服务期限结束后进行再循环应用较困难,但其含有的合金元素均为自然界储量不多的战略性金属原料。基于我国的资源国情,镍、钴、铌、钽、钨、钼等资源匮乏,对镍基高温合金废料的回收利用无论从环境效益和经济效益来讲,都是非常有意义的。

[0006] 镍基高温合金废料的回收主要有火法和湿法冶金两种,但是由于其工艺的复杂性以及经济评价、环境评价等多发面考虑,尚未有一种经济可行的回收工艺予以实践。目前针对镍基高温合金的特点,如,化学成分复杂多变,主流工艺采用湿法工艺进行综合回收利用,其工艺一般包括浸出、化学预除杂、萃取除杂、镍钴分离等工艺过程,但此工艺流程长,能耗高、耗酸量大,环保处理成本高,且稀有金属直收率低,容易在流程中损失,经济效益不明显。

### 发明内容

[0007] 针对以上问题,本发明的目的在于提供一种经济、高效、环保的高温合金废料金属综合回收新工艺,以简化工艺流程,降低整个工序的能耗,以及降低无机酸的耗量,减少环保要求里,尤其是提高稀有金属直收率,最大限度地回收高价稀有金属,提高整个工艺的经济效益。

[0008] 本发明通过下列技术方案实现:一种高温合金废料金属综合回收的方法,经过下列各步骤:

[0009] 将镍基高温合金废料切割碎粒成 1 ~ 2cm, 再进行熔融, 并以气雾化方式将其雾化为合金金属粉末, 将合金金属粉末与粒径为 100 ~ 150  $\mu\text{m}$  的氧化硅粉末按体积比 1 : 1 混合均匀, 构建金属粉末床层, 然后以 2 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟的升温速度将金属粉末床层升温至 400 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ , 同时自下而上地通入氧气或者压缩空气, 保温 1 ~ 3 小时, 随后降温至 300 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ , 并停止通入氧气或者压缩空气, 然后自下而上地通入氮气和氯气, 在 300 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$  下保温 1 ~ 3 小时, 再以 5 ~ 10 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟升温至 500 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ , 保温 1 ~ 3 小时, 随后降温至 200 $^{\circ}\text{C}$  以下, 停止通入氮气和氯气; 期间产生的气体 ( $\text{ReCl}_5$ 、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$ ) 通过水收集得到溶液 A (含有高铈酸根离子, 钨酸根离子, 钼酸根离子以及  $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$  的水溶液), 并经常规方法分离提纯得到铈、钨、钼、钽、钷, 金属粉末床层上的反应残留物 B 经水洗获得溶液 C 及滤渣 D, 将滤渣 D 在温度 35 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$  下置于质量浓度为 10 ~ 30% 的盐酸溶液浸泡 1 ~ 3 小时, 再经过滤得到溶液 E 和滤渣 F, 将滤渣 F 舍弃, 并将溶液 C 与溶液 E 合并后经常规方法分离提纯得到镍、钴、铜。

[0010] 所述合金金属粉末是雾化为 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  的合金金属粉末。

[0011] 所述金属粉末床层的厚度为 2 ~ 10cm。

[0012] 所述通入氧气或者压缩空气的压力为 1.5 ~ 2 大气压, 气流流量为 200 ~ 2000ml/分钟。

[0013] 所述通入氮气和氯气的压力为 1.2 ~ 2 大气压, 氮气的流量为 200 ~ 2000ml/分钟, 氯气的流量为 100 ~ 1000ml/分钟, 氮气与氯气流量比控制在 2 ~ 4 : 1。

[0014] 所述经常规方法分离提纯得到铈、钨、钼、钽、钷, 是将溶液 A 中加入氨水, 获得高铈酸铵沉淀, 进行固液分离, 固态高铈酸铵再经反复溶解提纯干燥后通氢还原即可得到金属铈; 其他如钨、钼、钽、钷等稀贵金属均可采用成熟及公知技术分别进行提纯分离。

[0015] 所述经常规方法分离提纯得到镍、钴、铜, 是将氯化镍、氯化钴以及氯化铜的溶液经萃取工艺予以分离, 并将分离后的溶液进入电解槽, 利用公知的电解工艺即可得到高纯度金属镍、钴、铜。

[0016] 本发明的技术原理为采用熔融雾化工艺将镍基高温合金废料熔融雾化为一定粒径分布的金属粉末, 并将金属粉末于固定流化床中构建一定厚度的金属粉末床层, 固定流化床置于管式炉中, 将管式炉控制在一定温度, 同时将具有一定压力的反应气体如: 氧气、氯气, 自下而上通过金属粉末床层, 使反应气体和镍基高温合金粉末在一定反应温度下反应, 生成金属氧化物和氯化物, 并利用不同金属氯化物的饱和蒸汽压不同, 将不同金属进行分离, 并随后将以已知的方式分别处理, 回收稀贵金属, 特别是金属铈、钼、钷。采用以上工艺步骤, 将镍基高温合金废料经熔融雾化工艺获得比表面积较大的合金粉末, 有利于增大反应气体与合金的接触面积, 提高反应速度和效率。同时, 在高温下通入氧气或压缩空气, 有利于活性金属铝、钛等反应先生成氧化物, 减少氯气耗量, 尽量减少后续工艺低价活性金属的含量, 简化流程, 提高生产效率, 提高经济效益。

[0017] 本发明具备的优点和效果是:

[0018] 利用控制氯气和镍基高温合金中的不同金属元素反应温度, 生成具有不同饱和蒸汽压的金属氯化物, 尤其是稀有金属铈、钼、钷, 其氯化物为气态, 利用气固分离将金属元素予以分离。采用此工艺, 与其它方法相比, 强氧化剂氯气易于在高温条件下与金属元素反应生成金属氯化物, 不需要耗费大量的无机酸, 同时利用金属氯化物不同的饱和蒸汽压特点,

使不同金属元素,尤其是稀有金属元素在反应过程中与其他金属元素就进行有效的气固分离,一方面大大缩短了工艺流程,简化了生产工序,同时不需要大量无机酸进行氧化处理,环保压力下,同时稀有金属铼、钼、钨的金属氯化物饱和蒸气压低,易于挥发,所以镍基高温合金废料中的稀有技术在氯化工艺中首先从金属基体中分离出来,达到分离提纯的初步目的。同时根据不同金属氯化物在水溶液反应的不同机理,在后续工艺中通过已知的工艺进行处理,达到高价金属综合回收的目的,同时可大大提高稀有金属的直收率。获得更大的经济效益。未反应的氯气尾气可采用已知的成熟工艺进行无害化处理,因此此工艺为一种工艺简练、成本低、无污染的综合回收工艺,国内外尚未见相关报道。

### 具体实施方式

[0019] 下面通过实施例对本发明做进一步说明。

[0020] 实施例 1

[0021] 采用某型号镍基高温合金为原料,成分如下表:

[0022]

元素	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Ni
含量 (wt%)	8.5	10.5	2	7	3.5	余量

[0023] 将 10kg 上述镍基高温合金废料切割碎粒成 1cm,再在中频熔炼坩埚中进行熔融,并以雾化方式将其雾化为  $23\mu\text{m}$  的合金金属粉末,将合金金属粉末与粒径为  $100\mu\text{m}$  的氧化硅粉末(纯度大于 99%)按体积比 1:1 混合均匀,置于石英砂芯层上,构建厚度为 2cm 的金属粉末床层,然后以  $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度将管式炉中的金属粉末床层升温至  $400^\circ\text{C}$ ,同时自下而上地通入压力为 1.5 大气压、气流流量为 200ml/分钟的氧气,保温 3 小时,随后降温至  $300^\circ\text{C}$ ,并停止通入氧气,然后自下而上地通入压力为 1.2 大气压的氮气和氯气,其中氮气的流量为 200ml/分钟,氯气的流量为 100ml/分钟(氮气与氯气流量比控制在 2:1),在  $300^\circ\text{C}$  下保温 3 小时,再以  $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$  升温至  $500^\circ\text{C}$ ,保温 3 小时,随后降温至  $200^\circ\text{C}$  以下,停止通入氮气和氯气;期间产生的气体( $\text{ReCl}_5$ 、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$ )通过水收集得到溶液 A(含有高铼酸根离子,钨酸根离子,钼酸根离子以及  $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$  的水溶液),并经常规方法分离提纯得到铼、钨、钼、钨、钨、钨,金属粉末床层上的反应残留物 B 经水洗获得溶液 C 及滤渣 D,将滤渣 D 在温度  $35^\circ\text{C}$  下置于质量浓度为 30% 的盐酸溶液浸泡 1 小时,再经过滤得到溶液 E 和滤渣 F,将滤渣 F 舍弃,并将溶液 C 与溶液 E 合并后经常规方法分离提纯得到镍、钴、铜。最后获得钼粉 156g,钴粉 922g,电解镍 5122g。

[0024] 实施例 2

[0025] 采用某型号镍基高温合金为原料,成分如下表:

[0026]

元素	Cr	Co	Mo	W	Re	Al	Ta	Hf	Ni
含量 (wt%)	7	8	2	5	3	6	7	0.2	余量

[0027] 将 15kg 以上镍基高温合金废料切割碎粒成 1.5cm,再在中频熔炼坩埚中进行熔

融,并以气雾化方式将其雾化为  $10\ \mu\text{m}$  的合金金属粉末,将合金金属粉末与粒径为  $150\ \mu\text{m}$  的氧化硅粉末(纯度大于 99%)按体积比 1:1 混合均匀,置于石英砂芯层上,构建厚度为 6cm 的金属粉末床层,然后以  $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度将管式炉中的金属粉末床层升温至  $500^\circ\text{C}$ ,同时自下而上地通入压力为 2 大气压、气流流量为  $2000\text{ml}/\text{分钟}$  的氧气,保温 2 小时,随后降温至  $400^\circ\text{C}$ ,并停止通入氧气,然后自下而上地通入压力为 2 大气压的氮气和氯气,其中氮气的流量为  $2000\text{ml}/\text{分钟}$ ,氯气的流量为  $500\text{ml}/\text{分钟}$ (氮气与氯气流量比控制在 4:1),在  $400^\circ\text{C}$  下保温 1 小时,再以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  升温至  $600^\circ\text{C}$ ,保温 1 小时,随后降温至  $200^\circ\text{C}$  以下,停止通入氮气和氯气;期间产生的气体( $\text{ReCl}_5$ 、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$ )通过水收集得到溶液 A(含有高铈酸根离子,钨酸根离子,钼酸根离子以及  $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$  的水溶液),并经常规方法分离提纯得到铈、钨、钼、钽、钷,金属粉末床层上的反应残留物 B 经水洗获得溶液 C 及滤渣 D,将滤渣 D 在温度  $40^\circ\text{C}$  下置于质量浓度为 20% 的盐酸溶液浸泡 2 小时,再经过滤得到溶液 E 和滤渣 F,将滤渣 F 舍弃,并将溶液 C 与溶液 E 合并后经常规方法分离提纯得到铈、钨、铜。最后获得铈粉 401g,钼粉 202g,钽粉 1057g,钷粉 932g,钨粉 667g,钷粉 19g,电解铈 8231g。

[0028] 实施例 3

[0029] 采用某型号镍基高温合金为原料,成分如下表:

[0030]

元素	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ni
含量 (wt%)	8.3	9.5	1.8	9.9	5.6	2.4	余量

[0031] 将 12kg 以上镍基高温合金废料切割碎粒成 2cm,再在中频熔炼坩埚中进行熔融,并以气雾化方式将其雾化为  $50\ \mu\text{m}$  的合金金属粉末,将合金金属粉末与粒径为  $110\ \mu\text{m}$  的氧化硅粉末按体积比 1:1 混合均匀,置于石英砂芯层上,构建厚度为 10cm 的金属粉末床层,然后以  $2.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度将管式炉中的金属粉末床层升温至  $450^\circ\text{C}$ ,同时自下而上地通入压力为 1.8 大气压、气流流量为  $1500\text{ml}/\text{分钟}$  的压缩空气,保温 1 小时,随后降温至  $350^\circ\text{C}$ ,并停止通入压缩空气,然后自下而上地通入压力为 1.5 大气压的氮气和氯气,其中氮气的流量为  $1500\text{ml}/\text{分钟}$ ,氯气的流量为  $500\text{ml}/\text{分钟}$ (氮气与氯气流量比控制在 3:1),在  $350^\circ\text{C}$  下保温 2 小时,再以  $8^\circ\text{C}/\text{分钟}$  升温至  $550^\circ\text{C}$ ,保温 2 小时,随后降温至  $200^\circ\text{C}$  以下,停止通入氮气和氯气;期间产生的气体( $\text{ReCl}_5$ 、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$ )通过水收集得到溶液 A(含有高铈酸根离子,钨酸根离子,钼酸根离子以及  $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$  的水溶液),并经常规方法分离提纯得到铈、钨、钼、钽、钷,金属粉末床层上的反应残留物 B 经水洗获得溶液 C 及滤渣 D,将滤渣 D 在温度  $45^\circ\text{C}$  下置于质量浓度为 10% 的盐酸溶液浸泡 3 小时,再经过滤得到溶液 E 和滤渣 F,将滤渣 F 舍弃,并将溶液 C 与溶液 E 合并后经常规方法分离提纯得到铈、钨、铜。最后获得钼粉 192g,钽粉 1021g,钨粉 1058g,电解铈 9622g。

[0032] 实施例 4

[0033] 采用某型号镍基高温合金为原料,成分如下表:

[0034]

元素	Cr	Co	Mo	W	Re	Al	Ta	Hf	Ni
含量 (wt%)	7	8	2	5	3	6	7	0.2	余量

[0035] 将 15kg 以上镍基高温合金废料切割碎粒成 1.5cm, 再在中频熔炼坩埚中进行熔融, 并以雾化方式将其雾化为  $10\ \mu\text{m}$  的合金金属粉末, 将合金金属粉末与粒径为  $150\ \mu\text{m}$  的氧化硅粉末(纯度大于 99%)按体积比 1:1 混合均匀, 置于石英砂芯层上, 构建厚度为 6cm 的金属粉末床层, 然后以  $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度将管式炉中的金属粉末床层升温至  $500^\circ\text{C}$ , 同时自下而上地通入压力为 2 大气压、气流流量为  $2000\text{ml}/\text{分钟}$  的氧气, 保温 2 小时, 随后降温至  $400^\circ\text{C}$ , 并停止通入氧气, 然后自下而上地通入压力为 2 大气压的氮气和氯气, 其中氮气的流量为  $2000\text{ml}/\text{分钟}$ , 氯气的流量为  $1000\text{ml}/\text{分钟}$ (氮气与氯气流量比控制在 2:1), 在  $400^\circ\text{C}$  下保温 1 小时, 再以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  升温至  $600^\circ\text{C}$ , 保温 1 小时, 随后降温至  $200^\circ\text{C}$  以下, 停止通入氮气和氯气; 期间产生的气体 ( $\text{ReCl}_5$ 、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$ ) 通过水收集得到溶液 A(含有高铈酸根离子, 钨酸根离子, 钼酸根离子以及  $\text{TaCl}_5$  以及  $\text{RuCl}_3$  的水溶液), 并经常规方法分离提纯得到铈、钨、钼、钽、钌, 金属粉末床层上的反应残留物 B 经水洗获得溶液 C 及滤渣 D, 将滤渣 D 在温度  $40^\circ\text{C}$  下置于质量浓度为 20% 的盐酸溶液浸泡 2 小时, 再经过滤得到溶液 E 和滤渣 F, 将滤渣 F 舍弃, 并将溶液 C 与溶液 E 合并后经常规方法分离提纯得到镍、钴、铜。最后获得铈粉 401g, 钼粉 202g, 钴粉 1057g, 钽粉 932g, 钨粉 667g, 钌粉 19g, 电解镍 8231g。