

## 从失效催化剂中回收钌的研究进展

殷耀锋<sup>1</sup>, 王欢<sup>2</sup>, 贺小塘<sup>1,2</sup>, 赵雨<sup>2</sup>, 李勇<sup>2</sup>, 吴喜龙<sup>1,2\*</sup>

(1. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106; 2. 贵研资源(易门)有限公司, 云南 易门 651100)

**摘要:**总结了从失效催化剂中回收钌的多种方法和工艺, 重点介绍了常用的熔融氧化蒸馏法。熔融氧化蒸馏法由于工艺繁杂、步骤冗长、对设备要求高等缺点, 近年来不同学者和行业专家先后提出了还原沉淀法、直接氧化法和活泼金属置换法等方法, 但尚未有工业化应用的报道。简化工艺流程、提高钌的回收率是目前钌回收研究工作并实现其工业化生产的重点和难点。

**关键词:** 钌; 失效催化剂; 熔融氧化蒸馏; 还原沉淀; 直接氧化; 活泼金属置换

**中图分类号:** TF838 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0172-05

### Research Progress in Recovery of Ruthenium from Spent Catalyst

YIN Yaofeng<sup>1</sup>, WANG Huan<sup>2</sup>, HE Xiaotang<sup>1,2</sup>, ZHAO Yu<sup>2</sup>, LI Yong<sup>2</sup>, WU Xilong<sup>1,2\*</sup>

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yimen 651100, Yunnan, China)

**Abstract:** The various methods and processes for recovering ruthenium from spent catalysts are reviewed. Melting oxidative distillation is currently the most mature and widely used method in industry. Due to the complicated process, long steps, high requirements for equipment in industrialization, in recent years, scholars and industry experts have proposed process technologies such as reduction precipitation, direct oxidation, and displacement, but there have been no reports of industrial applications. Thus simplifying the process and improving the recovery rate of germanium, it is the focus and difficulty of the current research work on recycling.

**Key words:** ruthenium; spent catalyst; melting oxidative distillation; direct oxidation; reduction precipitation; active metal replacement

钌(Ru)作为铂族金属元素家族的一员, 在地壳中含量少、丰度低, 仅为  $1.0 \times 10^{-9}$ , 钌元素被发现时间晚, 因此研究和应用较少<sup>[1]</sup>。近年来, 钌在工业催化和有机合成方面表现出独特和稳定的催化性能而引起许多学者的关注。同时, 在生物医学方面, 铂类抗肿瘤药物由于价格昂贵和较大的毒副作用, 钌类配合物抗癌药物的研究得到众多学者的青睐<sup>[2]</sup>; 电子纳米材料等行业的兴起也对钌的需求提出了新的要求; 钌类催化剂近年来在副产氯化氢利用<sup>[3-4]</sup>、氨合成<sup>[5]</sup>、费托合成<sup>[6]</sup>、苯加氢<sup>[7]</sup>等化工行业的研究和应用层出不穷。此外, 靶材是钌需求量最

大的行业之一。这些行业及领域对钌的需求量不断增加, 急需提高钌的供应量满足需求。

我国钌资源稀缺, 且分布稀疏, 伴生在其他金属矿物中, 从一次矿石资源中冶炼难度大、成本高; 我国化工行业失效的钌系催化剂总量巨大, 每年产生的失效催化剂数量可达 500 t, 按照平均含量 2% 计算, 钌的质量可达 10 t, 同时钌的含量也远高于一次原生矿产资源, 在加上近年来, 钌的价格不断上涨, 回收再生失效催化剂中的金属钌将创造巨大的社会价值和经济效益。本文综述了从失效催化剂中回收钌的技术状况。

收稿日期: 2018-09-10

第一作者: 殷耀锋, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属二次资源综合利用。E-mail: 1271837876@qq.com

\*通讯作者: 吴喜龙, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属二次资源综合利用。E-mail: 291283488@qq.com

## 1 几类重要的钌催化剂来源

钌系催化剂作为一种重要的催化剂，在气固相气相<sup>[8]</sup>催化领域有着其他传统催化剂所不具备的高选择性、高活性和催化条件温和的优势。目前钌系催化剂的活性组分是钌、二氧化钌或者三氯化钌，载体主要是沸石、氧化铝( $\alpha$ 型)、活性炭或石墨化碳、二氧化钛(金红石型)以及氧化铝和二氧化钛的混合物。制备方法较多主要有沉淀法、离子交换法、浸渍法和熔融法等。氯化氢氧化制氯气钌系催化剂、苯选择加氢制备环己烯钌系催化剂、氨合成钌系催化剂以及费托合成钌系催化剂是目前几种较重要的催化剂。

目前我国每年产生的副产氯化氢数量可达500万吨，催化氧化制氯气是副产氯化氢最主要的用途，催化氧化过程条件复杂，对催化剂的活性和稳定性都提出了很高的要求，上世纪日本住友化学株式会社成功研发出钌系催化剂解决了这一难题<sup>[9]</sup>。该催化剂具有催化温度低，氯化氢转化率高、工艺技术成熟等优点。

环己烯是生产尼龙等有机高分子材料和某些高附加值化工产品必不可少的重要基础化工原料，环己烯主要由苯加氢制备。在其使用的各种催化剂中，钌系催化剂是最为优良的催化剂，苯加氢催化剂以钌为活性组分， $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体的钌系催化剂<sup>[10]</sup>。

钌系氨合成催化剂，具有低温低压，催化剂活性高、氨合成效率高、催化性能稳定等优势，广泛应用于氨化工中。张留明等<sup>[11]</sup>通过对钌系氨合成催化剂制备方法的研究，提出了多种钌系氨合成催化剂的制备方法。2018年3月，我国石油与化学工业联合会组织专家及相关技术人员在江苏宿迁完成了对我国首套万吨级铁-钌连串低温低压催化合成氨工业示范装置72 h标定考核<sup>[12]</sup>。

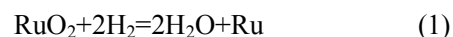
费托合成(Fischer-Tropsch synthesis)是煤化工行业中煤间接液化的重要技术，近年来钌系催化剂催化费托合成反应引起学者的研究热情，目前该催化剂的活性组分主要是单质钌<sup>[13]</sup>。

从失效催化剂以及各种含钌物料中回收钌首先必须解决的是钌的溶解问题，目前的溶解方法较多但主要都是化学方法溶解。以失效含钌催化剂为例，其基本原理是：将物料进行预处理后，通过氧化或者熔融反应将零价态的单质钌转变为高价态的简单阳离子或者含氧酸根阴离子，在此过程中，难溶的

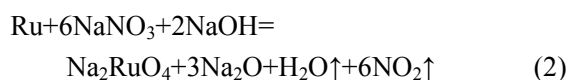
单质钌或者二氧化钌被转化为水溶性的高价阳离子或者钌酸根离子，大大提高了钌的溶解率、从而为后续工作奠定基础<sup>[14-16]</sup>。从失效钌类催化剂中回收再生钌的技术主要湿法冶金，主要可分为：熔融氧化蒸馏法、熔融还原沉淀法、直接氧化法和活泼金属置换法。

## 2 熔融氧化蒸馏法熔

目前从含钌废料中回收钌研究最广泛、工业应运最成熟的方法是熔融氧化蒸馏法，该法主要步骤为：预处理-高温熔融-氧化蒸馏-浓缩烘干-三氯化钌-氢气还原-钌粉<sup>[17]</sup>，虽然工艺步骤较长，但是该工艺成熟、技术参数明确、操作条件容易控制、钌回收率和产品质量相对稳定，该方法适用于各种载体的失效催化剂和含钌废料的回收再生。预处理：预处理过程包括失效催化剂的洗涤干燥、灼烧、球磨、氢气还原等；可将失效催化剂洗涤干燥除去少量杂质，然后置废催化剂于球磨机中磨至100~200目左右的细粉，将回收的废钌催化剂经高温焚烧处理，除去少量积碳或者碳载体，最后在流化床中通入氢气还原，二氧化钌还原后得到零价的单质钌。还原反应式为：



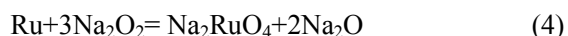
高温熔融的原理是<sup>[10-20]</sup>：将预处理之后的失效催化剂与熔剂在一定温度下进行煅烧，使混合物发生熔融烧结反应，钌或氧化钌被氧化成可溶性的钌酸盐，当载体为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 时， $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 也可发生反应生成可溶性偏铝酸盐，常用的熔剂有 $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$ 、 $\text{KOH} + \text{KClO}_3$ 或者过氧化物 $\text{Na}_2\text{O}_2$ ，发生的主要反应见式为， $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$ 作碱熔剂：



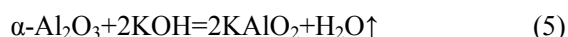
$\text{KOH} + \text{KClO}_3$ 作碱熔剂：



$\text{Na}_2\text{O}_2$ 作碱熔剂：

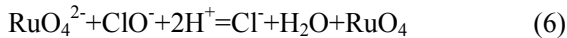


载体发生熔融反应：

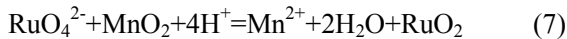


高温烧结后，以沸水浸取熔融物，过滤后滤液再经酸化，钌以 $\text{RuO}_4^{2-}$ 的形态进入到溶液中；通过上述操作最终得到红褐色的混合溶液，过滤并洗涤残渣，将滤液调至酸性 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 左右，然后滴加氧化剂，保持溶液的温度在 $80^\circ\text{C}$ 左右，边滴加并不断搅

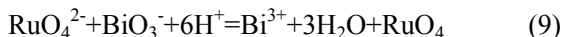
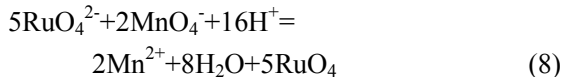
拌,通常采用通入 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NaClO}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MnO}_2+\text{HCl}$ 或者 $\text{KMnO}_4+\text{NaBiO}_3$ 作为氧化剂将 $\text{RuO}_4^{2-}$ 氧化成 $\text{RuO}_4$ , $\text{NaClO}$ 作为氧化剂时:



$\text{MnO}_2$ 作为氧化剂时:



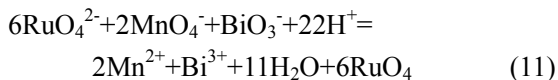
若采用 $\text{KMnO}_4+\text{NaBiO}_3$ 作为氧化剂, $\text{KMnO}_4$ 和 $\text{NaBiO}_3$ 均是强氧化剂,均可将 $\text{RuO}_4^{2-}$ 氧化成 $\text{RuO}_4$ ,主要发生的化学反应如式(8)、(9):



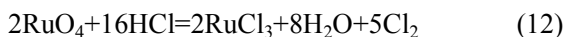
在酸性条件下 $\text{NaBiO}_3$ 也可将 $\text{Mn}^{2+}$ 氧化成 $\text{MnO}_4^-$ ,发生如下反应:



但最终 $\text{KMnO}_4$ 和 $\text{NaBiO}_3$ 被还原为低价阳离子 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Bi}^{3+}$ ,总氧化反应可表示为:



通入 $\text{Cl}_2$ 进行减压蒸馏,在低温下或者常温下用20%的盐酸吸收挥发的 $\text{RuO}_4$ 气体,在吸收过程中 $\text{RuO}_4$ 被还原为 $\text{RuCl}_3$ 的盐酸溶液,然后对吸收液蒸发浓缩至少量溶液,放入烘箱烘干,得 $\beta\text{-RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体<sup>[21]</sup>。盐酸吸收反应为:



或:  $4\text{RuO}_4+12\text{HCl}=4\text{RuCl}_3+6\text{H}_2\text{O}+5\text{O}_2 \quad (13)$

在高温熔融氧化蒸馏过程中,碱熔和氧化是关键步骤,熔剂种类、熔融方式、碱熔温度、升温程序、熔剂配比以及氧化剂的选择等因素都会对钌回收率产生影响。

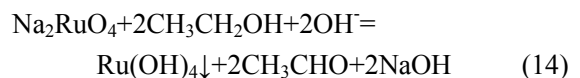
刘利等<sup>[22]</sup>从 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 废催化剂中回收钌,研究了熔融过程中的碱熔剂种类、熔融反应的温度、熔融反应的时间等对钌回收率的影响。研究表明,以 $\text{KOH}/\text{KNO}_3$ 作为熔剂,碱熔温度确定为 $650^\circ\text{C}$ ,熔融反应时间为2.5 h, $\text{NaClO}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 作氧化剂, $80^\circ\text{C}$ 减压蒸馏1.5 h,然后在 $110^\circ\text{C}$ 减压蒸馏至浓稠溶液,烘干后即可得到 $\beta\text{-RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载钌催化剂的回收率可达到93%。

专利[23]公开了一种从含钌混合物分离提取钌的研究:将失效催化剂预处理熔融温度 $420^\circ\text{C}$ ,熔盐冷却后用沸水浸出,然后进行过滤分离,将滤液加入到蒸馏瓶中,酸化后加入氧化剂,恒温 $60^\circ\text{C}$ ,反应时间为1 h,反应生成 $\text{RuO}_4$ 气体,每间隔10 min加入 $\text{NaClO}$ ,反应后5 min加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 循环此步骤直

至实验结束;用装有12%的盐酸的吸收装置进行吸收,采用多级吸收装置,反应生成 $\text{RuCl}_3$ 然后进行减压蒸馏。但在实际生产中,由于多种因素的影响,钌的回收只能达到90%左右,因此提高实际生产中钌的回收率具有重要的社会价值和经济价值。

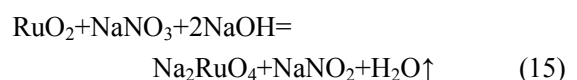
### 3 熔融还原沉淀法

蒸馏法利用了 $\text{RuO}_4$ 熔沸点低、易挥发的特性。然而 $\text{RuO}_4$ 具有毒性大和刺激性强的理化性质,操作稍有不慎就容易导致安全事故,造成人身伤害的企业损失。因此如何在钌回收过程中减少甚至不产生 $\text{RuO}_4$ 成为研发钌回收新工艺的技术难题。在高温熔融的基础之上,还原沉淀法<sup>[24-25]</sup>有效减少了 $\text{RuO}_4$ 的产生。还原沉淀法的回收工艺为:预处理-高温熔融-还原沉淀-盐酸溶解-浓缩烘干-产品。将熔融物沸水溶解之后过滤,滤液加碱调节至碱性 $\text{pH}=10\sim 12$ ,并不断滴加无水乙醇可得到 $\text{Ru}(\text{OH})_4$ 沉淀,过滤洗涤,用浓盐酸溶解沉淀将得到浅绿色的 $\text{RuCl}_3$ 水溶液,浓缩烘干得到产品水合三氯化钌;或将水合三氯化钌通入 $\text{H}_2$ 还原得到金属钌。反应如下式:



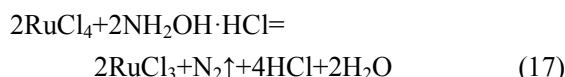
谢智平<sup>[26]</sup>对苯选择加氢失效催化剂中钌回收过程中进行研究,回收工艺采用熔融还原沉淀法,确定了熔融条件、还原条件和沉淀参数:碱熔剂采用 $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,熔融烧结温度为 $650^\circ\text{C}$ ,反应时间3 h,单质钌转化为水溶性的 $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ ,碱性越强,高价钌阳离子的还原性也就越强,根据这一性质,加入合适的还原剂,就可被还原生成沉淀;还原沉淀剂选用无水乙醇,沉淀反应在低温或者室温下进行,控制反应时间1.5 h,得到红色的 $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ 转化为黑色的 $\text{Ru}(\text{OH})_4$ 沉淀,过滤后洗涤,还原过程中钌基本沉淀完全。

专利[27]提供了一种活性炭负载钌催化剂中钌的回收方法,主要工艺为:预处理后,将失效催化剂在 $550\sim 1000^\circ\text{C}$ 下焙烧4~10 h,得到灰黑色混合物,将该灰黑色混合物与碱熔剂混合均匀后, $650^\circ\text{C}$ 下熔融3 h进行反应,熔融反应如下式:

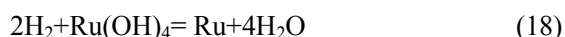


将碱熔物用 $80^\circ\text{C}$ 的热水溶解,过滤除去不熔渣,调滤液 $\text{pH}$ 为弱酸性,滴加无水乙醇可逐步得到 $\text{Ru}(\text{OH})_4$ 沉淀,过滤,洗涤、干燥;将干燥的 $\text{Ru}(\text{OH})_4$

沉淀用盐酸和盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )在 $80^\circ\text{C}$ 下溶解得到 $\text{RuCl}_3$ 水溶液, 用浓盐酸溶解 $\text{Ru}(\text{OH})_4$ 沉淀机理为:



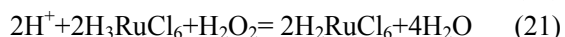
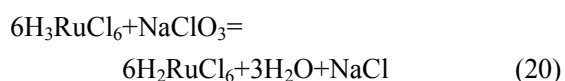
或者于 $600^\circ\text{C}$ 下用 $\text{H}_2$ 或者 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合气还原为单质钌, 还原反应式为:



专利[28]公布了一种 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载钌催化剂回收钌的方法: 待处理 $\text{RuO}_2$ 催化剂经过预处理后, 通入 $\text{O}_2$ 和 $\text{O}_3$ 的混合气体对催化剂进行氧化, 反应温度控制在 $500\sim 750^\circ\text{C}$ , 反应压力为 $1\sim 2\text{ MPa}$ , 反应时间为 $4\text{ h}$ , 得到 $\text{RuO}_4$ 气体; 将 $\text{RuO}_4$ 气体导入到浓盐酸的多级吸收装置中, 充分反应后氧化钌转化 $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ , 反应为:



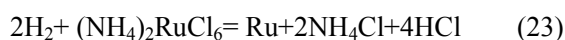
向所述 $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ 溶液中加入过量的氧化剂, 期间不断搅拌, 使 $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ 充分氧化为 $\text{H}_2\text{RuCl}_6$ , 其中氧化剂为可溶性氯酸盐或者双氧水, 如下式:



然后加入过量 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 固体, 加热到 $60\sim 90^\circ\text{C}$ , 搅拌 $1\sim 3\text{ h}$ , 过滤并采用乙醇溶液洗涤滤饼, 得 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ , 沉淀反应为:



将所述 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 固体在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 下用含 $\text{H}_2$ 体积分数为 $10\%$ 的 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合气体还原处理, 得到金属 $\text{Ru}$ , 还原反应如下式:



熔融还原沉淀法回收钌相较于氧化蒸馏法, 具有节能, 易于控制, 设备简单等优点, 但是工艺尚处于研究阶段, 尚未形成规模化生产。

## 4 直接氧化法

基于钌酸盐可以被氧化剂氧化成四氧化钌的启发, 不少研究人员提出能否用氧化性的气体直接将钌被还原之后的单质钌被氧化成四氧化钌, 进而经过盐酸吸收直接得到三氯化钌溶液, 再经过蒸发浓缩烘干得到水合三氯化钌。在经过不断的研究之后得到证实<sup>[29-30]</sup>。直接氧化法工艺流程为: 预处理-氧化吸收-浓缩烘干-水合三氯化钌产品。直接氧化法工

艺流程短、操作简单、对设备要求较低、生产成本较低、回收率较高; 但是要求反应器保密性好, 钌的氧化率难以保证。

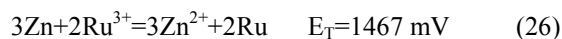
专利[31]公开了一种从负载型钌金属或氧化钌催化剂中回收钌的方法。预处理之后, 将负载型含钌催化剂置于流化床反应器中, 高温焙烧; 不断通入惰性气体进行保护, 然后切换为 $\text{H}_2$ , 升温至 $800^\circ\text{C}$ , 焙烧 $4\text{ h}$ ; 降温冷却将得到的黑色固体研磨, 置于流化床反应器中, 升温至 $200^\circ\text{C}$ ; 通入氧化性气体如 $\text{O}_2/\text{O}_3$ 对该固体粉末进行氧化, 二氧化钌被还原为单质钌后直接转化为 $\text{RuO}_4$ 气体:



将产生的 $\text{RuO}_4$ 气体通入装有浓盐酸的多级吸收装置中,  $\text{RuO}_4$ 被还原成红棕色的三氯化钌水溶液, 然后在旋转蒸发器中浓缩, 浓缩液经过烘干得到水合三氯化钌。

## 5 活泼金属置换法

Serdar 等<sup>[32]</sup>研究了锌置换三价钌离子的反应过程, 通过对 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 和 $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}$ 电势的研究, 确定了在 $\text{NaCl}$ 溶液中该置换反应的活化能为 $12.8\text{ kJ/mol}$ 、反应的电势为 $1467\text{ mV}$ 和反应的平衡常数, 反应遵循一级动力学模型, 置换反应为放热反应、外扩散为反应的控制步骤。置换反应如下式:



专利[33]公开了一种从失效催化燃烧催化剂中回收钌的方法。取失效的 $\text{Pd-Ru/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 $600^\circ\text{C}$ 下焙烧, 将焙烧渣加入盐酸或者硫酸, 搅拌浸出至固体全部溶解, 向得到的溶液中加入过量金属铝。铝与过量的酸反应同时置换出溶液中的钌和钯。反应完毕, 过滤后烘干含有钌和钯的固体, 加入到有效氯含量大于 $10\%$ 的 $\text{NaClO}$ 溶液中, 滴加浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 钌和钯逐渐溶解。生成可溶性金属盐后, 补加 $\text{NaClO}$ 溶液, 至不再生成黄烟状 $\text{RuO}_4$ , 用盐酸吸收 $\text{RuO}_4$ , 吸收液浓缩烘干后得到 $\beta\text{-RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

## 6 结语

钌在化工、电子、医疗、新材料等行业有较好的应用前景, 需求量增加。失效的钌类催化剂是钌回收再生的宝贵资源, 熔融氧化蒸馏、还原沉淀法、直接氧化法以及活泼金属置换法等都是钌回收的重

要方法,但是各有其优缺点。对于目前国内大量的低品位钌类失效催化剂,简化工艺,降低生产成本,提高钌回收率将成为钌回收行业的重中之重,同时可节约资源,实现贵金属钌的综合循环利用。

### 参考文献:

- [1] 贺小塘,王欢,赵雨,等. 钌的资源及应用[J]. 贵金属, 2016, 36(S1): 182-186.
- [2] AVIVAL L, ANANNYA M, PETER A L. Recent developments in ruthenium anticancer drugs[J]. *Metalomics*, 2009, 1(6): 458-470.
- [3] 徐志伟,郭宏斌,冯辉,等. 副产氯化氢综合利用技术进展[J]. 氯碱工业, 2016, 52(10): 28-31.
- [4] 张钧钧. 氯化氢催化氧化制氯气技术进展[J]. 中国氯碱, 2013(5): 6-10.
- [5] 郭淑静,高俊文. 氨合成钌基催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2015, 23(5): 338-343.
- [6] 崔登科,陈崧哲,陈靖. 钌基费托催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(S1): 228-234.
- [7] 刘有鹏,孙国方,高鹏. 苯部分加氢制环己烯钌基催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2015, 23(4): 266-271.
- [8] SHI W B, LIU X L, ZENG J L. Gas-solid catalytic reactions over ruthenium-based catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2016, 37: 1181-1192.
- [9] 倪啸,陈斌武. 氯化氢催化氧化制氯气的 Deacon 工艺[J]. 聚氯乙烯, 2014, 42(5): 9-12.
- [10] 刘海龙,刘清雷. 苯部分加氢制环己烯的钌系催化剂研究进展[J]. 化工技术与开发, 2016, 45(2): 27-29.
- [11] 张留明,林建新,倪军. 钌基氨合成催化剂的制备方法[J]. 化学进展, 2011, 13(11): 2225-2232.
- [12] 钌系催化剂应用取得突破. <http://www.caijing365.com/html/gupiao/gainian/20180309/130017.html>.
- [13] TANG H Q, LI J L. Study on catalytic performance of fischer tropsch catalyst supported by silicon nanotubes[J]. *Journal of fuel chemistry*, 2011, 39(8): 615-620.
- [14] 李继刚,董海刚,李强,等. 钌物料溶解技术研究进展[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 83-86.
- [15] 陈松,谢明,管伟明等. 高纯钌粉制备技术的研究和进展[J]. 材料导报, 2015, 29(7): 123-127.
- [16] PRAVATI SWAIN C, MALLIKA R, SRINIVASAN U, et al. Separation and recovery of ruthenium: a review [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 298:781-796.
- [17] 杜继山. 碱熔法回收废钌碳中的钌[J]. 化工管理 2016(5): 201.
- [18] 贺小塘. 钌的氯配合物及其分离提纯理论基础[J]. 有色金属, 2016(11): 39-42.
- [19] 韩守礼,贺小塘,吴喜龙,等. 用含钌废料直接制备试剂级三氯化钌[J]. 2009, 30(4): 37-40.
- [20] 赵喜太. 回收贵金属钌工艺技术的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [21] PRAVATI SWAIN S, ANNAPOORANI R, SRINIVASAN C, et al Separation and recovery of ruthenium from nitric acid medium by electro-oxidation [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 1865-1875.
- [22] 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): 48-50.
- [23] 景慧英,王文长,樊继英,等. 一种从含钌、铈、钛、锡、锆、钼的混合氧化物中提取贵金属钌的方法: 10178143.1[P]. 2009-06-03.
- [24] 刘华章,岑亚青,韩文峰,等. 一种活性炭负载钌催化剂的回收方法: 10052073.0[P]. 2006-12-06.
- [25] 平井香成,丸子智宏,关航平. 钌的回收方法: 80042021.8[P]. 2009-11-18.
- [26] 谢智平. 从苯选择加氢用催化剂中回收钌和锆的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [27] 王榕,谢峰,孔繁华,等. 一种活性炭负载钌催化剂中钌的回收方法: 10117483.8[P]. 2008-02-03.
- [28] 赖波,许莉,韩奕铭,等. 氧化铝负载钌催化剂回收钌的方法: 102560128A[P]. 2012-05-05.
- [29] 舒贝特 O, 乌尔特尔 H, 黑塞 M, 等. 从使用过的含氧化钌的催化剂中回收钌的方法: 80046754.4[P]. 2008-12-24.
- [30] 房承宣,王亚涛,于泳,等. 从负载型钌金属或氧化钌催化剂中回收钌的方法: CN102108444B[P]. 2011-04-01.
- [31] 倪军,涂子龙,林建新,等. 一种活性炭负载钌催化剂中钌的回收方法: CN106282581A[P]. 2016-11-01.
- [32] AKTAS S, HAKAN M, AKSU K, et al. Recovery of ruthenium via zinc in the presence of accelerator trans[J]. *Indian Inst Met*, 2018, 71(3): 697-703.
- [33] 郇昌永,陈雷,陆国杰,等. 催化燃烧催化剂 Pd-Ru/氧化铝中钌和钌的回收方法: CN104878208A[P]. 2015-09-02.