

钨铼合金电化学溶解及沉淀分离研究

陈昆昆, 操齐高, 孟晗琪, 张卜升, 赵盘巢, 党蕊

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 针对钨铼合金废料, 采用电化学溶解法使钨、钼、铼在氢氧化钠溶液中完全溶出, 再采用氯化钙沉钨钼和氯化钾沉铼进行了电解溶液的选择性沉淀分离, 研究并确定了钨铼合金废料电化学溶解和沉淀分离的适宜工艺参数。结果表明: 槽电压 2.5 V, NaOH 浓度 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解温度 $30\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 极距 $20\sim 30\text{ mm}$, 钨铼离子总浓度控制在 $30\sim 35\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 钨、钼、铼溶出率均大于 99.00%, 电流效率高达 99.00% 以上, 钨钼铼废丝和钨铼边角料的电溶能耗分别为 1.43 和 $2.28\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, 丝状废料较块状废料更好电溶。当反应温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, CaCl_2 用量为 3 倍理论用量, 溶液 OH^{-} 浓度 $9.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 W 离子浓度为 $23.18\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 2 h 时, 钨、钼沉淀率分别为 99.86% 和 99.55%, 得到 $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$ 白色混合物沉淀, 其 SEM 形貌主要为球形颗粒。经过上述 2 道工序后, 钨、钼回收率分别达到 98.86% 和 98.55%, 且制得 KReO_4 白色晶体。

关键词: 钨铼合金; 电化学溶解; 钨铼电解溶液; 沉淀分离; 回收

中图分类号: TF841; TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0279-07

钨铼合金是以钨元素为基体且与铼元素组成的固溶强化型合金^[1]。由于“铼效应”的作用, 钨铼合金具有高熔点、高塑性、高再结晶温度、高电阻率、低蒸气压、低电子逸出功和低塑性脆性转变温度等优异性能, 被广泛应用于航空航天、核工业、冶金工业、电子技术及石油化工等领域^[2-4]。

钨铼合金废料主要是钨铼合金, 也包含钨钼铼合金^[5]。钨铼合金废料回收铼的方法主要有氧化升华法和硝石熔融分解-离子交换法^[6-8], 存在高温高能耗、铼吸收不易控制、氧化分解不彻底、产生 NO_x 有毒气体等问题。电化学溶解法通过控制合适的电位, 将有价金属从固体废料中转化成离子形态进入溶液中, 有利于后续分离回收, 且适用于不同形状的钨铼合金废料回收^[9-12]。俄罗斯科学院 A. M. Levin 等^[13]将铼钨合金在 NaOH 溶液中电化学溶解, 向含钨铼电解液中加入熟石灰沉钨后, 再加入 KOH 沉铼得到 KReO_4 , 采用电渗析法将 KReO_4 转化成纯的 HReO_4 ; 或者加入熟石灰沉钨后直接采用电渗析法将中和后的 NaReO_4 转化成 HReO_4 ^[14]; 然而由于熟石灰溶解性差, 采用熟石灰沉钨会增加铼的损失, 降低铼回收率, 且所得钨酸钙中残留大量熟石灰不利于后续钨的提纯。

本研究采用电化学溶解和沉淀分离相结合从钨铼合金废料中回收难熔金属, 考察了一系列自变量对电溶

能效及沉淀分离能效的影响, 优化钨铼合金废料电溶和沉淀分离的工艺条件, 从而达到钨铼合金的高效溶解和钨钼与铼的选择性分离目的, 实现钨铼合金废料中难熔金属 W、Mo、Re 的资源综合利用。

1 实验

实验所用原料为钨铼边角料和钨钼铼废丝, 其化学成分分别如表 1 和表 2 所示。实验试剂主要有氢氧化钠、无水氯化钙、氯化钾、盐酸, 均为分析纯; 去离子水。

HY-1600A 型直流电源、DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器、UT890D 型数字万用表、LT6001E 型电子天

表 1 钨铼边角料的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of W-Re scrap ($\omega/\%$)		
Element	W	Re
Content	75.00	25.00

表 2 钨钼铼废丝的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of W-Mo-Re waste wire ($\omega/\%$)				
Element	W	Re	Mo	Hf
Content	73.04	26.25	0.09	0.01

收稿日期: 2020-04-14

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1901704)

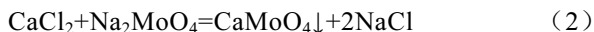
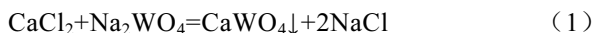
作者简介: 陈昆昆, 男, 1986 年生, 硕士, 高级工程师, 西北有色金属研究院电子材料研究所, 陕西 西安 710016, E-mail: chen_kun_007@163.com

平、DK-98-II 型电炉、DZ-1BC II 型真空干燥箱、真空抽滤设备、酸式滴定管、烧杯等。

将钨铼边角料进行线切割、抛光、打磨、清洗处理得到有效面积为 $53\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 阳极板, 或者用滤布装钨钼铼废丝作为阳极(以钛丝作为导线), 使用有效面积为 $53\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 钛板作为阴极, 用环氧树脂 AB 硬胶密封阳极板和钛板的其余各面。

由于难熔金属 W、Mo 通常选用碱性电解液^[15], 本研究在 NaOH 体系中进行电溶, 通过改变输出电压来改变槽电压, 电溶过程阳极主要发生 W、Mo、Re 的氧化溶解反应, 而阴极主要发生析氢反应, 涉及的电极反应和标准还原电极电位如表 3 所示^[16]。由表 3 可知, W、Mo 的标准还原电位比 Re 的还原电位更负, 因此在电化学溶解过程 W、Mo 比 Re 优先溶解出来。

沉淀分离主要利用氯化钙沉钨、钼, WO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 离子分别与 Ca^{2+} 离子形成 CaWO_4 、 CaMoO_4 沉淀, 再利用氯化钾沉铼, 实现钨钼与铼的选择性沉淀分离, 涉及的化学反应如下:



采用美国热电公司的 Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析溶液化学成分; 酸碱滴定法测定溶液的 OH^- 浓度; X 射线荧光光谱仪(XRF)分析固体物质成分; Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析固体物质物相; JSM-6460 和 JSM-6700F 型扫描电镜(SEM)观察固体物质微观形貌。电溶过程用万用表测量槽电压和电流。

钨铼合金电化学溶解能耗(E)和电流效率(η)的计算公式如下:

$$E = \frac{UIt}{\Delta m} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{(6C_{\text{W}}/183.8 + 7C_{\text{Re}}/186.2)V \times 96500}{It \times 3600} \quad (5)$$

表 3 电极反应和标准还原电极电位

Table 3 Electrode reaction and standard reduction electrode potential^[16]

Electrode reaction	$E^0(25\text{ }^\circ\text{C})/\text{V}$
$\text{W} + 8\text{OH}^- - 6\text{e} = \text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1.01
$\text{Re} + 8\text{OH}^- - 7\text{e} = \text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.584
$\text{Mo} + 8\text{OH}^- - 6\text{e} = \text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.92
$\text{Hf} + 4\text{OH}^- - 4\text{e} = \text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	-2.5
$4\text{OH}^- - 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$	0.401
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	-0.828

金属 M 溶出率(X)、沉淀率(Y)、回收率(Z)的计算公式如下:

$$X = \frac{C_M V}{\Delta m \omega_M} \times 100\% \quad (6)$$

$$Y = \left(1 - \frac{C_{M2} V_2}{C_{M1} V_1}\right) \times 100\% \quad (7)$$

$$Z = XY \times 100\% \quad (8)$$

式中, E 为电溶能耗, $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$; U 为槽电压, V ; I 为电溶平均电流, A ; t 为电溶时间, h ; M 代表 W、Mo、Re; C_M 代表电解溶液中金属 M 的离子浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V 代表电解溶液体积, L ; Δm 代表电溶过程阳极的减重, g ; C_{M1} 代表沉钨钼原液中金属 M 的离子浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V_1 代表沉钨钼原液体积, L ; C_{M2} 代表沉钨钼后液中金属 M 的离子浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V_2 代表沉钨钼后液体积, L 。

2 结果与讨论

2.1 钨铼合金废料的电化学溶解

为了获得钨铼合金废料的电化学溶解适宜工艺条件, 分别考察了槽电压、NaOH 溶液浓度、电解温度及离子总浓度对阳极电流密度、能耗和金属溶出率的影响。

2.1.1 槽电压对电流密度及能耗的影响

当 NaOH 溶液浓度为 $50\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在室温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下控制两电极之间的极距为 $20\sim 30\text{ mm}$, 启动磁力搅拌并控制适当转速, 以便电溶过程阴极析出的 H_2 气体能从溶液中挥发出来, 通过控制不同槽电压进行电溶, 其对电流密度(j)及能耗(E)的影响如图 1 所示。

由图 1 可知, 当槽电压增加时, 电流密度和能耗也随之增加, 当槽电压达到 2.5 V 后, 电流密度增加变缓慢, 阳极溶解速率增加也变慢, 而能耗继续增加,

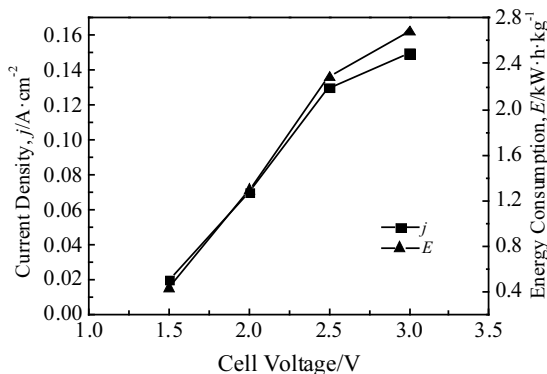


图 1 槽电压对电流密度及能耗的影响

Fig.1 Effect of cell voltage on current density and energy consumption

且当阳极电位超过析氧电位时, 阳极发生析氧副反应, 会降低阳极电流效率。因此适宜的槽电压选择为 2.5 V。

2.1.2 NaOH 溶液浓度对电流密度及能耗的影响

其他条件不变, 当槽电压为 2.5 V 时, 考察不同 NaOH 溶液浓度对电流密度及能耗的影响, 其结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 当 NaOH 浓度低于 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 电流密度随 NaOH 浓度增加而增加, 由表 3 阳极电极反应可知, OH^- 浓度增加, 有利于电极反应向右进行, 从而加速阳极溶解, 导致电流密度增加; 当 NaOH 浓度高于 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NaOH 浓度对电流密度影响不大, 其原因为此时阳极溶解速率由金属氧化物离子从阳极表面向电溶液的扩散控制, 而不受 OH^- 离子从电溶液向阳极表面的扩散控制^[13]。因此适宜的 NaOH 浓度选择为 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.1.3 电解温度对电流密度及能耗的影响

其他条件不变, 当 NaOH 浓度为 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 考察不同电解温度对电流密度及能耗的影响, 其结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 电流密度随电解温度升高而增加, 这是由于温度升高会加速溶液离子扩散, 降低溶液粘度和电阻^[17], 因而电流密度增加, 但电溶能耗也增加, 且温度升高导致溶液挥发加剧, 工作环境恶化。因此适宜的电解温度选择为 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 。

2.1.4 离子总浓度对电流密度的影响

由于实验原料的主要成分为 W 和 Re, 因此电解溶液中的离子总浓度以钨、铼离子浓度总和表示。其他条件不变, 当电解温度为 30°C 时, 考察不同离子总浓度对电流密度的影响, 其结果如图 4 所示, 同时考察了电解溶液中离子浓度和电流随电溶时间的变化情况, 其结果分别如图 5 和图 6 所示。

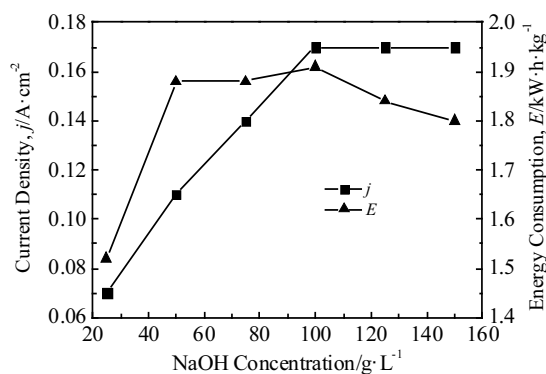


图2 NaOH 浓度对电流密度及能耗的影响

Fig.2 Effect of NaOH concentration on current density and energy consumption

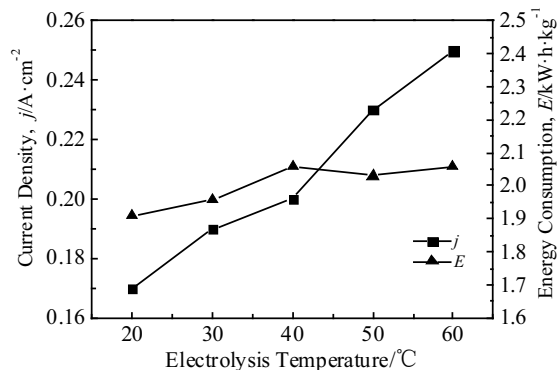


图3 电解温度对电流密度及能耗的影响

Fig.3 Effect of electrolysis temperature on current density and energy consumption

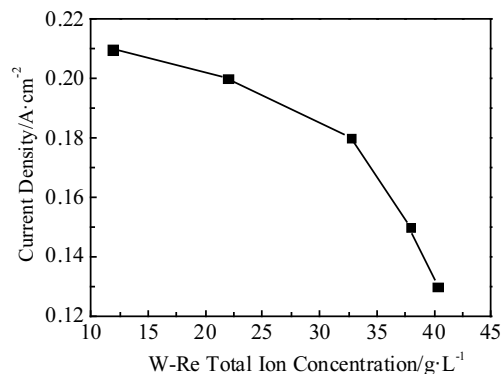


图4 钨铼离子总浓度对电流密度的影响

Fig.4 Effect of total ion concentration of W-Re on current density

由图 4 可知, 电流密度随钨铼离子总浓度增加而减小, 这是由于电解液电阻增大导致的, 因此电解过程不能长时间进行, 应控制适宜的钨铼离子总浓度在 $30\sim 35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 5 可知, 延长电溶时间, W、Re、Mo 离子浓度均增加。但是由图 6 可知, 随着电溶时间延长, 通过电极的电流逐渐减小, 当电溶时间达 10 h 后, 电流基本稳定在 $1\sim 1.2 \text{ A}$ 。

综上所述, 钨铼合金废料电化学溶解的适宜工艺参数为: 槽电压 2.5 V, NaOH 浓度 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解温度 $30\sim 40^\circ\text{C}$, 极距 $20\sim 30 \text{ mm}$, 钨铼离子总浓度控制在 $30\sim 35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在上述适宜工艺条件下, 分别取钨铼边角料和钨钼铼废丝进行验证实验, 其结果如表 4 所示。由表 4 可知, W、Re、Mo 溶出率均大于 99.00%, 且电流效率高达 99.00% 以上, 钨钼铼废丝的电溶能耗较钨铼边

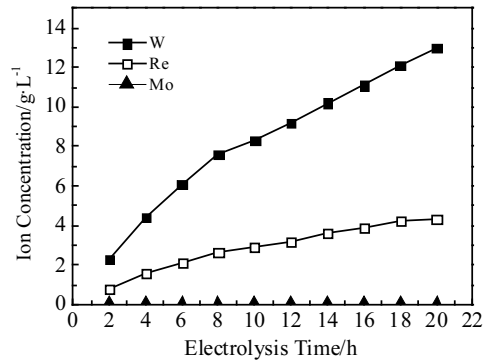


图 5 离子浓度随电溶时间的变化情况

Fig.5 Relationship between ion concentration and electrolysis time

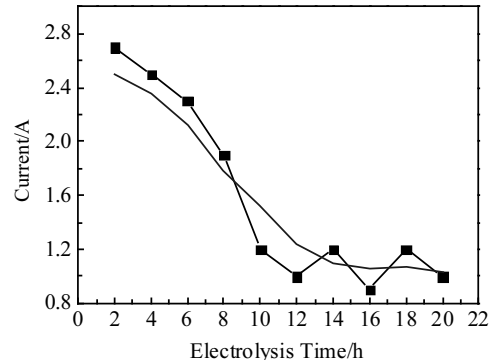


图 6 电流随电溶时间的变化情况

Fig.6 Relationship of current and electrolysis time

表 4 适宜工艺条件下电化学溶解结果

Table 4 Results of electrochemical dissolution under suitable process conditions

Anode	t/h	$\Delta m/g$	$E/kW \cdot h \cdot kg^{-1}$	$\eta/\%$	$X/\%$		
					W	Re	Mo
W-Re scrap	5	10.1	2.28	99.47	99.67	100.00	-
W-Mo-Re waste wire	20	34.9	1.43	99.11	99.33	99.71	99.97

角料低。采用 SEM 对电化学溶解前后阴阳两电极的表面形貌进行表征，其结果如图 7 和图 8 所示。

由图 7a 和 7b 可知，由于 W、Mo、Re 溶出速率不一样，导致阳极表面出现丘陵形貌。由图 7c 和 7d 可知，电溶过程阴极表面有少量物质析出，将电溶后阴极进行 EDS 分析，其结果如图 8 所示。由图 8 可知，电溶过程阴极表面有少量 W、Re 物种析出，这是电溶过程 W、Re 以氧化物形态溶出后附着在阴极表面造成的。

2.2 钨铼电解溶液的选择性沉淀分离

为了获得钨钼与铼的选择性化学沉淀分离适宜工艺条件，分别考察了反应温度、CaCl₂ 用量、溶液 OH⁻ 浓度、W 离子浓度及反应时间对钨、钼、铼沉淀率的影响。

2.2.1 反应温度对钨、钼、铼沉淀率的影响

取 100 mL 钨铼电解溶液（含 W 23.18 g·L⁻¹，Re 8.12 g·L⁻¹，Mo 0.63 g·L⁻¹，OH⁻ 浓度 19.5 g·L⁻¹）倒入烧杯中，将烧杯放置于磁力搅拌器中，启动搅拌并加热，当反应温度达到一定值后，添加无水氯化钙固体，搅拌反应 2 h，考察不同反应温度对钨、钼、铼沉淀率的影响，其结果如图 9 所示。

由图 9 可知，当反应温度低于 40 ℃ 时，W、Mo 沉淀率随温度升高而缓慢增加，当反应温度高于 40 ℃ 时，W、Mo 沉淀率随温度升高而快速增加；反应温度对 Re 沉淀率影响较小，采用 CaCl₂ 沉钨钼过程由于沉淀夹带部分 Re，导致 Re 少量损失。当反应温度达到

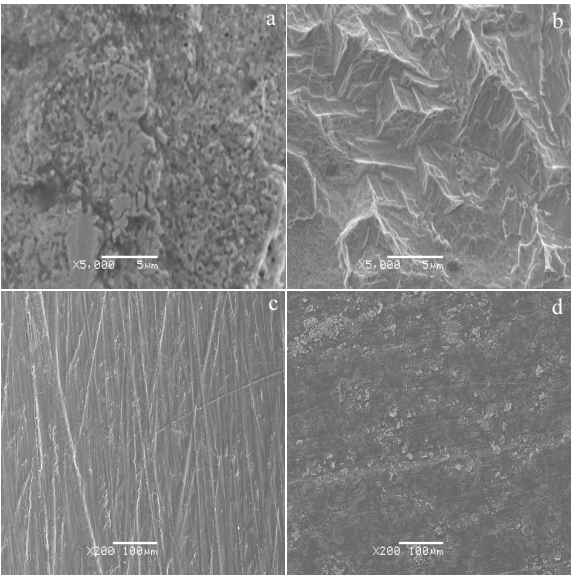


图 7 电溶前后阳极和阴极的 SEM 形貌变化

Fig.7 SEM morphologies of anode (a, b) and cathode (c, d) before (a, c) and after (b, d) electrolysis

80 ℃ 时，W 沉淀率为 80.68%，Mo 沉淀率为 35.88%；继续升高温度，反应过程水分蒸发很快。因此适宜的反应温度选择为 80 ℃。

2.2.2 CaCl₂ 用量对钨、钼、铼沉淀率的影响

取 100 mL 钨铼电解溶液倒入烧杯中，根据式(1)和式(2)计算 CaCl₂ 理论用量，其他条件不变，当反应

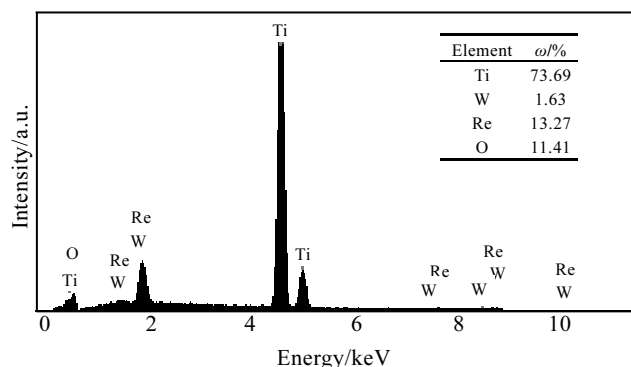


图 8 电溶后阴极 EDS 分析结果

Fig.8 EDS analysis result of cathode after electrolysis

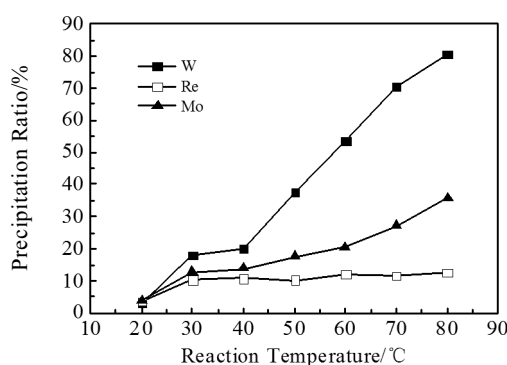
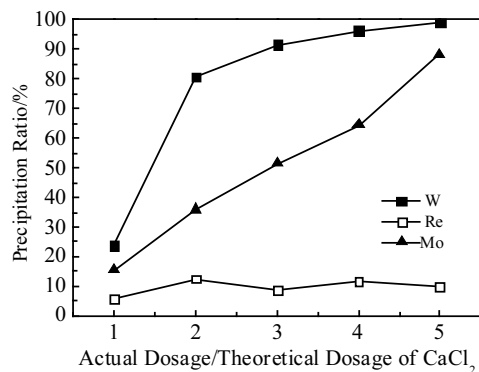


图 9 反应温度对 W、Mo、Re 沉淀率的影响

Fig.9 Effect of reaction temperature on precipitation ratio of W, Mo and Re

温度为 80 °C, 考察不同 CaCl_2 用量对钨、钼、铼沉淀率的影响, 其结果如图 10 所示。

由图 10 可知, W、Mo 沉淀率均随 CaCl_2 用量增加而增加, 而 CaCl_2 用量对 Re 沉淀率影响很小, 当 CaCl_2 用量为 3 倍理论用量时, W 沉淀率达到 91.65%,

图 10 CaCl_2 用量对 W、Mo、Re 沉淀率的影响Fig.10 Effect of CaCl_2 dosage on precipitation ratio of W, Mo and Re

Mo 沉淀率为 51.50%, 虽然继续增加 CaCl_2 用量会使 W、Mo 沉淀率进一步增加, 但会导致试剂成本增加, 不利于实现工业化生产。因此适宜的 CaCl_2 用量选择为 3 倍理论用量。

2.2.3 溶液 OH^- 浓度对钨、钼、铼沉淀率的影响

取 100 mL 钨铼电解溶液倒入烧杯中, 通过添加浓盐酸和氢氧化钠调整溶液 OH^- 浓度, 其他条件不变, 添加 3 倍理论用量氯化钙固体, 考察不同 OH^- 浓度对钨、钼、铼沉淀率的影响, 其结果如图 11 所示。

由图 11 可知, W、Mo、Re 沉淀率均随溶液 OH^- 浓度减小而增加, 当 OH^- 浓度为 $9.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, W 沉淀率达到 99.80%, Mo 沉淀率达到 98.73%; 继续减小 OH^- 浓度对 W、Mo 沉淀率影响不大。因此适宜的溶液 OH^- 浓度选择为 $9.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2.4 W 离子浓度对钨、钼、铼沉淀率的影响

取 100 mL 钨铼电解溶液, 通过浓缩和稀释的方式调整 W 离子浓度, 且保持溶液 OH^- 浓度为 $9.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他条件不变, 考察 W 离子浓度对钨、钼、铼沉淀率的影响, 其结果如图 12 所示。

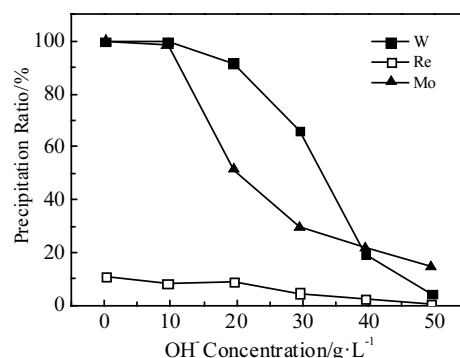
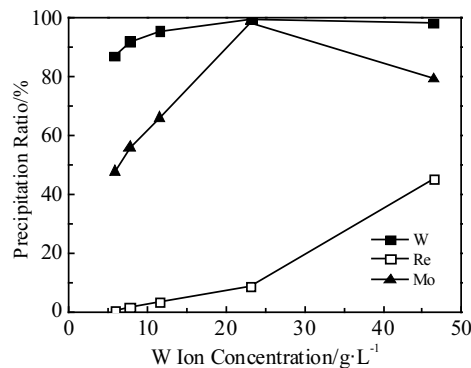
图 11 溶液 OH^- 浓度对 W、Mo、Re 沉淀率的影响Fig.11 Effect of OH^- concentration on precipitation ratio of W, Mo and Re

图 12 W 离子浓度对 W、Mo、Re 沉淀率的影响

Fig.12 Effect of W ion concentration on precipitation ratio of W, Mo and Re

由图 12 可知,当 W 离子浓度小于 $23.18\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,W、Mo、Re 沉淀率均随 W 离子浓度增加而增加,但是 Re 沉淀率增加缓慢,沉淀率均低于 10.00% ;当 W 离子浓度为 $23.18\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,W 沉淀率达到 99.81% ,Mo 沉淀率达到 98.73% ;继续增加 W 离子浓度对 W 沉淀率影响不大,但 Mo 沉淀率会减小且 Re 沉淀率快速增加,当 W 离子浓度为 $46.36\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Re 沉淀率高达 45.16% ,不利于 W、Mo 与 Re 的分离。因此溶液中适宜的 W 离子浓度为 $23.18\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2.5 反应时间对钨、钼、铼沉淀率的影响

取 100 mL 钨铼电解溶液倒入烧杯中,其他条件不变,考察反应时间对钨、钼、铼沉淀率的影响,其结果如图 13 所示。

由图 13 可知,反应时间对 W、Mo、Re 沉淀率的影响很小,因此为节省反应时间,降低生产能耗和生产成本,适宜的反应时间选择为 2 h 。

综上所述,钨钼与铼的选择性化学沉淀分离适宜工艺条件为:反应温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, CaCl_2 用量为 3 倍理论用量,溶液 OH^- 浓度 $9.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液 W 离子浓度为 $23.18\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应时间 2 h 。在此适宜工艺条件,分别取 1 和 2 L 钨铼电解溶液进行验证实验,其实验结果如表 5 所示。

由表 5 可知,在钨钼与铼的选择性化学沉淀分离适宜工艺条件下,W 沉淀率为 99.86% ,Mo 沉淀率为

99.55% ,沉钨钼后液中含 W、Mo 浓度分别降至 $0.02\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此,钨铼合金废料经过电化学溶解和选择性化学沉淀分离工序后,W、Mo 回收率分别达到 98.86% 和 98.55% 。此外,在 CaCl_2 沉钨钼过程中有 $4.00\%\sim 5.00\%$ Re 损失,主要是 CaWO_4 和 CaMoO_4 沉淀过程夹带造成的 Re 损失,由于铼酸钙在水中的溶解度大($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 100 g 水中可溶解 264.3 g)^[5],可以用热水充分洗涤白色沉淀回收铼。

经过滤、洗涤、烘干得到白色沉淀,经 XRF 分析其化学成分,主要为 W 94.04% 、Mo 3.01% 和 Re 2.62% ,其 SEM 形貌和 XRD 图谱分别如图 14 和图 15 所示。由图 14 可知, $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$ 混合物的主要形貌为球形颗粒,XRD 图谱表明其物相组成为 CaWO_4 和 CaMoO_4 。

将上述沉钨钼后液汇集后,添加 12 倍理论用量(按式(3)计算 KCl 理论用量)的 KCl 固体,待充分溶解后,通过蒸发浓缩至 Re 浓度大于 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,冷却至室温结晶 12 h 以上可得 KReO_4 白色晶体。

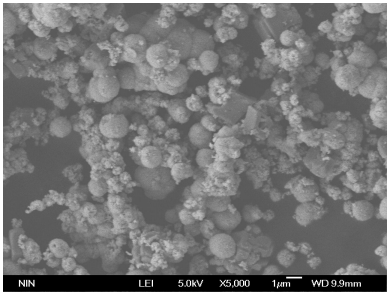


图 14 $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$ 混合物 SEM 形貌
Fig.14 SEM morphology of $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$ mixture

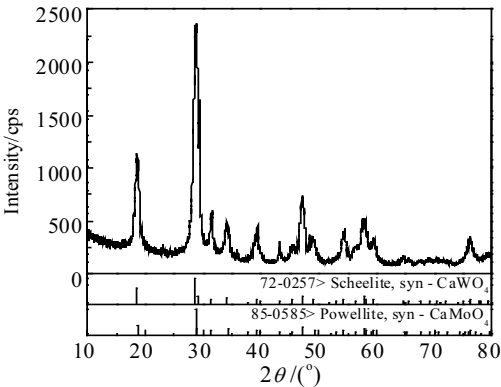


图 15 $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$ 混合物 XRD 图谱
Fig.15 XRD pattern of $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$ mixture

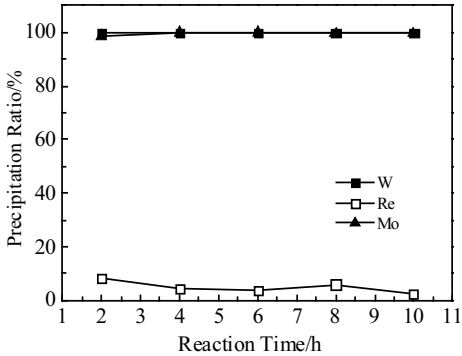


图 13 反应时间对 W、Mo、Re 沉淀率的影响
Fig.13 Effect of reaction time on precipitation ratio of W, Mo and Re

表 5 钨铼电解溶液的沉淀分离验证试验结果

Table 5 Precipitation separation verification test results of tungsten rhenium electrolytic solution						
Volume of filtrate/L	Composition of liquid after precipitation/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			Precipitation ratio/%		
	W	Re	Mo	W	Re	Mo
1.65	0.02	4.72	1.72	99.86	4.09	99.55
2.78	0.01	2.78	1.55	99.88	4.82	99.32

3 结 论

1) 钨铼合金废料电化学溶解的适宜工艺参数为:槽电压 2.5 V , NaOH 浓度 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解温度 $30\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 极距 $20\sim 30\text{ mm}$, 钨铼离子总浓度控制在 $30\sim 35\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在此条件下, W、Re、Mo 溶出率均大于 99.00%, 且电流效率高达 99.00%以上; 钨钼铼废丝的电溶能耗较钨铼边角料低, 丝状废料较块状废料更好电溶。

2) 钨铼电解溶液的选择性化学沉淀分离的适宜工艺参数为: 反应温度 80 °C, CaCl_2 用量为 3 倍理论用量, 溶液 OH^- 浓度 $9.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 W 离子浓度为 $23.18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 2 h。在此条件下, W 沉淀率为 99.86%, Mo 沉淀率为 99.55%, 沉钨钼后液中含 W、Mo 浓度分别降至 $0.02 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3) 钨铼合金废料经过电化学溶解和选择性化学沉淀分离工序后, W、Mo 回收率分别达到 98.86%和 98.55%, 且所得 $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$ 混合物形貌为球形颗粒。

参考文献 References

- [1] Wei Shizhong(魏世忠), Han Mingru(韩明儒), Xu Liujie(徐流杰). *Preparation and Properties of Rhenium Alloy*(铼合金的制备与性能)[M]. Beijing: Science Press, 2015: 83
- [2] Wang Feng(王峰), Zheng Xin(郑欣), Li Laiping(李来平) *et al.* *Chian Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2014, 29(2): 37
- [3] Cheng Tingyu(程挺宇), Xiong Ning(熊宁), Peng Kaiyuan(彭楷元) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 373
- [4] Yin Xieshi(印协世). *Tungsten-Rhenium Alloy and Tungsten-Rhenium Thermocouple*(钨铼合金和钨铼热电偶)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 7
- [5] Zhou Lingzhi(周令治), Chen Shaochun(陈少纯). *Extraction Metallurgy of Scattered Metals*(稀散金属提取冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 357
- [6] Feng Ruishu(冯瑞姝), Xu Shengming(徐盛明). *Hydrometallurgy of China*(湿法冶金)[J], 2012, 31(6): 338
- [7] Heshmatpou B, McDonald R E. *Journal of the Less-common Metals*[J], 1982, 86(1): 121
- [8] Anderson C D, Taylor P R, Anderson C G. *Minerals & Metallurgical Processing*[J], 2013, 30(1): 59
- [9] Zhang Jian(张健). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(4): 45
- [10] Wu Yongqian(吴永谦), Chen Kunkun(陈昆昆), Zhang Busheng(张卜升) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 201610831369.6 [P], 2016
- [11] Wu Jianhui(邬建辉), Su Tao(苏涛), Liu Gang(刘刚) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2016, 40(7): 737
- [12] Chernyshova O V, Drobot D V. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*[J], 2018, 52(4): 711
- [13] Levin A M, Levchuk O M. *Russian Metallurgy(Metally)*[J], 2017(1): 47
- [14] Kuznetsova O G, Levin A M, Sevostyanov M A *et al.* *Journal of Physics Conference Series*[C]. UK: IOP Publishing Ltd, 2018: 1134
- [15] Yin Weihong(殷为宏), Tang Huiping(汤惠萍). *Downstream Processing Technology for Refractory Metals*(难熔金属材料深加工技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 168
- [16] Wu Weichang(吴维昌), Feng Hongqing(冯洪清), Wu Kaizhi(吴开治). *Standard Electrode Potential Data Book*(标准电极电位数据手册)[M]. Beijing: Science Press, 1991: 145
- [17] Guo Huajun(郭华军), Cao Yanbing(曹雁冰), Li Xinhai(李新海) *et al.* *Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 2005, 25(4): 42

Study on Electrochemical Dissolution and Precipitation Separation of W-Re Alloy

Chen Kunkun, Cao Qigao, Meng Hanqi, Zhang Bosheng, Zhao Panchao, Dang Rui
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In view of the waste of W-Re alloy, the electrochemical dissolution method was used to dissolve W, Mo and Re completely in the sodium hydroxide solution, and then the selective precipitation separation of the electrolytic solution performed using calcium chloride to precipitate W-Mo and potassium chloride to precipitate Re. The suitable technological parameters for electrochemical dissolution and precipitation separation of W-Re alloy waste were studied and determined. The results show that when the cell voltage is 2.5 V, the NaOH concentration is $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the electrolysis temperature is 30~40 °C, the electrode distance is 20~30 mm, and the total W-Re ion concentration is 30~35 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the dissolution ratios of W, Mo and Re are all more than 99%, the current efficiency is over 99%, and the electrolysis energy consumption of W-Mo-Re waste wire and W-Re scrap is 1.43 and $2.28 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The wire waste is easier to be electrochemically dissolved than the block waste. Under the conditions of reaction temperature of 80 °C, CaCl_2 dosage of 3 times of theoretical dosage, OH^- concentration at $9.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, W ion concentration at $23.18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, reaction time for 2 h, the precipitation ratios of W and Mo are 99.86% and 99.55%, respectively. The white precipitate of $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4$ mixture is obtained, and its SEM morphology shows it is mainly spherical particles. After the above two processes, the recovery ratios of W and Mo are 98.86% and 98.55%, respectively and KReO_4 white crystals are prepared.

Key words: W-Re alloy; electrochemical dissolution; W-Re electrolytic solution; precipitation separation; recovery

Corresponding author: Chen Kunkun, Master, Senior Engineer, Electronic Materials Institute, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: chen_k_007@163.com