

# 电化学强化浸出—沉淀结晶法回收废料中的铼试验研究

刘宇哲<sup>1</sup>, 周欣沅<sup>2</sup>, 孙元<sup>1</sup>, 韩亚磊<sup>1</sup>, 刘帅<sup>3</sup>

(1. 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料中心, 辽宁 沈阳 110016;

2. 东北育才学校, 辽宁 沈阳 110051;

3. 沈阳工业大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

**摘要:**针对采用传统火法工艺从加工废料中回收铼存在能耗大、设备要求高、灵活度低等问题,研究了采用电化学强化浸出—沉淀结晶法从该类铼二次资源中回收高纯度  $KReO_4$  晶体。结果表明:以 22%~24% 的  $HNO_3$  溶液作为电解液时,电解过程无明显钝化,能耗稳定在 3.0 kWh/kg 左右;电解时,阳极表面六方晶格位点处的 Re 原子失去电子,并与羟基结合,经由低价氧化态 Re 转变为桥氧连接  $Re(II)$ ,与酸反应,最终以  $ReO_4^-$  形式进入电解液;采用钾盐作为沉淀剂回收电解液中 Re 元素时,在结晶温度 25 °C、沉淀剂流速 6 mL/min、搅拌速率 500 r/min 及结晶时间 30 min 条件下,析出的  $KReO_4$  晶体呈多面体纺锤形,粒度均匀性好,回收率高,纯度为 99.95%,可满足氢还原制备金属铼要求。该法可有效回收铼加工废料,具有一定推广应用价值。

**关键词:**铼;废料;二次资源;电化学;浸出;沉淀;结晶;高铼酸钾

**中图分类号:**TF803.21;TF841.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)04-0512-12

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.011

铼作为一种重要的稀散金属,广泛应用于航空航天、电子工业、石油催化等领域,其中航空航天领域用量占 80% 左右,主要作为合金化元素提升发动机涡轮叶片核心部件的高温强韧性<sup>[1-3]</sup>。因此,铼被认为是高温合金中跨时代的合金化元素,并已被多个国家列为关键战略金属<sup>[4-5]</sup>。目前,已探明的铼资源主要分布在智利、美国和俄罗斯等国家。我国铼资源储量相对较低,但需求量却很高,导致对外依存度较高<sup>[6]</sup>。为缓解铼资源供需失衡问题,从二次资源中回收铼越来越受到关注。

铼及铼合金在采用电化学、电火花加工和磨料切割等方法进行加工时,会产生大量被污染的铼加工废料。这些废料形态各异且纯度低,无法达到铼合金生产需求,也难以作为重熔返回料被

循环利用,需转化为高纯净度的新料进行回收<sup>[7-9]</sup>。现有火法提纯工艺包括真空熔炼和高温烧结。前者主要以真空电弧熔炼、电子束熔炼或区域熔炼为主<sup>[10-11]</sup>,但铼的熔点高达 3 180 °C,熔炼过程对设备有一定要求,提纯成本高<sup>[12]</sup>;后者采用粉末冶金技术,先将废料加工成铼粉,经高温烧结去除气体杂质和低熔点金属元素后可得到高纯金属粉末<sup>[13]</sup>,但该过程能耗较高。相较火法提纯工艺而言,湿法在提纯成本、设备需求和灵活性方面更具优势。湿法的第一步是金属铼溶解。一般采用氧化性酸或碱液作为浸出剂,包括  $HNO_3$ <sup>[14]</sup>、 $I^-/I_2$  体系<sup>[15]</sup>、 $NaOH$ <sup>[16]</sup> 等,但单纯依靠化学溶解会导致大块金属铼溶解速率较低,难以工业化应用<sup>[17]</sup>。电化学溶解作为强化有价金属浸出的重要手段,在湿法冶金领域中应用广泛,

收稿日期:2025-02-21

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(52401067)。

第一作者简介:刘宇哲(1994—),男,博士研究生,助理研究员,主要研究方向为高温合金二次资源循环利用。

通信作者简介:孙元(1980—),女,博士研究生,研究员,主要研究方向为焊接修复、战略金属二次资源循环再利用。

E-mail:yuansun@imr.ac.cn。

但目前关于该法处理铼加工废料的研究相对匮乏,仅有关于金属铼在 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OH + HCl、CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等体系中电化学腐蚀行为研究的报道<sup>[18-19]</sup>。第二步是富铼溶液的回收及纯化。目前最常用的方法是氨化或钾化沉淀法,但在沉淀过程中会因晶型、粒度控制不佳,导致铼酸盐均匀性和纯度低,无法满足氢还原制备高纯铼的需求<sup>[20-21]</sup>。

试验针对铼加工废料,采用电化学法高效溶解其中的铼,重点分析了铼元素在电解液体系中迁移及赋存行为;再采用化学沉淀法将铼元素以高铼酸钾沉淀形式析出,通过调控高铼酸钾晶体生长习性及其杂质元素吸附效应,得到粒度和纯度均能满足高纯铼氢还原制备需求的原料,以期为金属铼二次资源规模化回收利用提供理论方法和数据支撑。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料、试剂及仪器

试验原料为青岛纯晶稀有元素有限公司提供的铼加工废料,表面有较多加工过程中形成的氧化物。样品经酸法溶解后,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析金属杂质含量,气体杂质元素通过氧氮分析仪和碳硫分析仪测定,主要杂质成分见表 1。

表 1 铼加工废料中主要杂质成分

| O    | N     | S     | Fe   | Ni   | Al    | Si    | Cr    |
|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| 0.85 | 0.001 | 0.001 | 0.03 | 0.02 | 0.008 | 0.008 | 0.005 |

试验采用电化学法溶解铼加工废料。所用电源为高精度可调直流电源,最大功率为 1 200 W,电解过程电流恒定为 30 A,电解装置可实时记录电压数据。电解槽材质为聚四氟乙烯,电解液为氧化性酸,石墨为阴极,废铼板为阳极。为确保试验结果的可靠性,所有试验组的电解条件均相同,即电解液初始体积固定为 1 L,废铼板经加工处理使其几何形状与尺寸一致,严格控制电极浸没深度,使各组的电解液体积与电极有效反应表面积比保持一致。

### 1.2 试验原理及方法

电解过程中,每间隔 20 min 暂停电解,对电

解后阳极样品称重,计算电解能耗  $\epsilon$  和电流效率  $\eta$ 。计算公式如下:

$$\epsilon = \frac{\sum_{i=1}^{T/\Delta t} I_i \cdot U_i \cdot \Delta t}{\Delta m}; \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\Delta m}{\Delta m'} \times 100\% = \frac{\Delta m}{M \cdot I \cdot T \cdot 0.0373/7} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\Delta t$ —所用电源采集数据的步长,即 0.02 s; $I_i$ —第  $i$  个步长下的电流,A; $U_i$ —第  $i$  个步长下的电压,V; $\Delta m'$ —阳极质量损失,g; $\Delta m$ —按照电子转移计算的阳极理论消耗质量,g,其中 Re 全部转变为  $\text{ReO}_4^-$ ;  $M$ —Re 摩尔质量,g/mol; $T$ —电解总时长,h。

电解完成后从电解槽中取出废铼板,根据电解外观的差异划分为溶解区、交界区、基体区,并利用扫描电镜和能谱检测仪(SEM-EDS)分析金属铼腐蚀形貌和腐蚀产物。为分析电解后表面 Re、O、N 元素的赋存状态,裁剪出 4 mm × 4 mm 的电解铼试样薄片,用 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测,使用单色 Al K $\alpha$ (1 486.6 eV) X 射线,工作电流和电压分别为 10 mA 和 15 kV,并利用 XPSpeak 软件对图谱数据进行分峰拟合,以 284.8 eV 处的 C 1s 峰值作为校准参考。

试验采用沉淀法回收电解液中的 Re 元素,重点研究结晶温度、沉淀剂流速、搅拌速率和结晶时间对高铼酸盐沉淀形貌、粒度分布和纯度的影响。取 50 mL 调节 pH 后的电解液置于恒温磁力水浴锅中,通过蠕动泵以恒定速度向电解液中加入沉淀剂。待反应结束后,将物料迅速转移至减压布氏漏斗上,经抽滤和去离子水洗涤,去除表面可溶性杂质,得到高铼酸盐。利用 SEM-EDS 分析样品的结晶形貌和表面成分,利用 ImageJ 图像处理软件分析样品的粒径分布。利用 X 射线衍射分析(XRD)分析沉淀物相组成,结合 Jade 6.0 软件计算样品结晶度。利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析结晶产物中 Re 含量,计算沉淀率及回收产物纯度。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 废料中铼在硝酸溶液中的电化学溶解

#### 2.1.1 金属铼溶解的热力学分析

铼在硝酸溶液中的溶解反应为逐级氧化过程,

与溶液 pH 和电极电位有直接关系,根据 Factsage 8.2 软件中热力学数据 (FactPS 和 FTdemo 数据库),并结合相关文献[22]得到 Re-H<sub>2</sub>O 体系下铼逐级氧化反应平衡关系式,见表 2。为确定 Re 电化学溶解的精准热力学条件,绘制 298.15 K 下不同

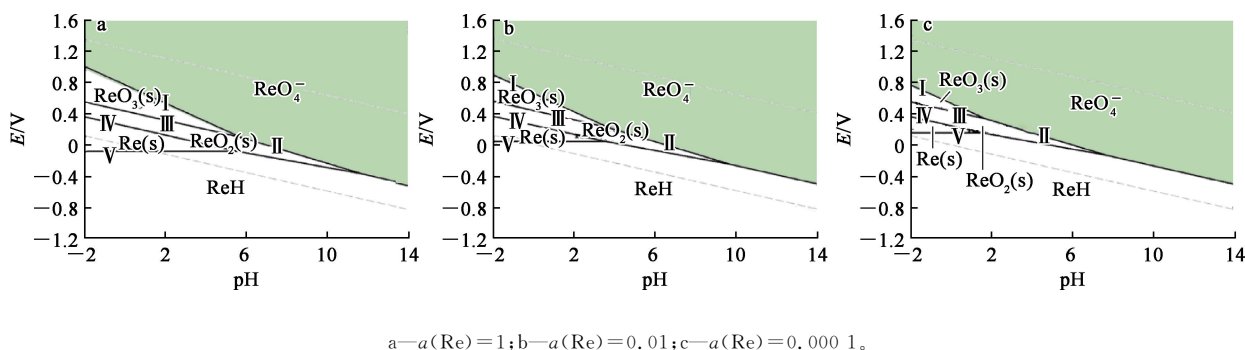
铼活度 ( $a(\text{Re})=1, 0.01, 0.000 1$ ) 的 Pourbaix 图,即 Eh-pH 关系(图 1),以清晰反映出溶液体系中 Re 各种赋存状态下的电极反应平衡电位(标准氢电极)与 pH 之间关系,用于表征含 Re 物相之间的平衡关系。

表 2 Re-H<sub>2</sub>O 体系的化学和电化学平衡关系  
Table 2 Chemical and electrochemical equilibrium relationships for Re-H<sub>2</sub>O system

| 编号  | 电极反应方程式  | 溶液的电极电位 $E/\text{V}(\text{SHE.})$  |
|-----|--|--|
| I   | $\text{ReO}_4^- (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ReO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  | $E = 0.768 - 0.1182\text{pH} + 0.0591 \lg a(\text{ReO}_4^- (\text{aq}))$ |
| II  | $\text{ReO}_4^- (\text{aq}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ReO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | $E = 0.510 - 0.0788\text{pH} + 0.0197 \lg a(\text{ReO}_4^- (\text{aq}))$ |
| III | $\text{ReO}_3 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ReO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$    | $E = 0.380 - 0.0591\text{pH}$  |
| IV  | $\text{ReO}_2 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Re}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$       | $E = 0.246 - 0.0591\text{pH}$  |
| V   | $\text{Re}(\text{s}) + \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Re}(\text{aq})$  | $E = -0.0787 - 0.05699 \lg a(\text{ReH}(\text{aq}))$                     |

由图 1 可知:金属 Re 的溶解需在较高电位下发生,且随  $a(\text{Re})$  升高,  $\text{ReO}_4^-$  稳定区(对应图中绿色区域)变窄,固相稳定区(对应 Re、 $\text{ReO}_2$ 、 $\text{ReO}_3$ )变宽。为保证  $\text{Re}(\text{s})$  最终氧化为  $\text{ReO}_4^- (\text{aq})$ , 反应所

需的电位应不低于  $\text{ReO}_4^- (\text{aq})/\text{ReO}_3 (\text{s})$  标准电极电位,即  $E = 0.768 \text{ V}(\text{SHE.})$ 。在反应过程中,金属铼不断溶解,使得  $a(\text{Re})$  升高,因此所提供的电位也更高(电极反应 I)。



a— $a(\text{Re})=1$ ; b— $a(\text{Re})=0.01$ ; c— $a(\text{Re})=0.000 1$ 。

图 1 298.15 K 下 Re-H<sub>2</sub>O 体系的 Eh-pH 关系  
Fig. 1 Eh-pH relationship of Re-H<sub>2</sub>O system at 298.15 K

为筛选得到理想的电解液体系,前期利用 ORP(oxidation-reduction potential)电极测试 2 种典型的氧化性电解液的电极电位,如  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{NaClO}_3$ 。前期虽可达到  $\text{ReO}_4^- (\text{aq})/\text{ReO}_3 (\text{s})$  标准电极电位,但随电解液  $\text{ReO}_4^-$  浓度升高,金属 Re 溶解反应发生的临界电位升高,使得部分 Re 转变为  $\text{ReO}_3$  和  $\text{ReO}_2$  进入浸出渣中,导致 Re 浸出率明显降低。考虑到氧化剂的稳定性、持续性和经济性,选定硝酸溶液作为电解

液,验证试验结果表明,在 298.15 K 温度下,用浓度为 20%~30% 的硝酸溶液为电解液,可使电解液电位稳定维持在 0.875 V(SHE.),因此,选用该浓度的硝酸溶液作为废铼浸出电解液。

### 2.1.2 金属铼电化学溶解效率

电解过程中槽电压随电解时间的变化规律如图 2 所示。可知:在电解初期,槽电压随电解时间延长先降低后升高。槽电压降低是由于电解液浓

度降低占据主导因素,结合式(3)可知,克服电解液电阻所需电动势降低。同时,电解伴随热量产生,可加速电解中离子扩散速率,使溶液电阻降低,槽电压在电解初期降至 4 V 左右。随电解时间延长,槽电压开始升高,这是发生了浓差极化现象所致,金属铈溶解产生的  $\text{ReO}_4^-$  来不及向本体溶液中扩散,导致阳极附近  $\text{ReO}_4^-$  浓度大于本体溶液中的浓度,造成此电极电位高于其平

衡值,浓差极化引起的电压( $V_A - V_K$ )增大占据主导,克服电解液电阻所需电动势( $IR$ )降低是次要因素,最终引起槽电压升高,电解能耗增大。

$$V = V_A - V_K + IR + V_r + V_s \quad (3)$$

式中: $V_A - V_K$ —浓差极化引起的电压, $V$ ;  $IR$ —克服电解液电阻所需电动势, $V$ ;  $V_r$ 、 $V_s$ —克服电极接触点、阳极泥层所需电动势, $V$ 。

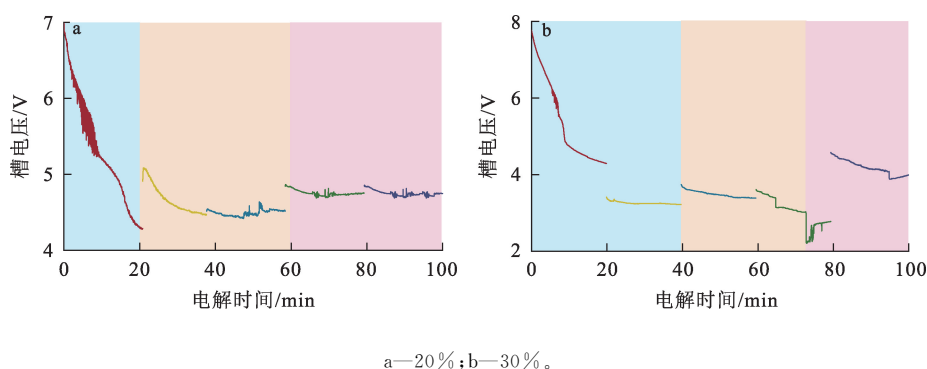
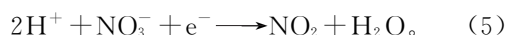
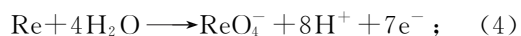


图 2 不同浓度电解液下槽电压随电解时间的变化规律

Fig. 2 Variation of cell voltage with electrolytic time at different concentrations of electrolyte

由图 2 还可看出:电解液为 20% 硝酸试验组的槽电压出现升高现象比 30% 硝酸试验组的更早,电解 60 min 后,槽电压升至 4.7 V 左右。金属铈在电解过程中,阳极和阴极发生的反应如式(4)、(5)所示。由于  $E^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0.803 \text{ V}$  (vs. SHE), 高于  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$  (vs. SHE),  $\text{NO}_3^-$  氧化性更强,优先  $\text{H}^+$  在阴极发生还原反应。因此,在不更换电解液情况下,20% 硝酸试验组  $\text{NO}_3^-$  消耗更高,本体溶液浓度与电极附近溶液浓度偏差更大,偏离平衡电极电位现象越明显,浓差极化现象也越明显,槽电压升高现象出现的更早。



根据式(1)计算结果可知,前 20 min 内电解能耗相对较高,20% 和 30% 硝酸试验组的电解能耗分别为 5.26 和 5.11 kWh/kg,随后电解能耗稳定在 3.5~4.5 kWh/kg。将硝酸电解浓度稳定在 22%~24% 可得到最低的电解能耗(图 2(b) 黄色区域,电解时间 40~70 min),此时电解能耗为 2.98 kWh/kg。因此,在实际电解回收金属铈

过程中,应及时补充并保证硝酸电解液浓度处于上述范围内,以便减缓电极附近浓度梯度的形成,使槽电压稳定在 3 V 左右,从而最大程度降低电解能耗。

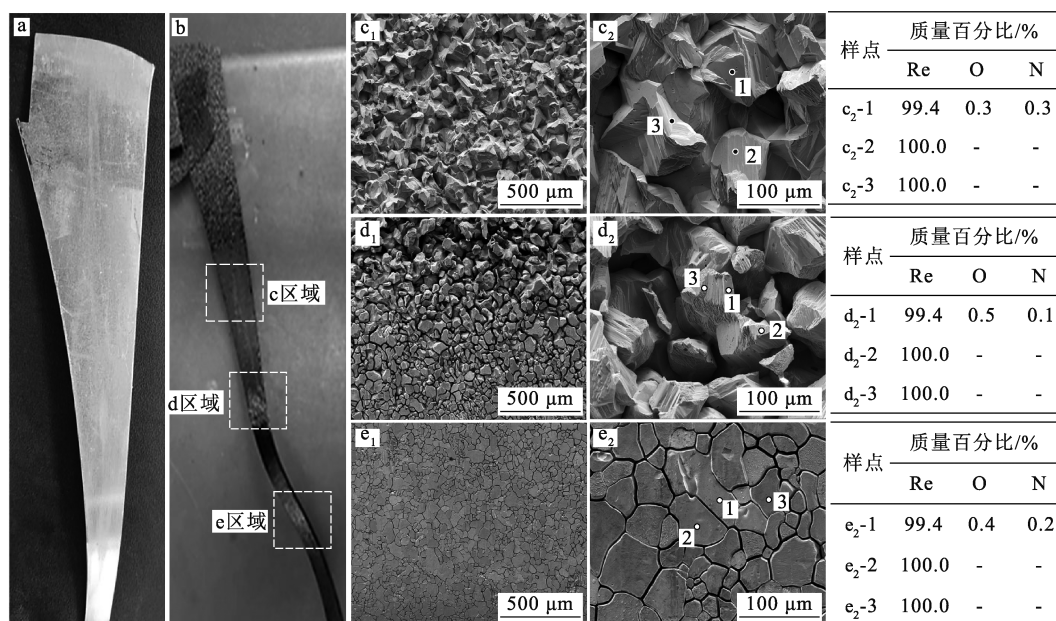
由式(2)计算结果可知,电解液浓度对电流效率的影响较小,电流效率达 102%~105%,高于 100%,这说明铈阳极质量损失不完全来自于电流作用,而是来自电化学溶解和化学溶解的协同作用。阳极表面溶解形成一些呈岛状的金属颗粒,这些颗粒与酸充分接触,而与阳极基体之间产生较大电阻,极有可能优先通过化学腐蚀形式溶解进入电解液中;此外,随电解时间延长,电流效率没有明显降低,表明铈的电化学溶解过程中没有形成钝化层,且铈废料内部可潜在发生阳极反应的杂质元素较少,纯净度相对较高,副反应发生的概率较低。

### 2.1.3 金属铈表面腐蚀形貌及元素迁移规律

电解后阳极不同电解区域的腐蚀形貌及能谱分析结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,废铈板电解前表面较为致密,腐蚀速率较慢,槽电压较高。由图 3(d<sub>1</sub>)~(e<sub>2</sub>)可知:金属铈电化学溶解是从晶

间腐蚀开始,这是因为晶界处原子能量较高,而晶界能的存在会使原子处于不稳定状态,导致晶界耐蚀性较差,电解液可沿着晶界向晶内和阳极基体内部渗透,因废铼板的致密性遭到破坏,使得电解液渗透能力也相应提高,这也验证了图 2 中槽电压出现下降的趋势。同时,由图 3(e<sub>2</sub>)可知,阳极内不同尺寸的晶粒之间溶解速率也不尽相同;尺寸较小的颗粒凹陷更明显,表面平整度较差,易

被腐蚀成鳞片状,因此,晶粒度偏差更大的金属铼对应的电化学溶解速率更快。结合 EDS 能谱分析结果可知:溶解区、交界区和基体区的表面均检测到了微量的 O、N 元素,这可能由于部分铼转变成形成的铼酸盐或铼氧化物未完全溶解进入电解液中而附着于金属表面导致;但在相对更深的位置,并未检测到除 Re 之外的元素,这也从侧面证明了铼的电解过程中没有钝化层的形成。



a—电解前;b—电解后;c—阳极溶解区;d—电解液/基体交界区;e—阳极基体区。

图 3 电解前后废料不同电解区域的腐蚀形貌及能谱分析结果

Fig. 3 Corrosion morphology and energy spectrum analysis results of different electrolysis regions after electrolysis

为进一步探明电解过程中元素的迁移规律,利用 XPS 谱图分析电解后 Re、O、N 元素的赋存状态,如图 4 所示。由图 4(b)可知:硝酸电解液浓度对电解后 Re 的价态没有影响,其中结合能位于 40.3 eV 处的金属铼 Re 4f<sub>7/2</sub> 特征峰最强,对应 Re 4f<sub>5/2</sub> 裂解峰与其保持固定 2.4 eV 结合能差值;此外,位于 41.5 eV 处的 Re 4f<sub>7/2</sub> 峰对应 Re(II),这种铼氧化态在文献中已有相应报道<sup>[23-25]</sup>。文献记载 Re(IV) 虽是铼氧化物中相对更稳定的价态,但 Re(IV) 相对于 Re(0) 的结合能位移一般为 1.6~1.7 eV<sup>[26]</sup>,此外,41.5 eV 处的峰形为肩峰,与 Re(IV) 4f<sub>7/2</sub> 峰形差异较大,只能匹配于价态更低的铼氧化物,而非 ReO<sub>2</sub>。金属铼

为密排六方晶格结构,当外层 Re 金属原子失去价电子转变为阳离子,极有可能结合水中的羟基形成 HO—Re—OH,这一点可从 O 1s 谱(图 4(c))中看出,而随电子转移加剧,表层 Re—O 配位程度升高,羟基氧最可能转变为桥接氧 HO—Re—O—Re—OH,这种配位的 Re 原子被认为是转变为 ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的前驱体,约占表面 Re 原子的 30%~40%。

图 4(b)~(d) 中 O 1s 包络峰可拟合出 3 种不同赋存形式的氧,分别位于 531.1、532.4 和 533.6 eV 处,对应六方晶格位点上的表面氧(Re—O)、羟基中的氧(Re—OH)和吸附水中的氧(Re—H<sub>2</sub>O) 结合形式<sup>[19]</sup>,峰位置均低于

530.6 eV,是 Re 与 O 的一种弱结合,且与吸附相关<sup>[27]</sup>,反映出阳极表面的基团具有良好的亲水性,更易向电解液中扩散迁移。此外,在 N 1s 谱图呈现对称性好的单峰,位于 399.8 eV 处,表明阳极表面仅存在一种形式的 N 元素,主要由金

属铼表面吸收的 N<sub>2</sub> 所贡献。同时,这一位置远小于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 特征峰位置<sup>[28]</sup>,反映出 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 较难附着在金属表面,而是大量存在于溶液中,随氧化过程进行,硝酸根转变为氮氧化物,从电解体系中分离。

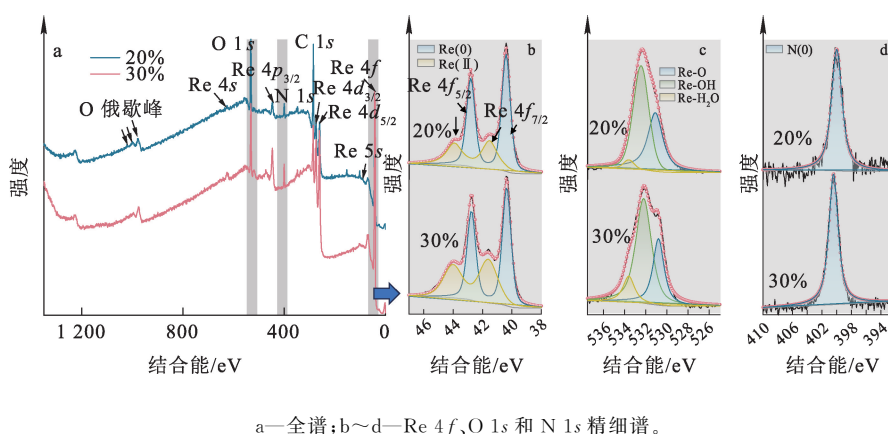


图 4 不同浓度硝酸下电解后铼表面的 XPS 分析结果

Fig. 4 XPS analysis results of rhenium surface after electrochemical leaching with different concentrations of nitric acid

## 2.2 钾离子沉淀法回收高铼酸钾

### 2.2.1 温度对高铼酸钾结晶的影响

2 种典型铼酸盐 KReO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> 在 273.15~373.15 K 下的溶解度如图 5 所示。可知:这 2 种典型铼酸盐溶解度随温度降低而减小, KReO<sub>4</sub> 在 10 °C 下的溶解度为 0.61 g/100 g H<sub>2</sub>O, 仅为 NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> 溶解度的 1/8。在低温条件下,采用 K<sup>+</sup> 沉淀法回收能避免蒸发浓缩溶液操作,显著缩短回收流程,提高 Re 元素回收率。因此,选用 KCl 作为沉淀剂。

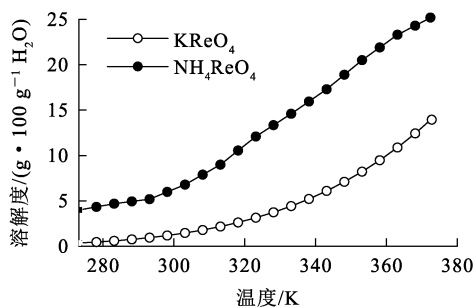


图 5 KReO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> 的溶解度曲线

Fig. 5 Solubility curves of KReO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>

图 6 为不同结晶温度下 KReO<sub>4</sub> 晶体生长形貌和尺寸分布直方图。可以看出:随结晶温度升高, KReO<sub>4</sub> 颗粒更加均匀,温度分别为 5、25 和 50 °C 的结晶样品平均颗粒尺寸 (D<sub>50</sub>) 分别为 20.4、20.6 和 16.8 μm。沉淀剂加入量相同时,低温结晶条件下的溶液过饱和度越大,结晶驱动力越强,晶体生长越迅速,颗粒尺寸越大。由图 6 还可看出,5 °C 的结晶样品表面聚集了较多小颗粒,这是在流体剪应力作用下,溶质分子在晶体表面重新排列而形成的新的晶核。

不同结晶温度下 KReO<sub>4</sub> 产物的 XRD 图谱及主晶面结晶度对比如图 7 所示。可以看出:随结晶温度升高, KReO<sub>4</sub> 晶体主晶面,如 (101)、(103) 晶面,结晶度升高,且晶面生长更加完整;在原始晶体颗粒表面出现二次成核的概率降低,温度为 25、50 °C 的结晶样品表面很少出现大面积凹坑和聚集小颗粒。对结晶样品进行 ICP-OES 分析,结果表明,5、25 和 50 °C 的结晶样品中 Re 质量分数分别为 64.08%、64.30%、64.28%,对应的 KReO<sub>4</sub> 纯度均高于 99.5%。图 6 的 EDS 能谱分析显示,晶体表面小颗粒和衬度差异位置的元素组成仍为 KReO<sub>4</sub>,未观察到第二相存在。

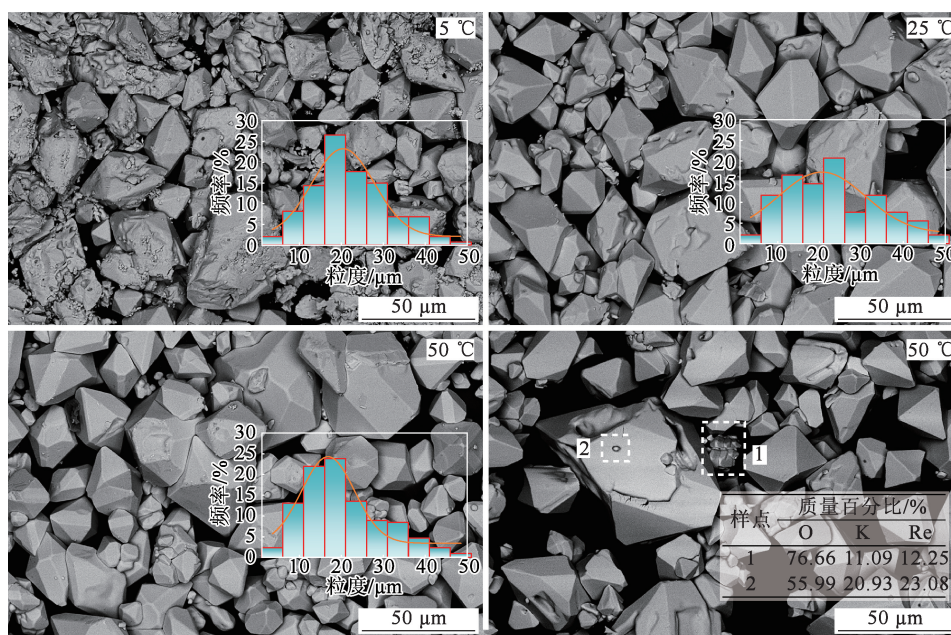


图 6 不同结晶温度下  $KReO_4$  晶体生长形貌及表面成分分析

Fig. 6 Crystal morphology and surface composition analysis of  $KReO_4$  at different crystallization temperatures

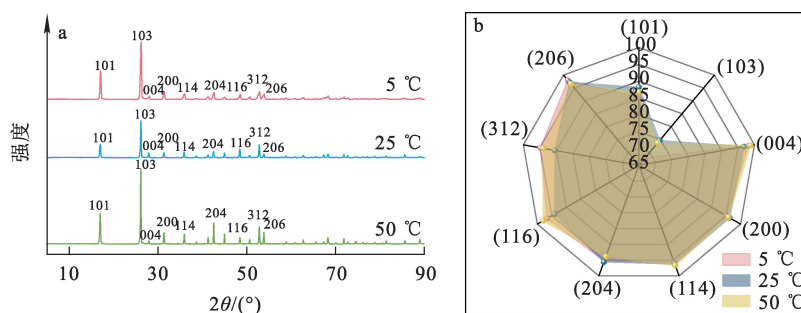


图 7 不同结晶温度下  $KReO_4$  晶体的 XRD 图谱 (a) 及主晶面结晶度对比 (b)

Fig. 7 XRD spectra (a) and comparison of main crystal plane crystallinity (b) of  $KReO_4$  at different crystallization temperatures

### 2.2.2 沉淀剂流速对高铼酸钾结晶的影响

固定结晶温度 25 °C，观察不同沉淀剂流速下  $KReO_4$  晶体生长形貌，并对第二相杂质进行能谱分析，结果如图 8 所示。可以看出：KCl 沉淀剂滴加速度分别为 4、6 和 8 mL/min 时，对应的产物平均颗粒尺寸 ( $D_{50}$ ) 分别为 19.8、20.1 和 20.6  $\mu\text{m}$ 。研究表明：沉淀剂流速为 4 mL/min 时，5~15  $\mu\text{m}$  的小尺寸晶体占比超过 35%，在所有颗粒中占比最高，这是因为低沉淀剂流速下，晶核表面未形成明显浓度梯度，溶质扩散速率较低，导致晶体尺寸较小；沉淀剂流速增至 8 mL/min

时，颗粒更均匀，但呈多面体纺锤形晶体占比减小。

结合 ICP-OES 分析结果可知，沉淀剂流速从 6 mL/min 增至 8 mL/min，产物中 Re 质量百分比从 64.29% 降至 63.93%，对应的  $KReO_4$  纯度从 99.9% 降至 99.3%，这可能是因为沉淀剂流速过快时，部分杂质盐（如氯盐、硫酸盐等）吸留在晶体缺陷处，从而造成  $KReO_4$  晶体纯度降低（图 8）。为保证  $KReO_4$  纯度，沉淀剂流速应控制在 4~6 mL/min，同时沉淀剂中  $K^+$  浓度与电解液中  $ReO_4^-$  浓度比近似满足 1:1。

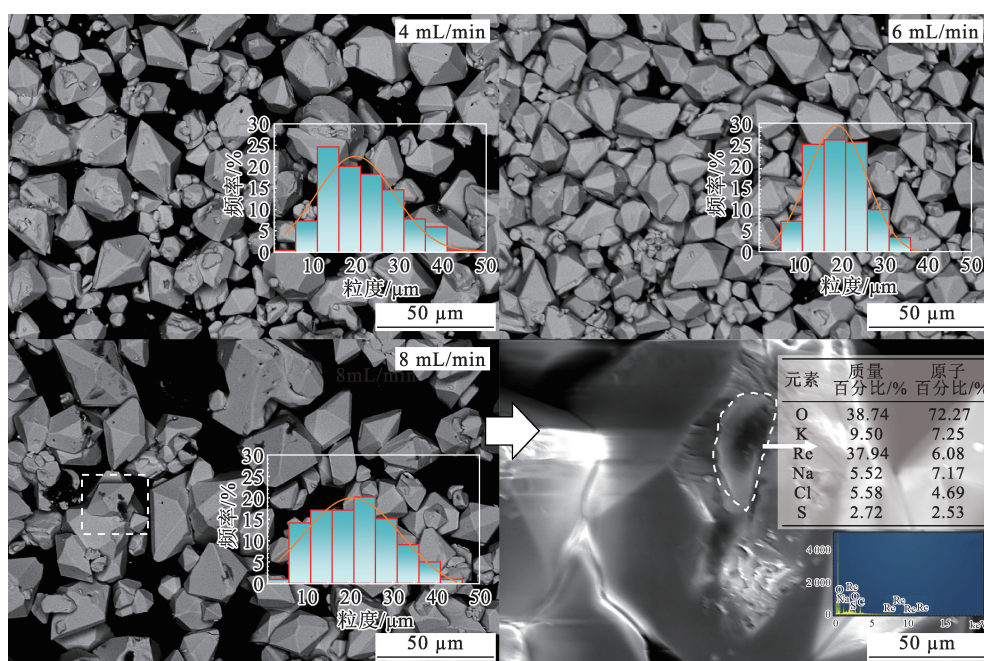


图 8 不同沉淀剂流速下  $KReO_4$  的晶体生长形貌及表面成分分析

Fig. 8 Crystal morphology and surface composition analysis of  $KReO_4$  at different feed rates of precipitants

2.2.3 搅拌速率对高铈酸钾结晶的影响

固定结晶温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、沉淀剂流速  $6\text{ mL/min}$ ，当加入沉淀剂中  $K^+$  与电解液中  $ReO_4^-$  的化学计量比

为  $2 : 1$  时，停止沉淀剂加入，控制结晶时间为  $0.5\text{ h}$ ，搅拌速率设定为  $0\sim 500\text{ r/min}$ 。不同搅拌速率下， $KReO_4$  晶体生长形貌及粒度分布如图 9 所示。

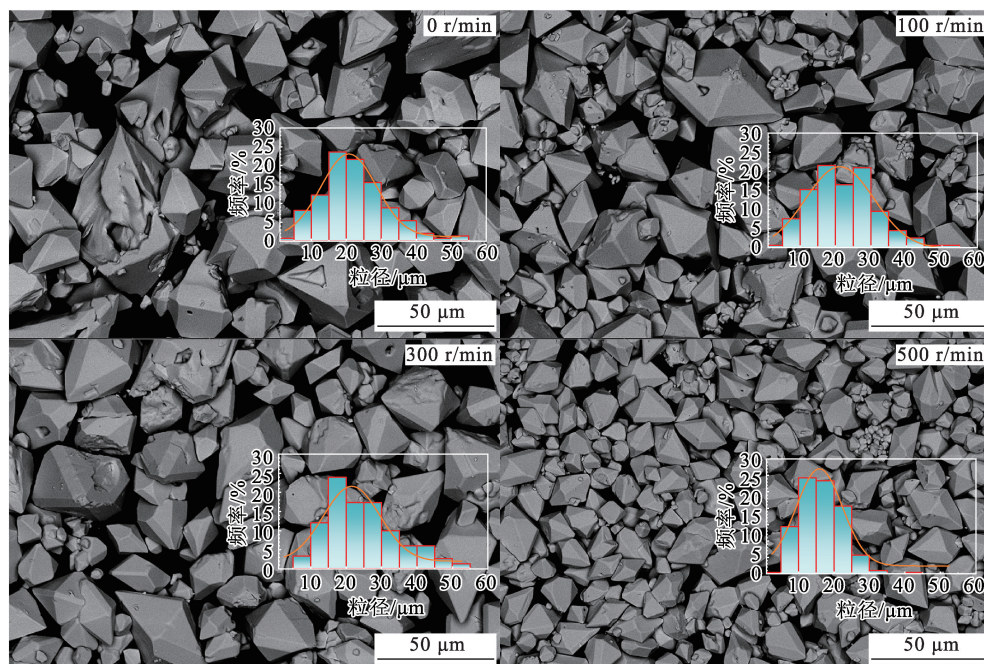


图 9 不同搅拌速率下  $KReO_4$  的晶体生长形貌及粒度分布

Fig. 9 Crystal morphology and particle size distribution of  $KReO_4$  at different stirring speeds

由图 9 看出:随搅拌速率增大,  $\text{KReO}_4$  颗粒尺寸明显减小, 搅拌速率分别为 0、100、300 和 500 r/min 下的颗粒平均尺寸 ( $D_{50}$ ) 分别为 22.7、21.6、21.2 和 15.9  $\mu\text{m}$ 。这可能是因为搅拌速率较低时, 溶质分子有足够的时间在晶体表面有序排列, 所以大尺寸颗粒占比较高, 同时 XRD 衍射图谱中 (103) 晶面与其他 ( $hkl$ ) 晶面衍射峰强度比值高, 晶体沿轴向方向生长趋势明显; 而在搅拌速率较高时, 晶体在各个方向上生长相对均匀, 多面体纺锤形的长径比相对较小。试验发现, 随溶液

中剪切力增大, 颗粒较大的晶体破碎, 破碎后较大的颗粒作为二次形核质点, 而破碎后较小的颗粒因不能满足临界成核条件而逐渐溶解, 从而使  $\text{KReO}_4$  颗粒更均匀。

ICP-OES 分析结果表明, 搅拌速率分别为 0、100、300 和 500 r/min 下样品中的 Re 质量分数分别为 64.31%、64.28%、64.26%、64.30%, 对应的  $\text{KReO}_4$  纯度均高于 99.8% (图 10)。为确保后续还原的充分性, 需用细粉占比更高且纯度更高的样品, 因此确定合理的搅拌速率为 500 r/min。

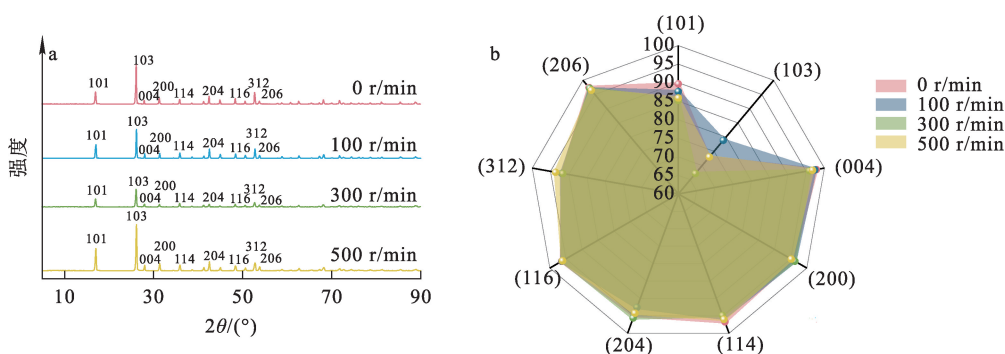


图 10 不同搅拌速率下  $\text{KReO}_4$  晶体的 XRD 图谱 (a) 及主晶面结晶度对比 (b)

Fig. 10 XRD spectra (a) and comparison of main crystal surface crystallinity (b) of  $\text{KReO}_4$  at different stirring speeds

### 2.2.4 结晶时间对高铼酸钾结晶的影响

不同结晶时间对  $\text{KReO}_4$  晶体生长形貌和粒径分布的影响规律如图 11 所示。可以看出: 随结晶时间延长, 产物颗粒尺寸显著增大; 结晶 15、30 和 60 min 时, 对应的产物平均颗粒尺寸 ( $D_{50}$ ) 分别为 17.3、20.6 和 22.9  $\mu\text{m}$ , 表面凹坑、沟壑等缺陷明显减少, 细小且弥散分布的  $\text{KReO}_4$  晶体逐渐兼并成大颗粒晶体。

ICP-OES 分析结果表明, 结晶 15、30 和 60 min 对应的样品中 Re 质量分数分别为 64.27%、64.33% 和 64.15%, 其中, 结晶 30 min 所得  $\text{KReO}_4$  晶体纯度可达 99.95%。由图 11 还可看出: 随结晶时间延长, 晶体各个晶面生长相对完整, 但也检测到氯盐杂质在表面附着, 同时观察到铁盐杂质以胶状物 (非晶态) 粘附在部分颗粒表面。这些胶状物经多次水洗仍无法完全去除, 会影响  $\text{KReO}_4$  晶体纯度。

沉淀回收前, 需用氨水调节溶液 pH 为 3~

4。因  $\text{NH}_4^+$  具有一定配合能力, 使得氨水所具有的酸碱缓冲效应能延缓杂质金属离子快速转化为氢氧化物, 该调节 pH 方法与强碱性溶液调节 pH 方法相比, 更有利于提高高铼酸钾晶体纯度。但随沉淀进行和结晶时间延长, 溶液 pH 逐渐升高, 其中的微量 Fe 杂质会发生水解反应, 形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体杂质。该杂质为非晶态杂质, 沉降速度较慢且粘附力较强。因此, 为保证铼酸盐纯度, 须控制结晶时间在 30 min 左右, 同时对于易发生水解金属杂质采用离子交换方法预先去除。

采用优化后的钾盐沉淀回收工艺条件, 结晶 30 min, 之后过滤。利用 ICP-OES 分析电解液母液中残余 Re 质量浓度, 结果为 7.85 g/L。该数据与图 5 中 25  $^\circ\text{C}$  下饱和铼酸钾溶液中铼质量浓度为 7.7 g/L 相比, 仅有 1.9% 的 Re 未完全以  $\text{KReO}_4$  形式析出, 说明电解液母液经补酸可循环利用, Re 沉淀率为 98.1%。

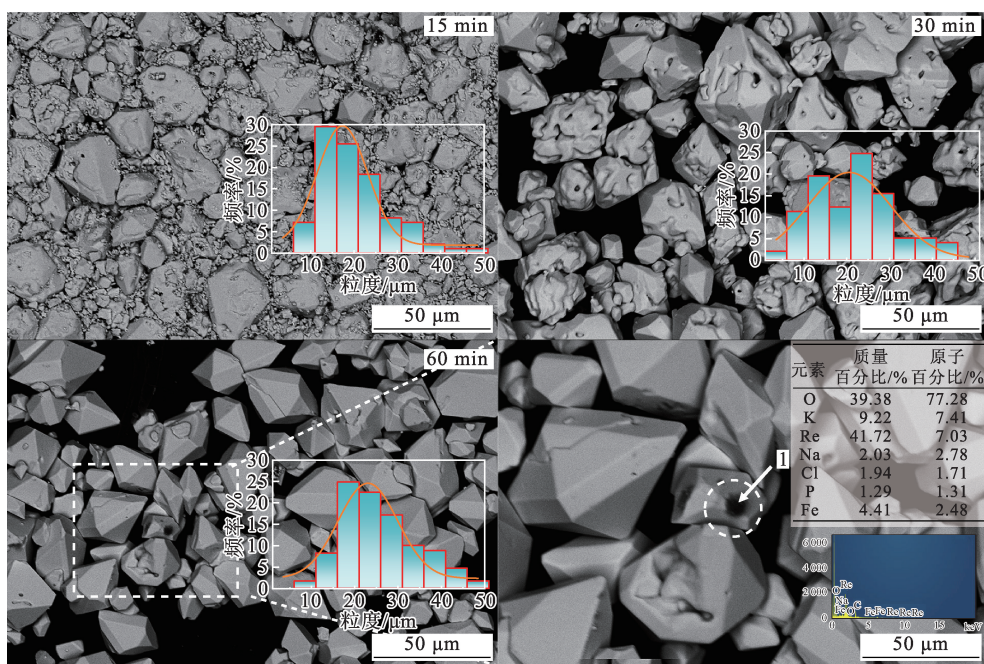


图 11 不同结晶时间下  $KReO_4$  晶体生长形貌及表面成分分析

Fig. 11 Crystal morphology and surface composition of  $KReO_4$  at different crystallization periods

### 3 结论

采用电场强化浸出一钾盐沉淀协同工艺可实现对加工废料中铼的高效回收。在电化学强化浸出过程中,采用 22%~24% 硝酸电解液可使电解能耗降至 3.0 kWh/kg,溶解效率较传统化学法提升 3 倍。铼阳极的溶解首先在表面形成  $Re-OH$  羟基结合物和桥氧连接的  $Re(II)$  低价态中间产物,随后逐步氧化为  $ReO_4^-$  进入溶液,整个溶解过程连续稳定且未出现钝化现象或形成固相产物层,其中电化学腐蚀呈现典型的晶间腐蚀特征并沿晶界向晶内扩展,小尺寸颗粒腐蚀速率更快。含铼电解液采用钾盐沉淀法处理,在结晶温度 25 °C、沉淀剂流速 6 mL/min、沉淀剂浓度与铼酸盐浓度比为 1:1、搅拌速率 500 r/min、结晶时间 30 min 条件下,可得到呈多面体纺锤形的  $KReO_4$  晶体,平均颗粒尺寸约为 20  $\mu m$ ,纯度可达 99.95%,电解液中残留铼酸盐浓度较低,沉淀率超过 98%。该法是一种高效、低耗的二次资源回收铼工艺,具有一定的工业化应用前景。

#### 参考文献:

[1] 胡壮麒,刘丽荣,金涛,等.镍基单晶高温合金的发展[J].航空发动机,2005,31(3):1-7.

HU Zhuangqi,LIU Lirong,JIN Tao, et al. Development of the Ni-base single crystal superalloys[J]. Aeroengine,2005, 31(3):1-7.

[2] 孙晓峰,金涛,周亦青,等.镍基单晶高温合金研究进展[J].中国材料进展,2012,31(12):1-11.

SUN Xiaofeng,JIN Tao,ZHOU Yizhou, et al. Research progress of nickel-base single crystal superalloys[J]. Materials China,2012,31(12):1-11.

[3] 金涛,周亦青,王新广,等.先进镍基单晶高温合金组织稳定性及力学行为的研究进展[J].金属学报,2015,51(10):1153-1162.

JIN Tao,ZHOU Yizhou,WANG Xinguang, et al. Research process on microstructural stability and mechanical behavior of advanced Ni-based single crystal superalloys[J]. Acta Metallurgica Sinica,2015,51(10):1153-1162.

[4] YAGI R,OKABE T H. Rhenium and its smelting and recycling technologies [J]. International Materials Reviews, 2024,69(2):142-177.

[5] KINAS S,JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK D,POHL P, et al. On the path of recovering platinum-group metals and rhenium; a review on the recent advances in secondary-source and waste materials processing[J]. Hydrometallurgy, 2024, 223. DOI: 10.1016/j. hydromet. 2023. 106222.

[6] WANG L,SUN Y,WANG S Y, et al. Leaching mechanism of strategic metals from superalloy scrap under ultrasonic cavitation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2023,33(1):304-314.

[7] 张春伟,孙元,唐俊杰,等.工业废料中铼元素的回收与再利

- 用研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(15):15145-15152.  
ZHANG Chunwei, SUN Yuan, TANG Junjie, et al. Research progress on the recovery and reuse of rhenium in industrial waste [J]. Materials Reports, 2020, 34 (15): 15145-15152.
- [8] 单国雷, 王龙, 孙元, 等. 镍基单晶高温合金资源中关键金属的浸出行为研究 [J]. 材料导报, 2021, 35 (10): 10134-10140.  
SHAN Guolei, WANG Long, SUN Yuan, et al. Study on the leaching behavior of key metals in nickel-based single crystal superalloy scraps[J]. Materials Reports, 2021, 35(10): 10134-10140.
- [9] ANDERSON C D, TAYLOR P R, ANDERSON C G. Extractive metallurgy of rhenium: a review [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2013, 30(1):59-73.
- [10] OH J M, LEE B K, PARK H K, et al. Preparation and purity evaluation of 5N-grade ruthenium by electron beam melting [J]. Materials Transactions, 2012, 53(9):1680-1684.
- [11] ONO K, MORIYAMA J. Deoxidation of high-melting-point metals and alloys in vacuum [J]. Metallurgical Transactions; B, 1982, 13(2):241-249.
- [12] SHAIMERDEN Z B, ZHUMAKYNBAI N, BERDIKULOVA F A, et al. Review of methods for obtaining rhenium from man-made waste and secondary raw materials [J]. Metallurgist, 2022, 66(7):1006-1014.
- [13] ZHANG L, LI X, QU X, et al. Powder metallurgy route to ultrafine-grained refractory metals [J]. Advanced Materials, 2023, 35(50). DOI:10.1002/adma.202205807.
- [14] PARSHUTIN V V, GERASIMOV M V, BOGDASHKINA N L. Corrosion behavior of nickel-rhenium alloys in concentrated acids [J]. Journal of Surface Investigation, 2021, 15 (5): 975-979.
- [15] HONG D, MENG X, HAN K N. Leaching behavior of rhenium in ammonium iodide/iodine solutions [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 1998, 15(1):8-13.
- [16] LEVIN A M, LEVCHUK O M. Electrochemical recovery of rhenium from W-Re alloys in the form of perrhenic acid; I fundamentals of the process [J]. Russian Metallurgy (Metally), 2017, 2017(1):47-53.
- [17] WANG L, WANG S Y, SONG Z Y, et al. Electrochemical dissolution behaviors of scrap superalloys in different electrolytes [J]. JOM, 2021, 73(6):1978-1986.
- [18] OROZCO G, RIVERA J. Electrochemical study of metallic rhenium in methanol acidic aqueous solutions [J]. ECS Transactions, 2022, 106(1):181-194.
- [19] RIVERA J G, GARCIA-GARCIA R, COUTINO-GONZALEZ E, et al. Electrochemical study in acid aqueous solution and ex-situ X-ray photoelectron spectroscopy analysis of metallic rhenium surface [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 893. DOI: 10.1016/J. JELECHEM. 2021.115297.
- [20] TANG J, FENG L, ZHANG C, et al. The influences of stirring on the recrystallization of ammonium perrhenate [J]. Applied Sciences, 2020, 10(2):656-666.
- [21] 范嘉园, 张洪宇, 唐俊杰, 等. 均相重结晶法制备 4N 级高纯铼酸铵过程研究 [J]. 当代化工研究, 2023(18):1-4.  
FAN Jiayuan, ZHANG Hongyu, TANG Junjie, et al. Research and process of 4N grade high purity ammonium rhenate prepared by homogeneous recrystallization [J]. Modern Chemical Research, 2023(18):1-4.
- [22] NIKOLAYCHUK P A. The potential: pH diagram for rhenium [J]. Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis, 2022, 7. DOI:10.1016/j.ctta.2022.100068.
- [23] CHEN J, KAWAI J, OZAWA K, et al. Substrate effect of Ir and Rh on surface  $\text{ReO}_x$  species under a hydrogen atmosphere studied by NAP-XPS [J]. The Journal of Physical Chemistry; C, 2022, 126(28):11544-11552.
- [24] ZATSEPIN A F, ZATSEPIN D A, BOUKHVALOV D W, et al. The MRO-accompanied modes of Re-implantation into  $\text{SiO}_2$ -host matrix: XPS and DFT based scenarios [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 728:759-766.
- [25] GREINER M T, ROCHA T C R, JOHNSON B, et al. The oxidation of rhenium and identification of rhenium oxides during catalytic partial oxidation of ethylene: an in-situ XPS study [J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 2014, 228(4/5):521-541.
- [26] ZUBKINS M, SARAPOVSKIS A, STRODS E, et al. Tailoring of rhenium oxidation state in  $\text{ReO}_x$  thin films during reactive HiPIMS deposition process and following annealing [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 289. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126399.
- [27] DUPIN J C, GONBEAU D, VINATIER P, et al. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, 2 (6): 1319-1324.
- [28] BALTRUSAITIS J, JAYAWEEERA P M, GRASSIAN V H. XPS study of nitrogen dioxide adsorption on metal oxide particle surfaces under different environmental conditions [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(37): 8295-8305.

## Recovery of Rhenium from Waste Scrap via Electrochemically Enhanced Leaching and Precipitation-Crystallization Method

LIU Yuzhe<sup>1</sup>, ZHOU Xinyuan<sup>2</sup>, SUN Yuan<sup>1</sup>, HAN Yalei<sup>1</sup>, LIU Shuai<sup>3</sup>

(1. *Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;*

2. *Northeast Yucai School, Shenyang 110051, China;*

3. *School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China*)

**Abstract:** In view of the problems of high energy consumption, high equipment requirements and low flexibility in recovering rhenium from processing waste by traditional pyrometallurgical processes, the electrochemical enhanced leaching—precipitation crystallization method was studied to recover high-purity  $\text{KReO}_4$  crystals from rhenium secondary resources. The results show that when 22% ~ 24%  $\text{HNO}_3$  solution is used as the electrolyte, there is no obvious passivation during the electrolysis process, and the energy consumption is stable at about 3.0 kWh/kg. During the electrolysis, Re atoms at the hexagonal lattice sites on the anode surface lose electrons, combine with hydroxyl groups and transform through low-valent oxidation states of Re to bridge oxygen connected  $\text{Re}(\text{II})$ , and finally enter the electrolyte in the form of  $\text{ReO}_4^-$  after reacting with the acid. When potassium salt is used as the precipitant to recover Re elements in the electrolyte, under the conditions of crystallization temperature of 25 °C, precipitant flow rate of 6 mL/min, stirring rate of 500 r/min and crystallization time of 30 min, the precipitated  $\text{KReO}_4$  crystals are in the shape of polyhedral spindle, with good uniformity in particle size, high recovery rate and purity of 99.95%, which can meet the requirements for hydrogen reduction to prepare metallic rhenium. The method can effectively recover rhenium processing waste and has certain promotion value.

**Key words:** rhenium; waste scrap; secondary resources; electrochemical; leaching; precipitation; crystallization; potassium perrhenate