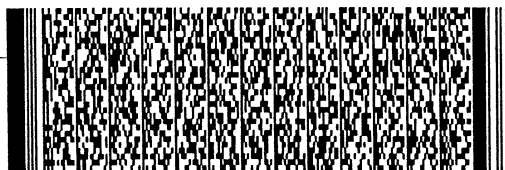
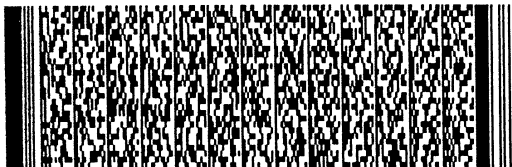


申請日期: 91.11.13	IPC分類
申請案號: 91133211	C18C 4/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	超合金之電化學分解的方法
	英文	Process for electrochemical decomposition of superalloys
二、 發明人 (共7人)	姓名 (中文)	1. 史托勒 2. 歐布奇 3. 密斯-馬克奇弗
	姓名 (英文)	1. Viktor STOLLER 2. Armin OLBRICH 3. Juliane MEESE-MARKTSCHIEFFEL
	國籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中文)	1. 德國哈茲堡市原始公園17號 2. 德國西森市奧特朵街20號 3. 德國古斯樂市雷多路2號
	住居所 (英文)	1. Am Wildpark 17, 38667 Bad Harzburg, Germany 2. Alte Dorfstr. 20, 38723 Seesen, Germany 3. Theodor-Heuss-Ring 2, 38640 Goslar, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 史達克有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. H. C. Starck GmbH
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國古斯樂區史力克街78-91號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar, Germany
	代表人 (中文)	1. 紀格德 2. 葛延斯
	代表人 (英文)	1. Gernard Gille 2. Jens Grunert



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共7人)	姓 名 (中文)	4. 馬斯 5. 艾柏 6. 尼特費德
	姓 名 (英文)	4. Wolfgang MATHY 5. Michael ERB 6. Georg NIETFELD
	國 籍 (中英文)	4. 5. 6.
	住居所 (中 文)	4. 德國蘭吉申區哈斯巴街6號 5. 德國薩爾斯特市吉特托街55號 6. 德國哈茲堡市麥斯維街5號
	住居所 (英 文)	4. Haselbusch 6, 38685 Langelshiem, Germany 5. Gittertor 55, 38259 Salzgitter, Germany 6. Meisenweg 5, 38667 Bad Harzburg, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共7人)	姓 名 (中 文)	7. 季爾
	姓 名 (英 文)	7. Gerhard GILLE
	國 籍 (中 英 文)	7.
	住居所 (中 文)	7. 德國古斯樂市斯多勒街3號
	住居所 (英 文)	7. Am Stollen 3, 38640 Goslar, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中 文)	
	名稱或 姓 名 (英 文)	
	國 籍 (中 英 文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中 文)	
	代表人 (英 文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

德國 DE

2001/11/14

10155791.4

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主

日期：

四、☐有

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



五、發明說明 (1)

技術領域

本發明涉及超合金、特別是超合金碎片的電化學分解方法，用於回收稀有的、貴重金屬，諸如銻、鉑、鉭和鉛。

技術背景

超合金是相當多數之金屬的高熔、及非常耐磨之合金，其主要用於渦輪機結構，尤其是飛機渦輪機，它們特殊的性質部分是因為加入了非常稀有和昂貴的的元素，例如鉭、鉛或銻／鉑，由於它們的堅固性，在它們的服務期限結束後進行再循環很困難，迄今為止，沒有經濟的方法。

近年來，這導致了這些戰略原料不能挽回的損失，因為所述的超合金碎片熔合到了普通鋼中，大約例如高達 10t/a 銻和 30t/a 鉭，兩者均為高價金屬並且在世界範圍內的可獲得性有限。僅對於銻本身，10 噸／年的量相應於每年世界初級產量的約三分之一，前述回收不足構成的資源浪費不但是經濟上的，而且從全球角度而言是責任觀念的問題。儘管鉭作為一種元素本身不如銻稀有，其作為可加工礦石的天然儲量也非常有限。因此從原產地主要在泰國和馬來西亞的含 Ta 的 Sn 礦渣中另外得到的量非常可觀。因為電子工業的迅猛發展，對鉭的需求持續增長，而其原料基礎越來越薄弱。因此，單對鉭而言，回收 Ta 含量高達 8% 的超合金就顯得經濟並且戰略敏感。

五、發明說明（2）

有多種火法和濕法冶金用於回收超合金的金屬成分，但是，因為它們投資密集的複雜性或需要的時間，使得它們均不適用於構成一種切實可行的經濟方法的基礎。

例如，已知在保護氣氛下熔化超合金然後將熔融物噴霧形成細緻分離的粉末，在第二步對生成的粉末進行真正的分解，特別是用無機酸進行耗時的處理。還可想到但實際上非常昂貴的方法是通過精細研磨方法適當脆化後粉碎超合金部分碎片，因為強度和韌性高以及特別耐磨，這種超合金碎片需要預處理／特定研磨／根據這些金屬的類型特別設計。合金的實際分解是濕化學法，在適當濃度和組成的無機酸中依次進行熱處理（例如 Potter 等人，Eff. Technol. Recycling Metal 1971, 35）。為了從含有多種金屬的溶液中分離 Re，溶液萃取與硫化物沈澱反應結合，並且可使用例如電沈積反應（例如 Churchwood 等人，J. Metals, 1963, 9 月, 648）。

在 Kenworthy 等人的文章中很好地總結了對特定樣品的氧化、火法冶金和濕法冶金分解測試，樣品是 S-816 碎片，Re/Ta—游離 Co—基合金（40+％），具有高比例的 Cr（20％）和 Ni（20％），以及，特別是 4％範圍內的 Fe、Nb、W 和 Mo（Experimental Extraction of Strategic Components from S-816 Alloy Scrap, Report of Investigations 5786, United States Department Of the Interior, Bureau Of Mines, 1976），其中，還描述了電解腐蝕研究：在 $7 \times 10^{-5} \text{ Hz}$ 使用硫酸作為腐蝕性電解液

五、發明說明（3）

介質（每 4 小時進行極性逆轉）在這種情況下是最適合這種類型碎片的，隨後在 -20°C 從電解物溶液結晶水合（Co, Ni, Fe）硫酸鹽混合物，其進行中間體連續處理操作。

其他涉及使用電化學工藝分解合金碎片的方法是：

- 美國專利 3649487：在 Fe/Ni/Co/Cu 基合金的碎片中所含的高熔金屬（Cr/Mo/W）首先通過加入 III、IV 或 V 族非金屬化合物被熱轉化（通過熔化工藝）為碳化物、硼化物、矽化物、氮化物或磷化物，熔合形成陽極，或作為陽極連接，然後進行陽極氧化。在這種情況下，Ni、Co 和 Cu 陰極沉積，高熔金屬留在陽極泥中，例如作為碳化物。對於該 Ni、Co 或銅的回收，缺少關於電流、電流密度、陽極／陰極電流效率、精確的電解液組合物、分離完全度和空時產率的任何資訊或關於經濟實用性的資訊。
- Venkatachalam 等人的文章（J. Electrochem. Soc. India, 1986, 35-2, 127）研究了在酸中電解鎳基超合金碎片時，電流密度、電解質濃度、電解時間和交流頻率對溶解 Ni 的效率的影響。但是，在這種情況下，選擇的最低的交流頻率是 25Hz（選擇範圍：25-150Hz）。
- 根據 W096/14440，使用基於在採用質子有機溶劑成分的電解浴中進行合金的陽極氧化分解過程從超合

五、發明說明（4）

金回收金屬成分。該專利特別描述了可在電解質溶液中加入最多 10% 的水，從而工藝根據發明仍可運行（否則，膠體的形成使工藝進行困難，並且鈍化陽極表面，從而終止電解）。電解得到的過濾殘留物與石灰乳混合後進行例如加熱煅燒，煅燒產物隨後用常規濕法冶金分離操作進一步處理。

發明描述

本發明因此涉及一種分解超合金的方法，電解槽的兩個電極均由要分解的超合金形成，電解電流的極性以 0.005-5Hz、優選 0.08-2Hz、特別優選 0.01-1Hz 的頻率反轉。在本發明中，超合金是含有 50-75 重量% 鎳作為主要成分、分別為 3-15 重量% 的至少一種元素鈷、鉻和任選的鋁以及 1-10 重量% 一種或多種元素鈮、鈮、鎢、鉬、銻、鉑和鈳的合金。

這類超合金不易用直流電解法在水溶液中分解，因為在短暫的電解後形成了表面的鈍化層，然後導致電解電流停止。

已經發現，如果使用非常低頻率的電解電流可積極地、非常有利、有效地進行電解分解。令人驚奇地，在這種情況下得到了高達 150% 的電流效率，通常為 120-140%，這說明，除了電解溶解，還發生了化學溶解，還沒有完全理解這種額外的化學溶解過程的產生機制。可以想到，通過氣體放出，鈍化層變得分離，金屬成分內含物隨

五、發明說明 (5)

後由於酸的進攻暴露在氧化反應下；或者邊界層效應或與形成和破壞邊界層協同的效應導致了電流效率的增加。

根據本發明，無機酸用作電解質，有利的是諸如鹽酸的無機酸，優選鹽酸，特別優選 HCl 濃度為 15—25 重量 % 的鹽酸溶液。然而，如果考慮到後續的步驟和回流，也可有利地使用鹽酸和硫酸的混合物。

電解有利地在電解電流密度為 $80-600\text{mA}/\text{cm}^2$ 電解槽橫截面積下進行。在這種情況下，根據電解液的導電性、電流密度和電極間距，電極之間的電解電壓為 2—6 伏特。根據本發明，電化學分解優選在恒定的電流進行。有利的是電解槽溫度為 $20-100^\circ\text{C}$ ，特別優選 $60-80^\circ\text{C}$ 。

根據本發明電化學分解的超合金隨後以本身已知的方式處理，回收貴重的金屬，特別是銻、鉑、鉭和鈐。在所附的圖 1 和 2 中表示了其流程。

根據附圖 1，可含有銻、鉭、鈐、鉑、鉻、鉬、鎢、鎳和鈷的超合金根據本發明 (2) 進行電化學分解；製備懸浮液 (3)，過濾後得到含有鉭、鈐和鉑以及部分銻和少量鉬的過濾殘留物 (4.1)，任選清洗殘留物 (4)。元素鎳、鈷、鉻和鋁、部分銻和大部分鉬留在濾液中 (4.2)。

在進一步處理中，過濾殘留物 (4.1) 在完全去離子水中懸浮，加入氫氧化鈉溶液，加熱至 $65-90^\circ\text{C}$ ，在攪拌下添加過氧化氫，分解成氧化浸取物 (5)。冷卻的懸浮液進行過濾 (5.1)，洗滌過濾殘留物。濾液 (5.3) 含有

五、發明說明 (6)

鎢、鉬和部分銻和少量 Pt，可用本身已知的方法通過強鹼型離子交換劑進一步分離。過濾殘留物 (5.2) 含有貴重的鉍、鉛和鉑，如果存在鉑，用氫氟酸進行進一步分解處理 (5.4)，溶解貴重的鉍/鉛。HF 分解的殘留物 (5.4) 含有貴重的鉑 (5.5)。濾液 (5.6) 含有貴重的鉍/鉛，其可用 MIBK 萃取進一步分離。

附圖 2 解釋的三種變化用於處理從過濾 (4) 得到的濾液 (4.2) 的 (6)。根據變化 1 (6.1)，來自附圖 1 的濾液 (4.2) 送至離子交換劑 (7.1)，銻作為洗脫液 (8.1) 獲得。從殘液 (9.1)，用溶解萃取體系 (SX) 可分離銻/鉍部分 (10.1)。

根據變化 2 (6.2)，濾液 (4.2) 進行部分氫氧化物沈澱 (7.2)；過濾 (8.2) 後，得到含有鋁和鉻的殘留物 (10.2) 和濾液 (9.2)，從濾液用離子交換劑 (11.2) 得到分離銻，通過洗脫 (12.2) 回收。殘液 (13.2) 由銻/鉍溶液組成。

根據變化 3 (6.3)，進行完全氫氧化物沈澱 (7.3)；過濾後，得到的氫氧化物泥 (10.3) 還含有銻和鉍。氫氧化物泥以常規方法 (11.3) 後處理。從過濾 (8.3) 的濾液 (9.3)，用離子交換劑 (12.3) 吸附銻，通過洗脫 (12.4) 回收。

實施例

10.4kg 稀釋的鹽酸溶液 (18.5 重量%) 置於 15 升聚

五、發明說明(7)

丙烯製的電解槽中。兩個鈦籃裝滿超合金碎片，碎片總量為 8.0kg (組成，重量%：8.5Ta，3.1Re，5.8W，9.8Co，60.9Ni，4.9Cr，5.1Al，1.9Mo) 的碎片用作電極。電極間距約 2cm。在 70°C 進行電解溶解，使用頻率 0.5Hz 的方波電流，電流為 50 安培，產生的電壓約 3—4 伏特。電解 25 小時後，分離或溶解的碎片量為 1.6kg。過濾得到的懸浮液，殘留物 (1) 用 0.63kg 完全去離子水洗滌。

0.422kg 過濾殘留物 (1) 含有重量%：39.5 Ta₂O₅，6.2ReO₂，27.8WO₃，1.6MoO₃ 和 25H₂O。濾液通過洗滌水提純，在溶液 (1) 中含有重量%：0.3HReO₄，0.4H₂MoO₄，2.8 CoCl₂，17.6NiCl₂，1.9CrCl₃，3.3AlCl₃ 和 0.2HCl。

過濾殘留物 (1) 的處理

在 2 升燒杯中雜攪拌下將濕的過濾殘留物懸浮在 195g 完全去離子水中，加入 160g50% 濃度的氫氧化鈉溶液，加熱至 80°C。然後加入 41g30% 濃度的過氧化氫溶液。在 80°C 攪拌 2 小時後，冷卻懸浮液，過濾，殘留物用 0.370kg 完全去離子水洗滌。0.222kg 過濾殘留物 (2) 含有重量%：74.9 Ta₂O₅，0.1ReO₂，1.0WO₃，和 23.0H₂O。濾液通過洗滌水提純，在溶液 (2) 中含有重量%：2.3NaReO₄，10.6Na₂WO₄，0.7Na₂MoO₄ 和 2.2NaOH。

過濾殘留物 (2) 的處理

用已知的方法通過強鹼型離子交換樹脂分離鎢和銻，

五、發明說明（8）

然後作為生產鎢和銻產品的前體送入其他生產線。

溶液（1）的處理

4.3kg50%濃度的氫氧化鈉溶液加入到在 20 升攪拌反應器中的溶液中，逐漸加熱至 80℃。反應 2 小時後，過濾懸浮液，殘留物用 6.5kg 完全去離子水洗滌。得到 3.96kg 過濾殘留物（3），含有重量%： $6\text{Al}(\text{OH})_3$ ， $6.2\text{Co}(\text{OH})_2$ ， $38.9\text{Ni}(\text{OH})_2$ ， $3.9\text{Cr}(\text{OH})_2$ ， $45\text{H}_2\text{O}$ 。濾液通過洗滌水提純，在溶液（3）中含有重量%： $6\text{Al}(\text{OH})_3$ ， $6.2\text{Co}(\text{OH})_2$ ， $38.9\text{Ni}(\text{OH})_2$ ， $3.9\text{Cr}(\text{OH})_2$ ， $45\text{H}_2\text{O}$ 。濾液通過洗滌水提純，在溶液（3）中含有重量%： 0.2NaReO_4 和 $0.3\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 。

溶液（3）的處理

用已知的方法通過強鹼型離子交換樹脂分離鉬和銻，然後作為生產鉬和銻產品的前體送入其他生產線。

過濾殘留物（3）的處理

過濾殘留物可用已知方法再處理，例如還原熔合，形成 Ni-Co 合金。

四、中文發明摘要（發明之名稱：超合金之電化學分解的方法）

本發明描述了一種通過電化學分解從超合金回收貴金屬的方法，兩個電極均由超合金形成，電解電流的極性以 0.005-5Hz 的頻率轉換。

英文發明摘要（發明之名稱： Process for electrochemical decomposition of superalloys）

A process for recovery of valuable metals from superalloys by electrochemical decomposition is described, both electrodes being formed by the superalloy and the polarity of the electrolysis current being reversed with a frequency of from 0.005 to 5 Hz.

六、申請專利範圍

1. 一種通過電化學分解從超合金回收貴金屬的方法，超合金用作陰極和陽極，電解電流的極性以 0.005-5Hz 的頻率轉換。
2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於超合金含有一種或多種金屬 Co、Ni、Cr 或 Al 作主要成分，一種或多種元素 Ta、Re、W、Mo、Hf 或 Pt 作次要成分。
3. 根據申請專利範圍第 2 項的方法，其特徵在於超合金含有 1-10 重量%Re。
4. 根據申請專利範圍第 1-3 中任一項的方法，其特徵在於在 2-6 伏特電解電壓和恒定的電解電流進行電化學分解。
5. 根據申請專利範圍第 1-4 中任一項的方法，其特徵在於用無機酸作電解液。
6. 根據申請專利範圍第 5 項的方法，其特徵在於使用不含氧的無機酸。
7. 根據申請專利範圍第 6 項的方法，其特徵在於電化學分解的結果取得了溶於電解鹽水的元素 Co、Ni、Cr 和 Al 之鹽，取得元素 Ta、W、Hf 和 Pt 之可過濾的氧化物，從而通過過濾電解鹽水可基本定量地分離兩組元素。

圖 1

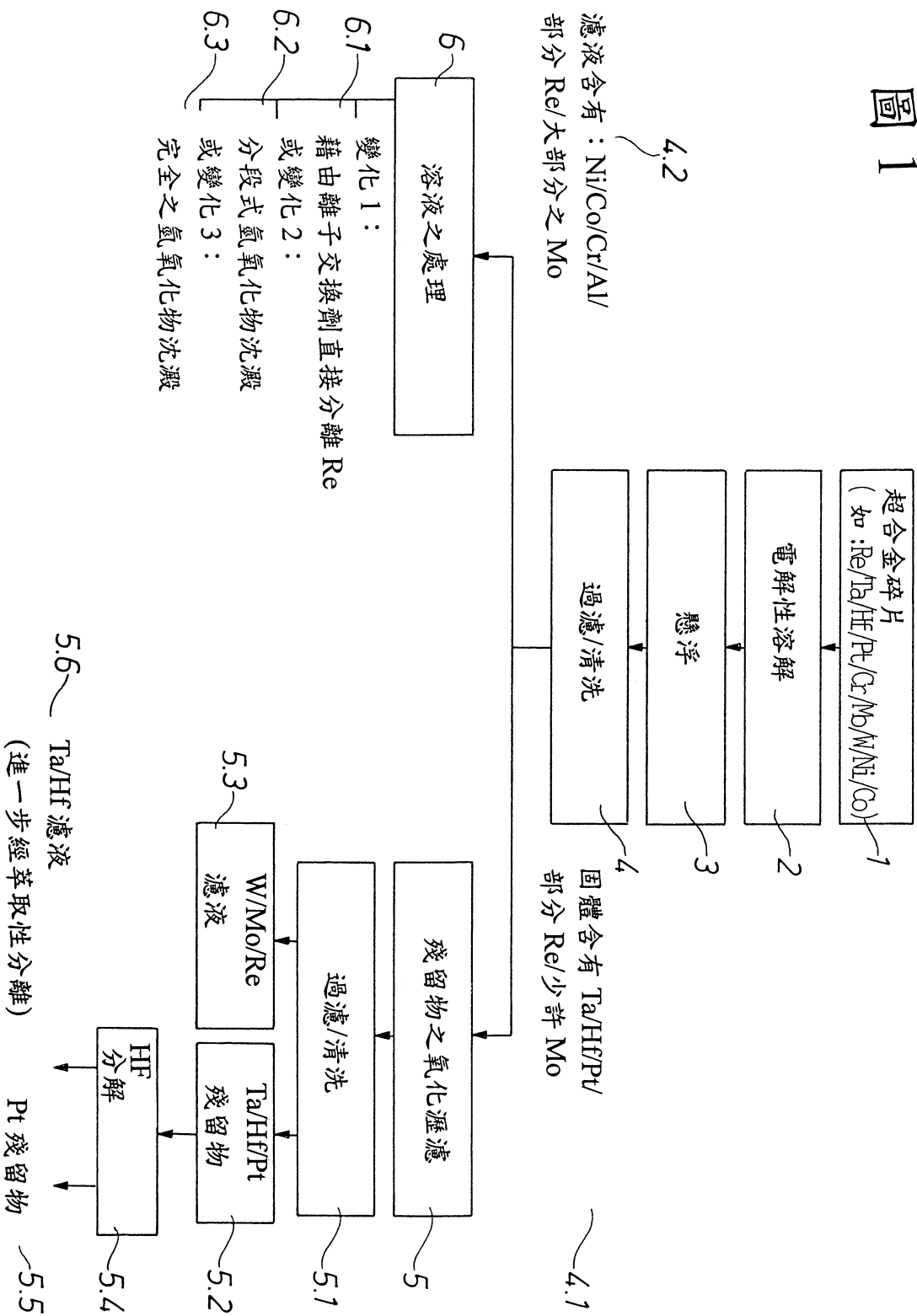
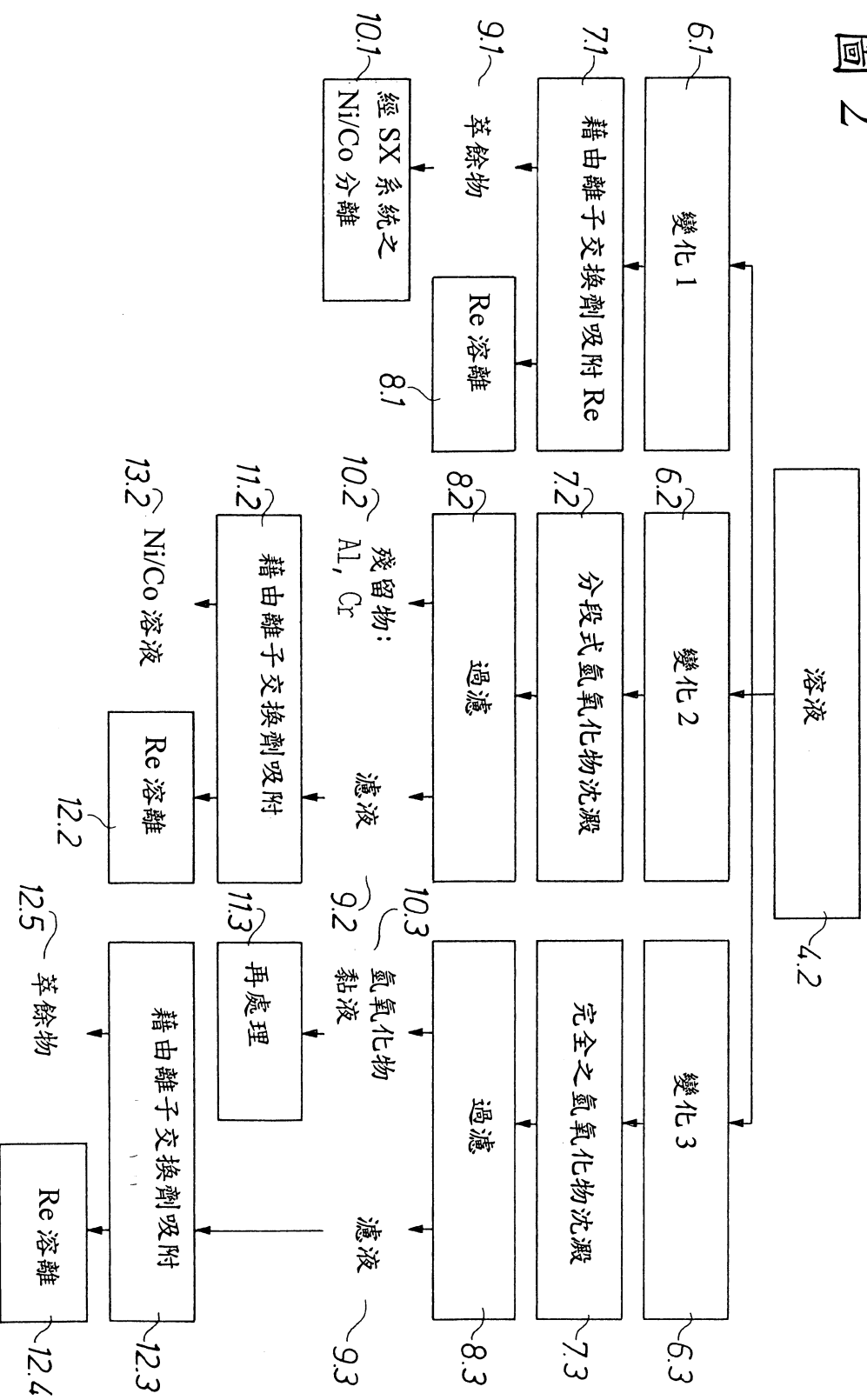


圖 2



(一)、本案指定代表圖爲：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1: 超合金碎片

2: 電解性溶解

3: 懸浮

4: 過濾/清洗

4.1: 固體含有 Ta/Hf/Pt/ 部分 Re/ 少許 Mo

4.2: 濾液含有: Ni/Co/Cr/Al/ 部分 Re/ 大部分之 Mo

5: 殘留物之氧化瀝濾

5.1: 過濾/清洗

5.2: Ta/Hf/Pt/ 殘留物

5.3: W/Mo/Re 濾液

5.4: HF 分解

5.5: Pt 殘留物

5.6: Ta/Hf 濾液(進一步經萃取性分離)

6: 溶液之處理

6.1: 變化 1:

藉由離子交換劑直接分離 Re

6.2: 或變化 2:

分段式氫氧化物沈澱

6.3: 或變化 3:

完全之氫氧化物沈澱