

材料导报

Materials Reports

ISSN 1005-023X, CN 50-1078/TB

《材料导报》网络首发论文

题目： 镍基单晶高温合金资源中关键金属的浸出行为研究
作者： 单国雷，王龙，孙元，陈振斌，李晓明，张洪宇，裴逍遥
网络首发日期： 2020-08-28
引用格式： 单国雷，王龙，孙元，陈振斌，李晓明，张洪宇，裴逍遥. 镍基单晶高温合金资源中关键金属的浸出行为研究. 材料导报.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20200828.1557.006.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

镍基单晶高温合金资源中关键金属的浸出行为研究

单国雷^{1,2,4,5}, 王龙^{3,4}, 孙元^{3,4}, 陈振斌^{1,2}, 李晓明^{5,6}, 张洪宇^{3,4}, 裴逍遥^{3,4}

(1 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050; 3 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 4 高温合金二次资源绿色综合利用联合创新实验室, 沈阳 110016; 5 甘肃银光化学工业集团有限公司, 白银 730900; 6 兰州理工大学白银新材料研究院, 白银 730900)

以镍基单晶高温合金磨削废料为研究对象, 选用常压三元氧化酸浸体系实现了高温合金的快速溶解, 考察了搅拌速度、浸出时间、盐酸、硝酸和双氧水等因素对关键金属浸出率的影响。结果表明, 当 $V(\text{HNO}_3)/V(\text{H}_2\text{O})=0.24$, $V(\text{H}_2\text{O}_2)/V(\text{H}_2\text{O})=0.24$, $V(\text{HCl})/V(\text{H}_2\text{O})=2$, 搅拌速度为 200 r/min, 浸出 3 min 时, Ni、Co、Cr、Re 的浸出率均达到了 95% 以上, W 的浸出率为 53%。基于上述结果进一步研究了关键金属在该体系中的浸出动力学模型、赋存状态、氧化溶解机制和浸出渣的主要组成。研究发现 Ni、Co、Cr、Re 和 W 的浸出均符合化学控制模型, 总的浸出速率受化学反应速率控制, Ni、Co、Cr、Re 主要以 M_xCl_y 的形式存在, 而 W 以钨酸盐的形式存在。浸出渣主要由 WO_3 、TaO 和 Ta_2O_5 组成。此外, 结果还表明浸出渣中各物的含量与浸出液中的各离子的含量呈反向关系, 说明浸出过程研究结果具有可靠性和有效性。

关键词: 镍基单晶高温合金; 铼; 氧化浸出; 赋存状态; 动力学

通讯作者: 孙元, yuansun@imr.ac.cn

中图分类号: TF841.8

文献标识码: A

Study on the Leaching Behavior of Key Metals in Nickel-Based Single Crystal Superalloy scraps

SHAN Guolei^{1,2,4,5}, WANG Long^{3,4}, SUN Yuan^{3,4}, CHEN Zhenbin^{1,2}, LI Xiaoming^{5,6},
ZHANG Hongyu^{3,4}, PEI Xiaoyao^{3,4}

(1 College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 4 Joint Innovation Laboratory for Green Comprehensive Utilization of Superalloy Secondary Resources, Shenyang 110016, China; 5 Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co.Ltd, Baiyin 730900, China; 6 Baiyin Research Institute of Novel Materials of Lanzhou University of Technology, Baiyin 730900, China)

The rapid leaching of key metals, such as Ni, Co, Cr, and Re, from Nickel-based single crystal superalloy scrap was carried out in atmospheric ternary oxide leaching system. Experimental factors involved in the leaching process, including stirring speed, leaching time, volume of hydrochloric acid, nitric acid and hydrogen peroxide were studied. The results showed that the total leaching ratio of Ni, Co, Cr, and Re was higher than 95%, and the leaching ratio of W was 53% under conditions at $V(\text{HNO}_3)/V(\text{H}_2\text{O})$ of 0.24,

基金项目: 沈阳材料科学国家研究中心-有色金属加工与再利用国家重点实验室联合基金(18LHZD003); 航空动力基金(DLJJ825); 中国科学院特别研究助理资助项目(E055A101)

This work was financially supported by united fund of Shenyang National Laboratory for Materials Science and State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals (18LHZD003); Aviation power fund (DLJJ825); Project supported by Special Research Assistant of the Chinese Academy of Sciences(E055A101)

$V(\text{H}_2\text{O}_2)/V(\text{H}_2\text{O})$ of 0.24, $V(\text{HCl})/V(\text{H}_2\text{O})$ of 2, stirring speed at 200 r/min, and leaching time of 3 min. Meanwhile, the kinetic model of leaching process, occurrence state of key metals, oxidation dissolution mechanism and main components of leaching residue of superalloy scraps were also discussed. Results revealed that the leaching behavior of Ni, Co, Cr, Re, W was controlled by the chemical control model, and key metals, such as Ni, Co, Cr and Re, mainly existed as M_xCl_y form, W existed as tungstate form, while the main component of leaching residue was WO_3 , TaO and Ta_2O_5 . Those results demonstrated that the content of each substance in leaching residue was inversely related to the content of corresponding ion in leaching solution.

Keywords: nickel base single crystal superalloy; rhenium; oxidation leaching; existent state; kinetics

Correspondence: Yuan Sun, yuansun@imr.ac.cn

0 引言

高温合金具有较高的机械强度、良好的表面稳定性和抗热蠕变、抗氧化能力，按照基体元素的差异，可将其分为镍基、铁基和钴基三种类型^[1,2]。其中，镍基高温合金在巨大的温差环境中能够保持稳定的组织结构而不易发生相变，因此应用最为广泛，主要应用于发动机的燃烧室和涡轮部件。随着大推力矢量航空发动机的出现，对高温合金的承温能力提出更高的要求。因此，研究者寻求通过向高温合金中添加多种难熔金属元素（如 Re、Ta、W 等）来提高其耐高温性能和力学性能，目前高温合金中难熔金属的含量已超过 20%^[3,4]。

在众多难熔金属中，Re 是地球上储量最少的元素之一。据统计，全球已探明的 Re 储量仅为 2500 t，其中，仅高温合金行业中的消耗就占 80%。而且，高温合金的需求还在持续增加，预计未来几十年的年平均需求量将增长 5%^[5]。结合其它领域对 Re 的需求，估计未来几十年 Re 的年需求增长率将不会低于 5%。基于 Re 的严峻供需差异，许多国家将 Re 视为具有重要战略意义的元素之一，并对 Re 资源的回收和利用研究不断加大投资，以期开发出一种高效回收和循环利用 Re 资源的途径^[6]。然而，天然矿物中 Re 的含量很低，最大含量不超过 0.3%。更重要的是 Re 通常以 ReS 的形式伴生于辉钼矿和辉铜矿中，这为 Re 的开采提炼带来极大的困难和挑战^[7,8]。相较于天然矿物中极低品位的 Re 含量，高温合金资源中的 Re 品位则高出很多。据报道，在第二代、第三代、第四代高温合金中 Re 的含量已达到 3~6 wt %，远高于自然矿物中 Re 的含量^[9]。因此，从高温合金资源中回收 Re 等关键金属资源具有非常高的社会和经济效益。研究发现，通过高温合金资源回收的 Re 与从自然矿物中开采的 Re 不仅具有相同的品质^[10-12]，且与从初级原料中提取的 Re 相比，从高温合金资源中分离纯化后得到的含 Re 化合物，其纯度更高^[13]。

高温合金资源中 Re 等关键金属的回收方法主要为湿法冶金技术^[14]，其工艺包括溶解、除杂、分离等过程。然而，从高温合金资源中回收 Re 等关键金属首先要解决的是如何快速高效溶解高温合金。由于高温合金在设计之初就被赋予高强度、高韧性、耐腐蚀和抗氧化性能。因此，高温合金的可持续溶解技术一直是各国科学家研究的重点，并已取得系列成果。Stoller^[15]等将高温合金资源置于钛电极筐中，在盐酸溶液中通过施加交流电分解高温合金废料。宋增益^[16]等在直流电的作用下，以高温合金为阳极，石墨为阴极，

在王水中电化学溶解高温合金，溶液中大量的 Cl^- 可以有效击破钝化膜，进而在一定程度上缩短了浸出时间。Mamo^[17]等采用化学法直接将高温合金 CMSX-4 溶解在王水中，通过采用超声辅助的方法缩短浸出时间。然而，这些方法并不能很好地克服钝化膜形成的缺陷，致使高温合金的溶解速度非常缓慢。近年来，高温合金资源溶解过程中破除钝化膜的机理研究已经取得了积极的进展。马秀良^[18]等人观察到 Cl^- 在金属/膜界面的原子尺度积累，包括 Cl^- 引起的在金属一侧晶格的膨胀、界面的波动和薄膜的结构改变。其研究进一步表明，钝化膜大多是无定型结构和一些纳米晶体 (NCs)， Cl^- 实际上是渗透到外层和内层进一步攻击界面，造成界面模糊及波动，最弱的部位成为 Cl^- 优先进攻的部位，在原子尺度上，人们普遍认为 Cl^- 浓度高的位置更加容易受到进攻，但实际上是进攻发生在 Cl^- 影响较弱的相邻位置。这一发现在高温合金溶解过程中破除钝化膜、加快溶解浸出时间具有重要参考价值。除此之外，这些技术普遍存在铼元素浸出效率低及废酸污染的问题。因此，迫切需要探明影响高温合金废料中铼元素浸出效率的关键因素，形成拥有自主知识产权的高温合金废料中铼等稀贵金属元素回收再利用技术，这对缓解我国铼等战略稀贵金属的资源需求、降低高温合金制造的成本以及促进其不断升级换代具有重大意义。

有鉴于此，基于文献^[18]的研究成果，本文研究了化学法直接快速高效的溶解高温合金磨削废料的可行性。选用加工产生的第二代镍基单晶高温合金废屑为原料，通过 $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液体系，进行高温合金废料的溶解。并在此基础上考察和优化了 HCl 、 HNO_3 和 H_2O_2 等的用量，研究了关键金属在该体系中的浸出动力学模型，明确了关键金属在该体系中的赋存状态及浸出渣的主要组成。归纳总结了该体系中高温合金的氧化溶解机制，为下一步的分离纯化提供依据。

1 搅拌速度对关键金属浸出的影响

保持 $V(\text{HNO}_3)/V(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.3， $V(\text{H}_2\text{O}_2)/V(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.3， $V(\text{HCl})/V(\text{H}_2\text{O})$ 为 4，反应时间为 1 min，反应在室温下进行，搅拌速度对 Ni、Co、Cr、Re 和 W 的浸出率的影响见图 1。由图 1 可知，搅拌速度对各种元素的浸出率有一定影响，随着搅拌速度的增加，Ni、Co、Cr、Re 和 W 的浸出率由 100 r/min 下的 56.89%、45.98%、40.35%、47%、10.10% 提高到 200 r/min 下的 60.12%、49.98%、42.01%、48.59%、12.24%。之后，浸出率不再随搅拌速度的加快而增大，这一现象可归因于两个方面。(1) 搅拌增强了传质作用。高温合金中元素的浸出反应发生在高温合金与浸出液间的界面上，反应体系中各反应物的作用如下： H^+ 的功能是通过 H^+ 的腐蚀作用氧化较活泼的 Ni、Co 和 Cr，同时还可通过与 Cl^- 的协同作用氧化 Re^[19]； NO_3^- 和 H_2O_2 的功能则是通过在酸性环境下分解，释放出 O 原子，O 原子再与金属元素 Ni、Co、Cr、Re 和 W 发生氧化作用使金属元素氧化生成氧化物^[20,21]，最后通过氧化物与 H^+ 反应生成可溶性盐，促使它们溶解进入溶液； Cl^- 的作用是与反应后生成的金属离子进行配位反应，以降低其在界面的浓度，防止金属离子在合金表面聚集并与 OH^- 结合生成氧化物钝化膜。由上述各种成分的功能可以看出，在合金中重金属的浸出过程中，反应体系各组分是在协同作用的。由于反应会消耗 H^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 H_2O_2 ，导致固液界面上上述各物质的浓度小于本体浓度，而界面金属离子的浓度则大于溶液本体中的浓度，扩散作用虽然可以使溶液中各组分浓度在各部分趋于相等，但由于扩散系数较小，使浓度调节所需时间较长，这将导致界面上的反应速率降低。

通过搅拌可形成强制涡流，促使各部分溶液间的对流，增加了传质速率，使溶液各区域浓度更快的趋于一致。这样，在搅拌作用下，界面上上述各反应物的浓度大于静止状态，反应速率也将相应加快，浸出率也将增高。随着搅拌速率的增加，对流传质的贡献增加，界面上溶液的浓度与本体浓度差距减小，金属元素的溶解速率也将相应加快，浸出率自然增加；当搅拌速率增大到一定程度后，传质作用将不再是反应的控制过程，反应由扩散控制变为反应控制，由于界面反应速率几乎不受搅拌影响，增加搅拌速率也将不再增加金属元素的浸出率。(2) 搅拌对界面液膜厚度的影响。根据流体力学理论，通过搅拌可以减小界面液膜厚度^[22]。同样的，根据流体力学中的传质理论，物质的扩散阻力主要存在于界面液膜中^[23]。由于液膜厚度减小，扩散距离缩短，扩散所需时间也相应减小，溶液界面和本体浓度差异也将减小，反应速率随之增加，金属元素浸出率也相应提高。然而，搅拌并不能完全消除液膜，当搅拌速率增加到一定程度后，液膜将几乎不再随搅拌速率的增加而减少，在此情况下，各反应物和生成物的扩散距离将不再发生变化，液膜和溶液本体的浓度差异也趋于稳定，反应速率也将不再发生变化，浸出率也将不再发生变化。由于反应时间很短，反应体系中各反应物的量是绝对过量的，所以反应体系中各反应物的浓度变化对浸出率的影响可忽略不计。

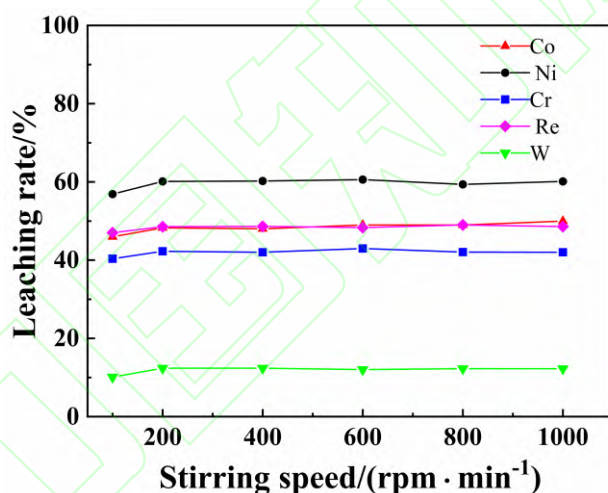


图1 搅拌速度对单晶高温合金中关键金属浸出率的影响

Fig.1 Effect of stirring speed on leaching rate of key metals in single crystal superalloy

2 浸出时间对关键金属浸出的影响

为了验证前面关于各反应物的量是绝对过量的，不影响搅拌速率对浸出率影响的这一观点，在上述实验的基础上，保持搅拌速度为 200 r/min，考查了浸出时间对浸出率的影响，结果见图 2。由图 2 可知，在浸出的初始阶段，Ni、Co、Cr、Re 和 W 的浸出率随时间延长增幅较小，随着浸出时间的继续延长，浸出率迅速增加，当浸出时间延长到 0.66 min 后，浸出率随时间的延长增加幅度变小，当浸出时间达到 2 min 后，Ni、Co、Cr、Re 和 W 的浸出率分别为 99.12%、98.96%、98.16%、98.62%、28.56%，之后，浸出率随时间延长的增加幅度可几乎忽略不计。通过这一结果，我们能够得出反应 2 min 后，反应体系中各物的量

是远远过量的，证明了搅拌速度研究中不考虑反应物浓度变化对浸出率的影响是合理的。浸出率随浸出时间延长而变化的规律可以归因于反应的控制。由于浸出反应是异相反应，合金与浸出液间的界面面积是有限的，加之合金结构非常致密，其接触面积可近似认为只有外表面，又由于异相反应只能在界面发生，所以反应只能通过由表及里的方式逐递进行，这样，浸出率自然随时间延长而增大。初始时间浸出率随时间增加幅度较小，其原因在于合金表面形成了致密钝化膜。由于致密钝化膜的屏障作用，浸出液向其中的扩散系数很小，扩散速率很慢，反应速率也自然很低，浸出率随时间延长增加幅度自然不高。当钝化膜被溶解后，合金的界面相对变得疏松，扩散速率有所增加，浸出率也将随时间延长而较大幅度增加。然而，随着浸出反应的进行，界面面积和浸出液浓度均逐渐减小，而生成物浓度却逐渐增大，根据能斯特理论，反应速率也将逐渐减小，浸出率随时间延长增加幅度降低。当浸出金属元素各种形态的离子在溶液中达到饱和后，其浓度不再发生变化，反应物和生成物浓度差异降低到最小程度，氧化还原电位差近似为 0，反应不再发生，浸出率随时间延长增加程度很小，几乎可忽略不计。

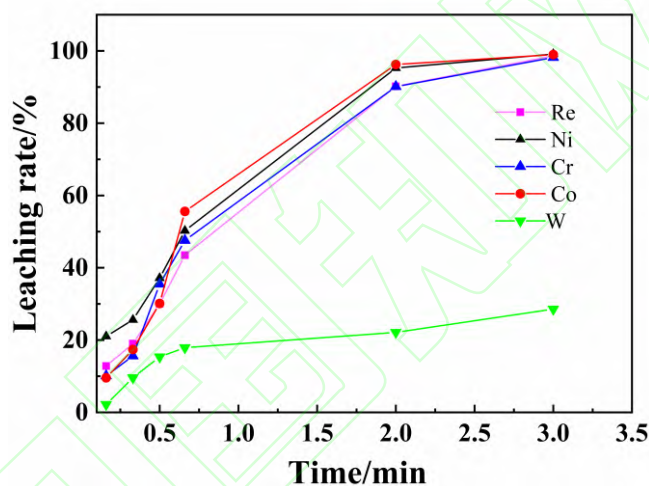


图2 反应时间对单晶高温合金中关键金属浸出率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on leaching rate of key metals in single crystal superalloy

基于浸出时间对各元素浸出率影响的研究成果，为明确在镍基高温合金溶解过程中的控制步骤为化学反应控制这一分析的正确性。本文应用缩芯模型对在 HCl-HNO₃-H₂O₂ 中浸出的反应实验数据进行了分析。该模型描述了在球形固体表面上发生反应时的浸出过程，该模型认为由于反应的发生，固体在浸出过程中会不断收缩，从而留下未浸出的多孔产物层。在液固非均相体系中发生的浸出反应一般有以下几个步骤^[24]：

- (1) 浸出试剂通过溶液向固体表面扩散；
- (2) 浸出试剂通过未浸出材料的多孔产品层向内扩散；
- (3) 浸出试剂与被浸出的固体在未浸出的中心核上发生反应；
- (4) 浸出产物通过孔道产物层向溶剂扩散；
- (5) 浸出产物通过产物膜层扩散回试剂溶液的自体。

上述任何一个步骤都可以限制浸出速率，但由于当搅拌速度大于 200 rpm/min 后，搅拌速度对高温合金中 Re 的浸出速率没有影响，因此可得到浸出剂和浸出物在溶液内的扩散不是浸出反应的控制步骤，这样，即可排除 (1) 和 (5) 成为速率控制步骤的可能性。

方程 (1) 和方程 (2) 分别以界面化学反应为控速步骤和扩散为控速步骤的方程^[25]。其中 X 为合金物料在反应时间 t 内的反应分数， M_B 为固体的相对分子质量 (g)， C_A 为试剂浓度 (mol/L)， D 为试剂的扩散系数， ρ_B 为固体材料的密度 (g/cm³)， σ 为试剂的化学计量系数 ($A_s + B_{aq} \rightarrow C_{aq}$)， r_0 为固体的初始半径 (m)， k 为表面化学反应速率常数， K_r 为反应速率常数， K_d 为扩散常数， t 是反应时间 (min)。

$$1 - (1-x)^{1/3} = \frac{KM_B C_A}{\rho_B \sigma r_0} t = K_r t \quad (1)$$

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = \frac{2M_B D C_A}{\rho_B \sigma r_0^2} t = K_d t \quad (2)$$

将浸出实验数据进行转换并拟合方程 (1)、(2)，通过拟合优度 (R^2) 评价结果，以判断多相反应属于哪一种控制，结果如图 3 和表 1 所示。由图 3 和表 1 可知，用化学控速方程拟合得到的曲线具有良好的线性关系，而利用扩散方程拟合的得到的曲线不成线性相关，因此，可得到单晶高温合金中 Ni、Co、Cr、Re 和 W 的浸出是受化学反应控制。由于高温合金结构致密，反应物很难扩散进高温合金基体中，反应主要发生在液固接触的界面。而浸出液中的反应物扩散到界面和生成物迁移出界面则由于在高速搅拌下界面液膜厚度小而需用时间较短，因此不会成为浸出过程的限制性因素。反之，由于高温合金中各种金属元素的反应活性较低，活化能高、反应历程复杂且容易钝化，导致大量的碰撞以无效碰撞的方式进行，有效碰撞比例小，故反应速率慢，其反应过程也就成为了控制步骤。

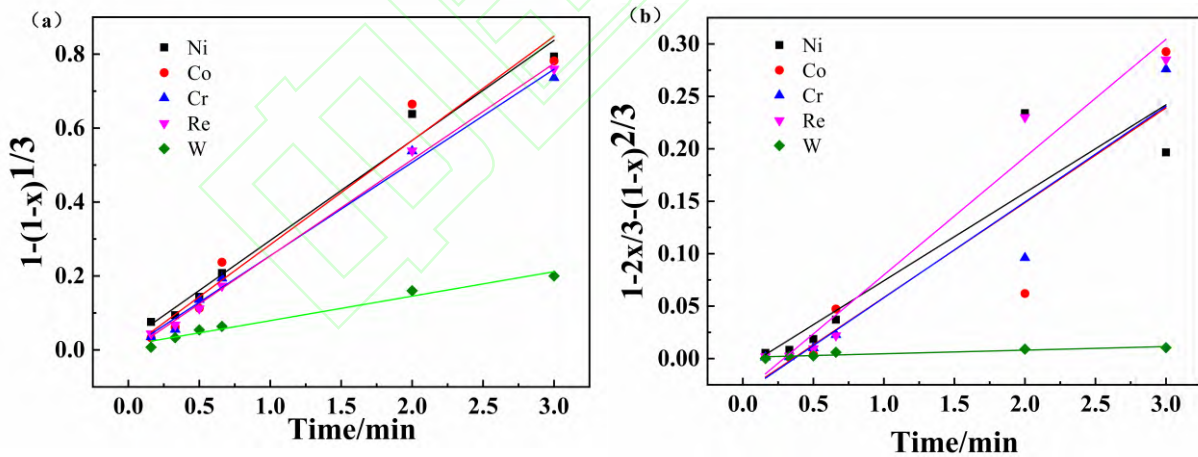


图 3 采用缩芯模型计算出的单晶高温合金中关键金属的浸出动力学：(a) 化学反应控速；(b) 扩散控速

Fig.3 Leaching kinetics of key metals in single crystal superalloy calculated by core shrinking model: (a) chemical reaction rate control; (b) diffusion rate control

表 1 不同控速过程的相关系数(R²)Table 1 Correlation coefficient of different speed control processes (R²)

控速方程	相关系数(R ²)				
	Ni	Co	Cr	Re	W
$1 - (1-x)^{1/3} = K_r t$	0.9796	0.9558	0.9905	0.9966	0.9687
$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = K_d t$	0.8091	0.7808	0.9029	0.9605	0.8318

3 HCl 用量对关键金属浸出的影响

保持 $V(\text{HNO}_3)/V(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.24, $V(\text{H}_2\text{O}_2)/V(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.24, 搅拌速度为 200 r/min, 溶解时间为 3 min, 反应在室温下进行, 盐酸用量对 Ni、Co、Cr、Re 和 W 的浸出率的影响见图 4。由图 4 可知, 随着 HCl 用量的增加, Ni、Co、Cr、Re、W 的浸出率都呈先增加后恒定的趋势, 但变化情况有差异, Ni、Co、Cr 和 Re 在 $V(\text{HCl})/V(\text{H}_2\text{O})$ 为 1.2 时即达到最大, 而 W 浸出率达到最大值时则需要 $V(\text{HCl})/V(\text{H}_2\text{O})$ 为 2。而且, 各种金属的浸出率也有差异, 当 $V(\text{HCl})/V(\text{H}_2\text{O})$ 由 0.8 增加到 2 时, Ni、Co、Cr、Re 的浸出率均达到 95% 以上, 分别为 97.8%、97.75%、97.58%、95.25%, W 的浸出率仅为 44.17%, 这种浸出率出现差异的原因可主要归因于以下两个方面。(1) 配合物稳定性的差异。在上述各种元素中, Cr、Co 和 Ni 属于第一过渡系金属元素, Re 和 W 属于第三过渡系元素。根据配位化学的理论^[26], 第一过渡系元素, 通过“从左到右, 有效电荷增加, 离子半径递减, 形成配合物的稳定性增加”这一规律的应用, 上述离子与 Cl⁻ 形成配合物的稳定性顺序为 $\text{Cr}^{3+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ 。根据配位理论, 某种离子的配合物越稳定, 在溶液中与其对应的游离离子浓度就越小^[26]。而根据能斯特方程, 溶液中氧化态的浓度越小, 与其对应的还原态离子的还原性越强^[27]。因此, 可很容易的得到 Cr、Co 和 Ni 的浸出率依次增大; 而且, 根据配位理论, 随着 HCl 加入量的增大, 配体浓度增加, 自由离子数目将相应减小, 合金中 Cr、Co 和 Ni 的浸出率将必然增大; 同样的, 根据配位理论, 随着配体浓度增大, 溶液中自由离子的数目将减小, 但其减小程度随配合物稳定性的减小而增大, 因此, 随 HCl 浓度的增大, Cr、Co 和 Ni 的浸出率的变化幅度逐渐减小。对于第二、三过渡系元素, 虽然由于镧系和锆系收缩, 上述配合物稳定性规律有所削弱, 但对其中大部分元素却仍然存在类似的规律, 因此也可推测出 Re 离子与盐酸形成配合物的能力较 W 离子强, 其溶解能力也就相应更强, 在溶液中的浸出率也相应更高, 但浸出率随 HCl 加入量的增加程度减小。(2) 在盐酸中溶解能力的差异。根据相关文献, Ni、Co、Cr 均为较活泼金属, 可溶于浓盐酸中^[28]。而 W 则属于活泼性较差的金属, 即使将其在浓 HCl 中加热至 110 °C 也不溶解, 只有当向体系中加入 HNO_3 和 H_2O_2 等具有较强氧化性的物质后才会溶解, 溶解产物也是以 WO_3 、 WO_4^{2-} 的形式存在^[29]。由此也可以得出, W 为亲氧元素, Cl⁻ 很难与 W 离子形成配合物, 这与之前在配合物稳定性中的分析一致。因此, 根据能斯特理论, HCl 加入量的增加会促进 W 的溶解从本质上可归因于由于 HCl 的加入提升了溶液对 W 的氧化能力, 促使 W 与 O 原子发生氧化反应而溶解, 随着 HCl 加入量的增大, 溶液的氧化能力增大, W 的浸出率也相应增大。但当溶液中 WO_4^{2-} 的量积累到一定程度, 或溶

液中 HNO_3 和 H_2O_2 消耗到一定程度后, 增加 HCl 所增大的氧化能力将非常小, 已不能克服该状态下 W 的氧化电位使其继续氧化, 所以在不改变 HNO_3 和 H_2O_2 的加入量时, W 的浸出率随 HCl 加入量变化到一定程度后变为常数。同时, 该反应体系是一个放热过程, 增加 HCl 用量, 体系放热反应加剧, 体系温度升高, 加快分子运动, 分子间的有效碰撞频率增加, 大部分分子获得能量转变为活化分子, 促使反应速率增大, 有利于 W 、 Re 的浸出^[30]。当 HCl 用量增加到一定程度后, 浸出率随 HCl 用量增加提高幅度几乎可以忽略不计, 这同样可归因于反应物和生成物浓度差异的减小。当浸出金属元素各种形态的离子在溶液中达到饱和后, 其浓度不再发生变化, 反应物和生成物浓度差异降低到最小程度, 氧化还原电位差近似为 0, 反应不再发生, 浸出率随时间延长增加程度很小, 几乎可忽略不计。

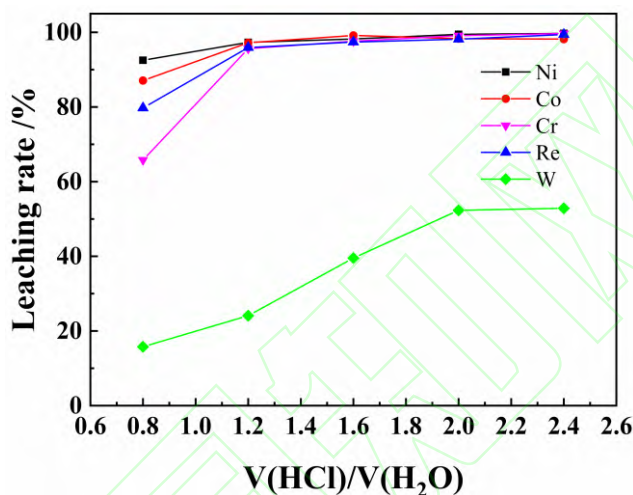


图 4 HCl 用量对单晶高温合金中关键金属浸出率的影响

Fig.4 Effect of HCl content on leaching rate of key metals in single crystal superalloy

4 HNO_3 用量对关键金属的影响

保持 $\text{V}(\text{HCl})/\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ 为 2, $\text{V}(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.24, 溶解时间为 3 min, 搅拌速度为 200 r/min, 反应在室温下进行, 硝酸用量对 Ni 、 Co 、 Cr 、 Re 和 W 的浸出率的影响见图 5。由图 5 可知, 随着用量的增加, Ni 、 Co 、 Cr 、 Re 、 W 的浸出率都呈先增加后稳定的趋势, 当 $\text{V}(\text{HNO}_3)/\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ 由 0.04 增加到 0.16 时, Ni 、 Co 、 Cr 、 Re 的浸出率由 66.50%、51.57%、47.86%、39.28% 均达到 95% 以上, 分别为 97.23%、97.02%、96.96%、95.03%, W 的浸出率由 30.50% 提高到 52.10%。出现这种差异的原因可能以下几个方面: (1) HNO_3 强的氧化性。由相关文献可知^[26,28], 在 25 °C 时 Ni 、 Co 、 Cr 、 Re 和 W 各金属中, Ni 、 Co 和 Cr 可方便的被 H^+ 氧化, 且氧化产物较方便的通过与 Cl^- 反应生成配合物, 因此, 其浸出率较高。又由于配合物稳定性随 Ni 、 Co 、 Cr 的次序递减, 因此, 根据能斯特理论, 得出浸出率随 Ni 、 Co 、 Cr 的次序递增的结论。然而, 与 Ni 、 Co 和 Cr 不同, Re 和 W 的活泼性不高, 而 W 和 Re 不与浓 HCl 反应, 这就意味着对它们更方便和实用的浸出方法是先对它们进行氧化, 在通过氧化物与强酸的作用生成相应的化合物。实现对金属元素氧化的任务是由 H_2O_2 和 HNO_3 来执行的。当然, H_2O_2 和 HNO_3 也必然更容易氧化活泼性更强的 Ni 、 Co 和

Cr。由于氧化反应和酸中和反应是现场连续进行的，这意味着所生成的无定型氧化物来不及发生晶化就立即被消耗，而无定型氧化物与强酸的反应远较金属与酸反应容易，所以，各种元素的浸出率随 HNO_3 浓度的增大而增加。(2) NO_3^- 的配位作用。据文献报道^[31]， NO_3^- 也可以与金属离子形成配合物，因此，随着 HNO_3 用量的增加，生成含 NO_3^- 的配合物量也相应增加，同 Cl^- 的作用结果，浸出率也相应增加。(3) 该反应体系是一个放热过程，增加 HNO_3 用量，体系放热反应加剧，体系温度升高，加快分子运动，分子间的有效碰撞频率增加，大部分分子获得能量转变为活化分子，促使反应速率增大，有利于 W、Re 的浸出^[27]。由该图还可以看出，在 HNO_3 用量较少时，各元素浸出率较小，只有当 HNO_3 用量增大到一定程度后，浸出率才快速提高。由于高温合金废料的表面在加工和使用过程中形成晶体结构稳定的钝化膜不溶于还原性酸，只有通过氧化性物质的渗透和氧化，使其中的金属离子赋存状态发生变化，进而产生晶格缺陷，并通过缺陷累积使晶格破坏，并进一步被酸分解^[26]。当 HNO_3 用量较少时，破坏晶格的能力弱，速率小，浸出率当然就较低，随着 HNO_3 用量增多，破坏晶格的能力增强，速率加快，浸出率相应迅速升高。当 HNO_3 用量增加到一定程度后，浸出率随 HNO_3 用量的增加而提高的幅度几乎可以忽略不计，这同样可归因于反应物和生成物浓度差异的减小。当浸出金属元素各种形态的离子在溶液达到饱和后，其浓度不再发生变化，反应物和生成物浓度差异降低到最小程度，氧化还原电位差近似为 0，反应不再发生，浸出率随时间延长增加程度很小，几乎可忽略不计。

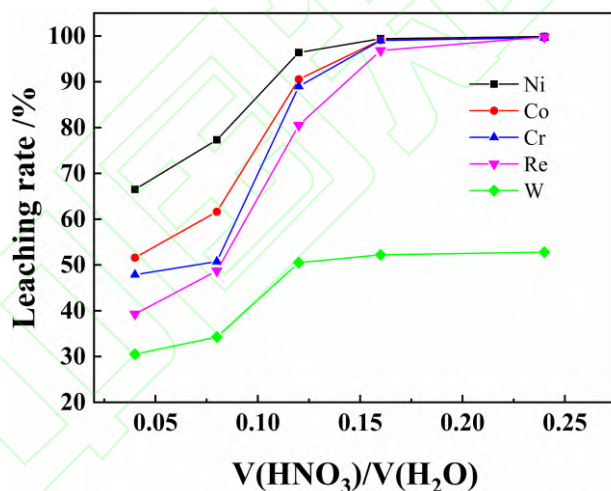


图5 硝酸用量对单晶高温合金中关键金属浸出率的影响

Fig.5 Effect of nitric acid dosage on leaching rate of key metals in single crystal superalloy

5 H_2O_2 用量对关键金属浸出的影响

保持 $\text{V}(\text{HCl})/\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ 为 2， $\text{V}(\text{HNO}_3)/\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.24，反应时间为 3 min，搅拌速度为 200 r/min，反应在室温下进行，双氧水用量对 Ni、Co、Cr、Re 和 W 的浸出率的影响见图 6。由图 6 可见，随着 H_2O_2 用量的增加，Ni、Co、Cr 的浸出率无显著变化，而 W、Re 的浸出率呈缓慢增加趋势，对此可能有两方面的原因 (1) 在保持 $\text{V}(\text{HCl})/\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ 为 2， $\text{V}(\text{HNO}_3)/\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.24 时，高温合金中的 Ni、Co 和 Cr 的溶解已经

使溶液中的上述三中元素的游离离子浓度与反应物浓度的差异很小，浸出液中其各种形态的离子在溶液中达到饱和，浓度不再发生变化，反应物和生成物浓度差异降低到最小程度，氧化还原电位差近似为 0，反应也不再发生。继续增加 H_2O_2 用量虽然可提高溶液的氧化电位，但反应却无法继续进行。因此，随着 H_2O_2 用量的增加，Ni、Co 和 Cr 的浸出率无显著变化。至于 W 和 Re，由于其最稳定的赋存状态是 ReO_4^- 和 WO_4^{2-} ^[32]，在 25℃Re 转化为 ReO_4^- 的氧化还原电位是 0.37 V，W 转化为 WO_4^{2-} 的氧化还原电位是 0.049 V。而 H_2O_2 在酸性条件下是一种强氧化剂，其氧化还原电位为 1.77 V，远高于 Re 和 W 的氧化还原电位，且 H_2O_2 在酸性条件下不稳定易分解，此时分解的氧原子作为电子受体与 Re 和 W 接触发生氧化反应，足以将 Re、W 氧化成 ReO_4^- 和 WO_4^{2-} ^[33]。当溶液中的低价态 Re、W 离子转变为 ReO_4^- 和 WO_4^{2-} 后，其游离低价态离子浓度将相应减小，氧化剂和还原剂之间的电位差异增大，从而可以促使 Re、W 的继续氧化溶解。当然， H_2O_2 促使 Re、W 的浸出也是有限度的，当 ReO_4^- 和 WO_4^{2-} 在溶液中的浓度达到饱和，浸出金属元素各种形态的离子在溶液中均达到饱和，其浓度不再发生变化，反应物和生成物浓度差异降低到最小程度，氧化还原电位差近似为 0，反应不再发生，浸出率随用量增大而增加的程度很小，几乎可忽略不计。

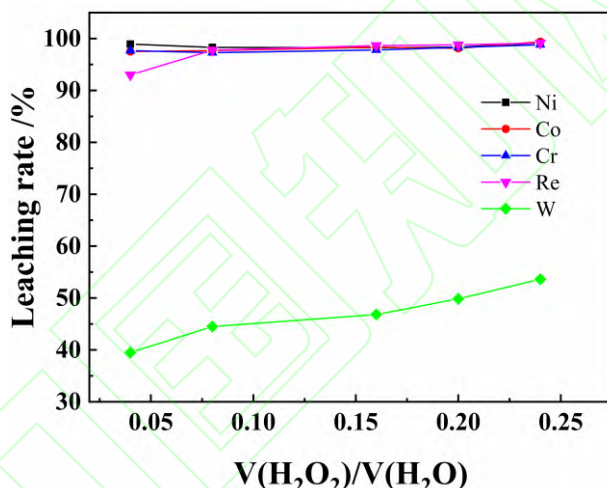


图 6 双氧水用量对单晶高温合金中关键金属浸出率的影响

Fig.6 Effect of hydrogen peroxide dosage on leaching rate of key metals in single crystal superalloy

6 金属赋存状态研究

图 7 为最佳工艺条件下的浸出液经干燥后所得 XRD 谱图。由图可知，Ni 主要以 $NiCl_2$ 和 $Ni(NO_3)_2$ 存在，由于 Ni 在 HCl、 H_2O_2 和 HNO_3 中都可溶解，其可能的反应过程见式 (3) - (5)；Cr 是以 $CrCl_3$ 存在，这是因为当 Cr 溶解于 HCl，其可能的反应过程见式 (6)；Co 是以 $CoCl_2$ 和 $Co(NO_3)_2$ 存在，其反应原理与 Ni 在 HCl、 H_2O_2 和 HNO_3 中的反应相似，具体反应过程见 (7) - (8)；Re 主要是以 $ReCl_4$ 和 $ReCl_5$ 存在，由于 H_2O_2 在酸性条件下可分解产生 O ^[21,29]，而 O 具有很强的氧化性，因此可将 Re 氧化成较稳定的 ReO_2 ，同时，由于强氧化性环境的作用，部分 Re (IV) 被氧化为更高氧化态的 Re (V) 和 Re (VII)，由于 Re (VII) 属于硬酸，固其形成 $HReO_4$ ，但高温合金组成复杂，所包含的元素众多。因此， $HReO_4$ 与高温合金中的部

分金属反应可能形成铼酸盐，最终稳定存在，对于硬度较小的 Re(IV) 和 Re(V)，则被酸解，转变为 ReCl_4 和 ReCl_5 ，其可能的反应过程见式 (9) - (10)。在该反应体系中，W 主要溶解在 H_2O_2 和 HNO_3 中，生成不溶性 WO_3 和 H_2WO_4 ，尽管 H_2WO_4 酸性较弱，但仍存在与高温合金中部分金属（如 Fe、Cr、Mn 等）发生反应的可能。因此，我们推断 W 在浸出液中仍以钨酸盐的形式存在，鉴于所研究的体系组成复杂，目前关于 W 的赋存状态研究只给出定性描述。

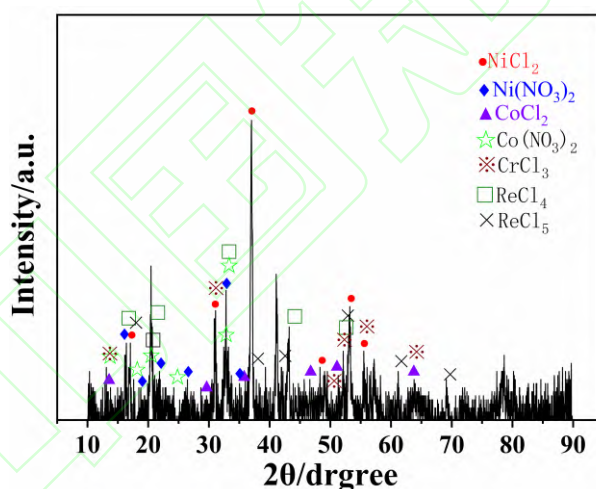
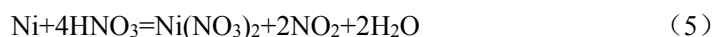
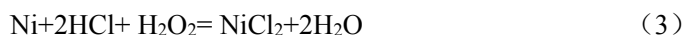


图 7 浸出液的 XRD 谱图

Fig.7 XRD spectrum of leaching solution

7 浸出渣成分研究

表 2 为合金废料和最佳浸出条件下渣的 XRF 测定结果。利用式 (2) 计算所得的各元素浸出率如表 2 所示，我们可以看到，渣中各物的含量与浸出液中的各离子的含量呈反向关系，说明浸出过程研究结果是可靠和有效的。由表 2 可知，浸出渣中残留极少量的 Ni 和 Cr，主要由 Ta 和 W 组成，利用 XRD 对渣中物相鉴定的结果如图 8 所示。分析表明，未溶解的 W 主要形成了 WO_3 化合物，Ta 主要形成了 TaO 和 Ta_2O_5

化合物。预示着 Ta 在该体系中不溶解，但硝酸和双氧水在酸性溶液中的氧化还原电位远高于 Ta 和 W 的还原电位^[30]，因此，未溶解的 Ta 和 W 被氧化形成 TaO、Ta₂O₅ 和 WO₃ 化合物。

表 2 原料和浸出渣 XRF 分析

Table 2 XRF Analysis of Raw material and leaching residue

类别	质量/g	元素含量(wt %)					
		Ni	Co	Cr	Re	Ta	W
合金废料	20.00	67.2	7.4	6.8	3.9	7.3	7.4
浸出渣	3.10	1.10	0.00	1.80	0.00	59.07	38.03
浸出率/%		99.75	100	95.74	100	0	21.00

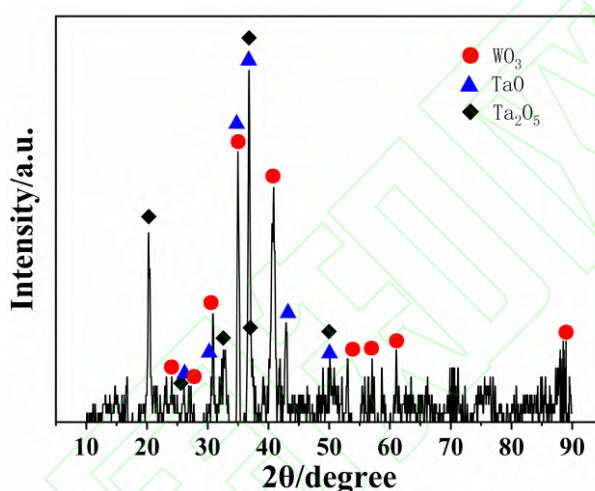


图 8 浸出渣的 XRD 谱图

Fig.8 XRD spectrum of leaching residue

8 结论

以镍基单晶高温合金磨削废料为研究对象，选用常压三元氧化溶解体系实现了高温合金的快速溶解，研究结果如下：

(1) 优化了搅拌速度、浸出时间、HCl、HNO₃、H₂O₂ 的用量，结果表明，当 V(HNO₃)/V(H₂O)为 0.24，V(H₂O₂)/V(H₂O)为 0.24，V(HCl)/V(H₂O)为 2，搅拌速度为 200 r/min，浸出 3 min 时，在该条件下 Ni、Co、Cr、Re 的浸出率均达到了 95%以上，W 的浸出率为 53%。

(2) 基于上述结果进一步研究了关键金属在该体系中的浸出动力学模型，明确了关键金属在该体系中的赋存状态并归纳总结了关键金属在该体系中的氧化溶解机制。研究发现 Ni、Co、Cr、Re 和 W 的浸出均符合化学控制模型，总的浸出速率受化学反应速率控制，浸出渣主要由未溶解的 Ta 和 W 被氧化形成 TaO、Ta₂O₅ 和 WO₃ 等组成。浸出渣中各物的含量与浸出液中的各离子的含量呈反向关系，说明浸出过程

研究结果具有可靠性和有效性。

参考文献

- [1] SINGH G R P, Wolfe T A, BRAYMILLER S A. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2015, 50: 79-85.
- [2] CHEN Z J, CHEN Z B, SUN Y, et al. *Materials Review*, 2019, 33(21): 3654-3661(in Chinese).
陈长军, 陈振斌, 孙元, 等. *材料导报*, 2019, 33(21): 3654-3661.
- [3] HORI H, YOSHIMURA Y, OTSU T, et al. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 242-248.
- [4] ANDERSON C D, TAYLOR P R, ANDERSON C G. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2013, 30(1): 59-73.
- [5] SRIVASTAVA R R, KIM M, LEE J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(29): 8191-8199.
- [6] HUANG M, ZHU J. *Rare Metals*, 2016, 35(2): 127-139.
- [7] KORZHINSKY M A, TKACHENKO S I, SHMULOVICH K I, et al. *Nature*, 1994, 369(6475): 51-52.
- [8] CHEEMA H A, ILYAS S, MASUD S, et al. *Separation and Purification Technology*, 2018, 191: 116-121.
- [9] REED R C. *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge university press, UK, 2006.
- [10] SHIPACHEV V A. *Chemistry for Sustainable Development*, 2012, 20(3): 323-326.
- [11] ANGELIDIS T N, ROSOPOULOU D, TZITZIOS V. *Industrial & engineering chemistry research*, 1999, 38(5): 1830-1836.
- [12] NGUYEN T H, TRUONG H T, LEE M S. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2017, 55(10): 724-731.
- [13] LAATIKAINEN M, VIROLAINEN S, PAATERO E, et al. *Separation and Purification Technology*, 2015, 153: 19-28.
- [14] VADASDI K, KELE A, SZILASSY I, et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1993, 12(6): 369-377.
- [15] STOLLER V, OLBRICH A, MEESE M J, et al. patent application, US20030136685 A1, 2003.
- [16] SONG Z Y. Electrochemical Dissolution Behavior of a Nickel-based Superalloy in the Process of Hydrometallurgy. Master's thesis, University of Chinese Academy of Sciences, China, 2017(in Chinese).
宋增益. 一种镍基高温合金湿法冶金过程中的电化学溶解行为研究. 硕士学位论文, 中国科学院大学, 2017.
- [17] Mamo S K, Elie M, Baron M G, et al. *Separation & Purification Technology*, 2018, 212: 150-160.

- [18] ZHANG B, WANG J, WU B, et al. *Nature communications*, 2018, 9(1): 1-9.
- [19] CHEN Y L, WANG A D, ZHANG Y, et al. *Materials Review*, 2018, 32(09): 1549-1556(in Chinese).
陈跃良, 王安东, 张勇, 等. *材料导报*, 2018, 32(09): 1549-1556.
- [20] XING X M, LI X Y, GAO L J, et al. *Zhejiang Chemical Industry*, 2019, 50(09): 11-16(in Chinese).
邢攸美, 李潇逸, 高立江, 等. *浙江化工*, 2019, 50(09): 11-16.
- [21] BASIR S M A, RABAH M A. *Hydrometallurgy*, 1999, 53(1): 31-44.
- [22] YANG X W, QIU D F. *Hydrometallurgy*. Metallurgical Industry Press, China, 1998 (in Chinese).
杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金. 冶金工业出版社, 1998.
- [23] GUO Y. Study on Mass Transfer Phenomena across a Moving Interface of Gas-Liquid System. Ph.D. Thesis, Tianjin University, 2007(in Chinese).
郭莹. 气液系统移动界面传质现象研究. 博士学位论文, 天津大学, 2007.
- [24] MAMO S K, ELIE M, BARON M G, et al. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 150-160.
- [25] FAN X, XING W, DONG H, et al. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 2013, 2(2): 63-67.
- [26] ZHU B Z, CHEN X N, LI Z J. *Complex chemistry*. Central Plains Farmers Publishing House, 1994(in Chinese).
朱伯仲, 陈学年, 李中军. 配合物化学. 中原农民出版社, 1994.
- [27] SUN T. *Inorganic chemistry*. Metallurgical Industry Press, 2015(in Chinese).
孙挺. 无机化学. 冶金工业出版社, 2015.
- [28] WANG J K, MENG H Q, WANG Z J, et al. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2014(5): 1-4 (in Chinese).
王靖坤, 孟晗琪, 王治钧, 等. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(5): 1-4.
- [29] YAO S Z, ZHU Y B. *Element chemistry handbook*. Hunan Education Publishing House, 1998(in Chinese).
姚守拙, 朱元保. 元素化学反应手册. 湖南教育出版社, 1998.
- [30] DING Y R, MA Y, ZHANG W J, et al. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(04): 457-464(in Chinese).
丁艳蓉, 马莹, 张文娟, 等. *中国稀土学报*, 2019, 37(04): 457-464.
- [31] HU Z Y, LI L C, CHENG M Q. *Journal of Anshun University*, 1999(04): 70-73(in Chinese).
胡宗元, 李良超, 程孟琪. *安顺师专学报*, 1999(04): 70-73.
- [32] ZANG S L. *Chemistry and Application of Rare-Scattered Elements*. China Petrochemical Press, 2008(in Chinese).

臧树良. 稀散元素化学与应用. 中国石化出版社, 2008.

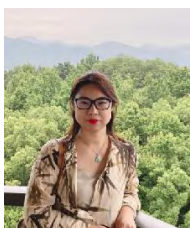
[33] WU J H, SU T, LIU G, et al. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, 15(03): 406-411(in Chinese).

邬建辉, 苏涛, 刘刚, 等. *过程工程学报*, 2015, 15(03): 406-411.



Guolei Shan received his technology bachelor's degree in polymer materials science & engineering from Lanzhou University of Technology in 2018. He is currently pursuing his master's degree at the State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals (SKL), Lanzhou University of Technology under the supervision of Prof. Zhenbin Chen. His research has focused on the recovery of superalloy scraps.

单国雷, 2018 年 6 月毕业于兰州理工大学, 获得工学学士学位。现为兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室研究生, 在陈振斌教授的指导下进行研究。目前主要研究领域为高温合金废料回收再利用。



Yuan Sun is an associate researcher at the Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences.

She studied at Harbin Institute of Technology from 1996 to 2011 and obtained her bachelor's degree, master's degree and doctoral degree, studied abroad at Osaka University in Japan, and worked as a postdoctoral researcher at the Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences from 2011 to 2013. Her main research field is

superalloy recycling and reuse.

孙元, 中国科学院金属研究所副研究员。1996—2011 年在哈尔滨工业大学学习并取得学士学位、硕士学位及博士学位, 期间曾在日本大阪大学进行留学研究工作, 2011—2013 年在中国科学院金属研究所从事博士后研究工作。目前主要研究领域为高温合金回收与再利用。