

从高温合金废料浸出渣中浸出钌的实验研究

赵家春, 范兴祥*, 董海刚, 吴跃东, 李博捷, 杨海琼, 赵文虎, 杨 辉

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 针对高温合金浸出渣中的钌, 采用碱焙烧-水浸工艺进行实验研究, 考察了碱料比、焙烧温度、焙烧时间、水浸温度、水浸时间等因素对钌浸出率的影响。结果表明, 碱料比、焙烧温度对钌的浸出率影响较大。在最佳的实验条件: 碱料比 8:1、焙烧温度 600℃、焙烧时间 4 h、水浸温度 95℃、水浸时间 3 h 下, 钌的浸出率为 98.3%。

关键词: 有色金属冶金; 高温合金废料; 碱焙烧; 水浸; 钌

中图分类号: TF838 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0045-03

Leaching Ruthenium from Residue of Waste High Temperature Alloy

ZHAO Jiachun, FAN Xingxiang*, DONG Haigan, WU Yuedong,

LI Bojie, YANG Haiqiong, ZHAO Wenhui, YANG Hui

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Reaching ruthenium from waste high temperature alloy was studied by using a technique combined the alkali roasting with water-leaching. The effects of the ratio of alkali to material, roasting temperature and time, water leaching temperature and time on the leaching rate of ruthenium were investigated. The experimental results show that the ratio of alkali to material and roasting temperature greatly affected the leaching rate of ruthenium. The optimal conditions are as follows: using an 8:1 ratio of alkali to material, roasting at 600℃ for 1 hour, water-leaching at 95℃ for 3 hours. Under these conditions, the leaching rate of ruthenium was 98.3%.

Key words: nonferrous metallurgy; waste high temperature alloy; alkali roasting; water leaching; Ru

钌在工业中有重要的应用, 催化剂^[1-4]和钌合金是两类重要的钌产品。由于钌资源稀缺, 从失效钌产品中回收钌显得尤为重要。亚洲一家贵金属精炼公司采用分子识别技术从钌废料中回收钌^[5-6], 而采用碱熔处理回收失效催化剂中钌的研究较多^[7-9]。

含钌高温合金中含有大量难溶金属元素, 其成分与失效催化剂差异较大, 回收其中钌的研究不多。参考失效催化剂中钌回收的工艺, 利用钌特殊的化学性质, 本文采用碱焙烧处理含钌物料提取钌, 考察了碱料比、焙烧温度、焙烧时间、水浸温度、水

浸时间等因素对钌浸出率的影响。

1 实验

1.1 试剂

HCl (分析纯, 浓度为 36.0%~38.0%, 重庆川东化工(集团)有限公司), NaOH (分析纯, 浓度≥96.0%, 天津市化学试剂一厂), 硝酸 (分析纯, 浓度≥96.0%, 天津市化学试剂一厂), 氯气 (昆明盐化股份有限公司, 纯度≥96.0%)等。

收稿日期: 2014-05-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2012AA063204)。

第一作者: 赵家春, 男, 工程硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhaojiachun@ipm.com.cn

*通讯作者: 范兴祥, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 有色冶金新技术研究。E-mail: fanxingxiang@tom.com

1.2 实验设备及分析仪器

SHZ-2000 循环水式多用真空泵 (巩义市予华仪器有限责任公司), 电子天平, 电热罩, 碱容器, 多功能数显电动搅拌器, 温度计。

1.3 实验物料

提取钨钼铌后的渣主要含有 Nb、Ta、W、Mo、Re 等元素, 其成分见表 1。

表 1 废高温合金分离镍、钴、钨、钼和铌后的渣成分

Tab.1 The slag composition after separating Ni, Co, W, Mo, Re from the waste superalloy

元素	Ni	Co	Mo	Re	W	Ta	Nb	Ir [*]	Ru [*]
含量/%	0.08	0.05	6.31	0.23	3.11	32.00	2.37	1379	171

*单位为: g/t。

1.4 实验原理及方法

1.4.1 实验原理

从表 1 中可见, 分离钨钼铌后的渣主要含有金属铌、钼和钨、铱。根据元素化学性质, 碱焙烧处理后, 以热水浸出, 镍、钴、铌、钼和铱留于渣中, 钨、铌、钨、钼进入浸出液, 实现钨与铌、钼、铱的分离。

1.4.2 实验方法

称取一定量的渣, 加入一定量的 NaOH, 二者润磨, 充分混匀。将润磨后的物料装入采用特殊材料制成的容器中, 放入碱熔容器内, 在 400~600℃ 条件下焙烧。焙烧后, 钨与 NaOH 生成溶于水的钨酸钠(Na₂RuO₄), Ta 和 Nb 转化成不溶性的 Na₅TaO₅ 和 Na₅NbO₅, 而铱不反应。

焙烧物用热水搅拌浸出, 钨以钨酸钠的形式进入浸出液中。Na₅TaO₅ 和 Na₅NbO₅ 发生水解形成不溶性的钽(铌)酸盐水解物, 同未溶解的铱一起留在固相中。在分析化学中, 对于含钨渣中钨的测定一般采用碱溶-蒸馏-吸收-光度法比色的方法进行测定, 溶液中的钨则以 ICP-AES 法测定钨含量。由于渣中的钨分析比较困难、耗时长, 故本实验研究过程中采用溶液中的钨浸出量计算浸出率, 公式为:

钨的浸出率/%=
浸出液含钨总量 / 浸出前物料含钨总量 (1)

2 结果及讨论

2.1 碱料比对钨浸出率的影响

固定焙烧温度为 600℃、焙烧时间 4 h、水浸温度 90℃、水浸时间 3 h。改变 NaOH 和物料的用量

比例, 考察碱料比对钨浸出率的影响, 结果见表 2。

表 2 碱料比对钨浸出率的影响

Tab.2 Effects of alkali ratio to material on Ru leaching rate

碱料比	2:1	4:1	6:1	8:1	10:1
钨浸出率/%	91.3	94.6	97.2	98.3	98.5

从表 2 可以看出, 碱料比对钨的浸出率影响较大。碱料比为 2:1 时, 钨的浸出率为 91.3%; 当碱料比为 8:1 时, 钨的浸出率达到 98.1%; 碱料比增至 10:1 时, 钨的浸出率还略有下降。最终确定碱料比为 8:1。

2.2 焙烧时间对钨浸出率的影响

固定碱料比为 8:1, 焙烧温度 600℃, 水浸温度 90℃, 水浸时间 3 h。改变焙烧时间, 考察焙烧时间对钨浸出率的影响, 结果见表 3。

表 3 焙烧时间对钨浸出率的影响

Tab.3 Effects of roasting time on Ru leaching rate

焙烧时间/h	1	2	3	4	5
钨浸出率/%	96.2	97.5	98.1	98.3	98.6

从表 3 可以看出, 焙烧时间越长, 钨的浸出率越高。考虑能耗因素, 选择焙烧时间为 4 h。

2.3 焙烧温度对钨浸出率的影响

固定焙烧时间 4 h, 碱料比为 8:1, 水浸温度 90℃, 水浸时间 3 h。改变温度, 考察焙烧温度对钨浸出率的影响, 结果见表 4。

表 4 焙烧温度对钨浸出率的影响

Tab.4 Effects of roasting temperature on Ru leaching rate

焙烧温度/℃	400	450	500	550	600
钨浸出率/%	89.1	93.5	96.2	98.0	98.3

从表 4 可以看出, 焙烧温度对钨的浸出率有较大影响, 随着焙烧温度升高, 钨的浸出率提高。焙烧温度从 400℃ 升至 600℃, 钨的浸出率提高了 9.2%, 渣中钨含量降到较低值, 但 500℃ 以上增势放缓, 550~600℃ 仅增加 0.3%。考虑到进一步升高温度增加焙烧成本以及对不锈钢盘可能的腐蚀, 选择焙烧温度为 600℃。

2.4 水浸温度对钨浸出率的影响

固定焙烧时间为 4 h、碱料比为 8:1、焙烧温度 600℃、水浸时间 3 h。改变水浸温度, 考察水浸温

度对钌浸出率的影响，结果见表 5。

表 5 水浸温度对钌浸出率的影响

Tab.5 Effects of leaching temperature on Ru leaching rate					
水浸温度/℃	55	65	75	85	95
钌浸出率/%	96.3	97.1	97.9	98.2	98.3

从表 5 可以看出，水浸温度对钌的浸出率影响较小，钌浸出率随着水浸温度升高缓慢增加。为达到较高的浸出率，选择水浸温度为 95℃。

2.5 水浸时间对钌浸出率的影响

固定焙烧时间 4 h，碱料比为 8:1，焙烧温度 600℃，水浸温度 95℃。改变水浸时间，考察水浸时间对钌浸出率的影响，结果见表 6。

表 6 水浸时间对钌浸出率的影响

Tab.6 Effects of leaching time on Ru leaching rate					
水浸时间/h	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
钌浸出率/%	93.8	96.4	97.7	98.0	98.3

从表 6 可以看出，随着水浸时间延长，钌的浸出率明显增加。水浸时间长度从 1.0 h 增加到 3.0 h 时，钌的浸出率从 93.8%增加至 98.2%，2.0 h 以上增势变缓，因此水浸时间 3.0 h 较为合理。

2.6 最佳浸出条件

通过控制参数及优化，获得最佳的浸出条件：碱料比 8:1、焙烧温度 600℃、焙烧时间 4 h、水浸温度 95℃、水浸时间 3 h。在此条件下，渣率为 72.7%，浸出渣成分见表 7。根据表 7 的数据，与原料相比，钌含量由 171 g/t 降低至 1.9 g/t。以浸出渣计算钌的浸出率为 99.2%，而以浸出液计算钌的浸出率为 98.3%，二者相差 0.9%，计算结果基本一致，表明原料中的钌基本进入浸出液。

表 7 废高温合金分离镍、钴、钨、钼、铼和钌后的渣成分
Tab.7 The composition of slag after Ni, Co, W, Mo, Re and Ru separated from the waste superalloy

元素	Ni	Co	Mo	Re	W	Ta	Nb	Ir*	Ru*
含量(%)	0.11	0.07	0.01	0.02	0.06	43.57	4.21	1897	1.9

*单位为：g/t。

3 结论

针对含钌高温合金浸出渣中钌的浸出，采用碱焙烧-水浸出的工艺是可行的。研究结果表明，碱料比、焙烧温度对钌的浸出率影响较大。碱焙烧-水浸

最佳工艺参数为：碱料比 8:1、焙烧温度 600℃、焙烧时间 4 h、水浸温度 95℃、水浸时间 3 h，在此条件下，钌的浸出率为 98.3%。根据已有钌的精炼技术经验，水浸液可采用氧化蒸钌-氯化铵沉淀-氢还原的工艺继续处理获得钌产品。

参考文献

[1] 刘利, 崔文权, 潘鑫. 废钌/氧化铝催化剂中钌的回收研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(5): 48-49.
Liu L, Cui W, Pan X. Recovery of ruthenium from waste Ru/Al₂O₃ catalysts[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(5): 48-49.

[2] 敖志勇, 姜文凤, 李浙齐, 等. Pd-Ru/Al₂O₃ 催化剂上 α-呋喃甲酸催化加氢反应的研究[J]. 石油化工, 2005, 34(4): 368-371.
Ao Z, Jiang W, Li Z, et al. Study on hydrogenation of α-furancarboxylic acid over Pd-Ru/Al₂O₃ catalyst[J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(4): 368-371.

[3] 卢红选, 秦榜辉, 孙鲲鹏, 等. 预处理及反应条件对负载型钌催化剂甲烷化性能的影响[J]. 天然气化工, 2004, 29(4): 1-4.
Lu H, Qin B, Sun K, et al. Effect of pretreatment on catalytic performance of Ru/Al₂O₃ for methanation[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2004, 29(4): 1-4.

[4] 杨少霞, 冯玉杰, 万家峰, 等. 湿式氧化催化剂 RuO₂/γ-Al₂O₃ 降解高浓度含酚废水的研究[J]. 分子催化, 2003, 17(5): 357-361.
Yang S, Feng Y, Wan J, et al. Catalytic wet air oxidation of high concentration phenol solution over RuO₂/γ-Al₂O₃ catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2003, 17(5): 357-361.

[5] Izatt S R, Dale J B, Bruening R L. Examples of novel commercial precious metal separations and recovery using molecular recognition technology (MRT)[C]// SME, TMS, IPMI. Symposium on Precious Metals Processing: Advances in Primary and Secondary Operations, Tucson, Arizona: 2007.

[6] Black W H, Izatt S R, Dale J B. The application of molecular recognition technology (MRT) in the palladium refining process at impala and other selected commercial applications[C]// IPMI. International Precious Metals Institute 30th Annual Meeting. Las Vegas, Nevada: 2006.

(下转第59页)