

钌的资源及应用

贺小塘, 王欢, 赵雨, 郭俊梅, 吴喜龙, 李勇, 李子璇, 李红梅, 李佳莹
(贵研资源(易门)有限公司, 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: 钌是一种研究和应用相对较少的铂族金属元素。回顾了钌的发现过程, 分别介绍钌的矿产资源和二次资源现状, 重点对钌的工业应用情况作了总结, 展望了钌的工业应用趋势。

关键词: 冶金技术; 铂族金属; 钌; 垂直记录技术; 资源; 应用

中图分类号: TF841.8, TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0182-05

Resources and Application of Ruthenium

HE Xiaotang, WANG Huan, ZHAO Yu, GUO Junmei, WU Xilong, LI Yong, LI Zixuan, LI Hongmei, LI Jiaying
(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Ruthenium is a relatively few study and application of platinum group metal elements. Reviewed the discovery process of ruthenium, and respectively introduce the status of mineral resources and secondary resources for ruthenium, with emphasis on the industrial application of ruthenium was summarized, and prospects the industrial application trends of ruthenium.

Key words: metallurgy; platinum group metals; ruthenium; perpendicular recording technology; resources; application

钌是铂族金属中地球丰度最小的一个元素, 也是铂族元素中最后被发现的, 比铂晚了 100 多年。1827 年, Osann 在检查乌拉尔山脉的铂原矿水溶解残留物时发现了钌, Berzelius 认为发现了不寻常的金属, Osann 认为有三种新的金属, 其中一种就是钌。直到 1844 年才由 Klaus 证明 Osann 发现的是不纯净的氧化钌, 因此一般认为 Klaus 才是钌的发现者^[1]。

钌的原子序数为 44, 原子量 101, 天然钌有七种同位素。金属钌是一种坚硬的白色金属, 有四种晶型, 密度 12.45 g/cm³, 熔点 2310℃^[1-3]。钌是铂族金属中的小金属, 与铂、钯相比, 钌的应用较少, 研究也不活跃, 相关文献资料不多。随着研究的逐渐深入, 钌的很多特殊性质被发现。21 世纪以来, 有关钌的研究两度获得诺贝尔化学奖, 分别是日本科学家 Noyori 在钌不对称催化研究领域做出的贡

献而获得的 2001 年度诺贝尔化学奖和美国科学家 Grubbs 因为成功开发了一系列钌卡宾络合催化剂获得的 2005 年度诺贝尔化学奖^[4]。由于特殊物理化学性质和相对低廉的价格, 关于钌的研究将会非常活跃, 应用前景十分光明。

本文汇集了钌的相关资料, 重点介绍钌的资源和应用情况, 方便研究人员对钌进一步的了解。

1 钌的矿产资源

铂族金属在地壳中含量极微, 在地球化学中是超痕量元素, 比已分类定名稀有金属还少, 比某些稀散金属还分散, 全球 95% 的铂族金属伴生在铜镍硫化矿中, 矿藏地和冶炼地集中在南非、俄罗斯、美国和加拿大, 根据资料 2012 年世界铂族金属总储量约为 66000 t^[5-11]。目前, 进行商业采掘的铂族金

属矿主要有南非的布什维尔杂岩中麦伦斯基矿(Merensky Reef)和 UG2 铬铁矿层、俄罗斯的诺里尔斯克矿(Norilsk)、美国的斯蒂尔沃特矿(Stillwater)、加拿大的萨德伯里矿(Sudbury)和津巴布韦的大岩墙矿(Great Dyke)^[1]。主要铂族金属矿中, 钌的含量比铂低很多, 南非的 Platreef 矿中, 铂:钌为 10:1; 南非的 Merensky Reef 矿和 UG2 铬铁矿中, 铂:钌为 7:1; 美国的 Stillwater 矿中, 铂:钌为 4.7:1。南非的布什维尔杂岩体矿中铂族金属品位为 3.1~17.1 g/t, 俄罗斯的诺里尔斯克矿中铂族金属平均品位为 8.91 g/t, 美国的斯蒂尔沃特杂岩矿体中铂族金属平均品位为 25 g/t^[1-2, 11]。

2012 年, 我国查明铂族金属矿产地 42 处, 查明铂族金属总储量为 334.6 t, 约占世界铂族金属总储量的 0.5%^[9-10]。我国铂族金属矿床类型多样, 多为共生或伴生矿, 铂族金属平均品位只有 0.796 g/t, 远远低于国外几个大型铂族金属矿^[11]。全部铂族金属储量中, 铂:钌:铑:铱:钌的含量比例为 38.5:19.3:1.1:2.2:2.1:1.5, 铂族金属资源极度贫乏^[2]。我国铂族金属矿主要分布在甘肃、云南、四川、黑龙江、河北、新疆等地, 这 6 个省矿藏储量又集中于甘肃金川、云南金宝山、四川杨柳坪 3 个大型矿床^[9, 11]。金川镍矿是世界著名的多金属共生特大型硫化铜镍矿之一, 以铜镍为主, 铂族金属为副产品, 于 1958 年经群众报矿发现, 铂族金属储量为 197 t, 以铂矿规模计算相当 40 个大型铂矿, 铂族金属平均品位为 0.4 g/t, 铂:钌:铑:铱:钌的含量比例为 61:31:1:2.2:2.5:2.1^[2, 11-15]。云南弥渡县金宝山铂钌矿属多金属矿床, 已探明可供开采的铂钌储量为 45 t, 铂、钌平均品位为 1.48 g/t, 铂:钌:铑:铱:钌的含量比例为 33:57:2:3:1:1, 根据 2014 年 2 月 25 日中华人民共和国国土资源部网站发布的《弥渡县人民政府关于金宝山铂钌矿 1000 t/d 采选工程建设项目用地土地征收及转用方案通告》, 云南弥渡县金宝山铂钌矿仍处在建设期^[2-3]。四川杨柳坪铂钌矿铂族金属平均品位为 0.3~0.5 g/t, 于 2009 年建成日选矿能力为 350 t 生产线, 2012 年生产精矿含铂族金属几十公斤, 2013 年初由于资产重组停产^[5-7]。

钌与其它铂族金属一样伴生在铜镍硫化矿中, 铑、铱、钌作为铂、钌生产过程中的副产品, 产量受限于铂、钌的生产, 生产规模明显小于铂、钌^[1]。世界上大多数矿产机构都没有披露钌的产量数据, 但大部分矿产钌来自南非。根据市场数据分析, 2006 年南非矿产钌的数量约 25 t, 超过了铑的产量^[16]。

从矿产中提取钌的铂族金属精炼厂主要有: 英美资源集团(Anglo American)、英帕拉铂业公司(Impala)和隆明公司(Lonmin)、俄罗斯的 B H 古利朵夫克拉斯诺亚尔斯克市有色金属加工厂(JSC Krastsvetmet)和加拿大的国际镍业公司(INCO)^[1]。金川镍矿从 1959 年开始建设, 1965 年成功产出铂、钌 8476.3 g, 金川集团贵金属冶炼厂 2013 年铂钌产量为 2.5 t^[11-15], 其它铂族金属的产量很小, 钌每年不足 100 kg^[17], 统计时忽略不计。我国铂族金属资源品位低, 资源综合利用难度大, 除金川外, 大部分矿山目前未得到充分开发和利用^[5-7]。

2 钌的二次资源

钌的工业应用主要是电子工业、化学工业、电化学行业和其它高科技领域, 凡是制造或使用钌产品的部门都会产生钌的二次资源。世界著名贵金属公司德国的贺利氏与巴斯夫、英国的庄信万丰、比利时的优美科、日本的田中贵金属株式会社与古屋金属公司、中国的贵研铂业股份有限公司与台湾光洋应用材料科技股份有限公司、俄罗斯的 B H 古利朵夫克拉斯诺亚尔斯克市有色金属加工厂主要承载世界上钌基产品的研发与制造, 也承载着钌的精炼提纯与二次资源回收利用。

目前, 钌主要用于生产计算机硬盘, 硬盘制造和上游溅射靶材的生产商产生的钌废料主要为钌边角废料、废靶、残靶和防护罩, 废料集中度高、易收集、钌含量高、数量巨大, 是钌的二次资源主要来源^[18], 随着处理此类废料的工艺改进, 钌精炼生产线的建立及产能提升, 大大缩短了钌精炼周期, 导致该行业减少了钌的日常库存, 削减了对矿产钌的需求, 影响全球钌的供需关系, 大大降低了钌的价格^[19]。

氯碱工业、化学工业、电子工业的钌厚膜领域和其它高科技领域能回收部分钌, 化学工业失效钌均相催化剂回收困难, 未见文献报道。

3 钌的用途

钌能增加硬盘的记录容量, 具有优良的催化活性、良好的导电性和抗高温耐腐蚀等特性, 被广泛应用于电子工业、化学工业、电化学行业和其它高科技领域。2009-2013 年世界各行业钌的总需求量见表 1^[20]。

表 1 2009~2013 年世界各行业钌的总需求量 /t

Tab.1 Total demands of ruthenium for world in 2009~2013

行业	2009	2010	2011	2012	2013
电子工业	10.5	21.1	16.7	11.2	16.5
化学工业	2.8	3.1	8.5	3.1	3.2
电化学行业	3.0	3.9	4.0	4.0	3.9
其它	1.7	1.3	1.8	2.2	2.1
总需求量	17.9	29.4	31.0	20.6	25.8

3.1 电子工业

3.1.1 垂直记录技术

全球电子工业对钌需求量最大, 2013 年电子工业对钌的需求量为 16.5 t, 约占总需求量的 64%^[20]。钌能增加计算机硬盘记录容量, 是硬盘记录层不可或缺的底层材料。纵向记录技术(LMR)是借着增加水平方向的磁性信号密度来增加记录容量, 存储容量被限制在 100~200 Gbit/sq 范围内, 当密度过高时, 会导致保存资料的稳定性达到极限。因此厂商发展磁性信号向垂直方向排列的垂直记录技术(PMR)来提升硬盘的记录密度, 使硬盘存储容量显著增加到 1000 Gbit/sq。2005 年垂直记录技术开始商业化, 至 2008 年底几乎所有硬盘都采用垂直记录技术生产^[21]。目前, 钌主要用于生产垂直记录硬盘, 垂直记录硬盘是钌使用量最大的行业。随着全球个人电脑的需求量持续增加, 垂直记录技术对钌的需求量也将持续增加。

3.1.2 厚膜技术

厚膜电阻浆料是由导电相、玻璃相、有机载体和其它氧化物组成。以二氧化钌或钌酸盐为导电材料的钌系厚膜电阻浆料以其电气性能优良、工艺重复性好、稳定性好、阻值范围宽和可在大气中烧成等优点, 成为应用最广的厚膜电阻浆料, 广泛应用于集成电路中^[22]。

3.2 化学工业

钌的催化性能优异, 相对其它贵金属价格便宜, 在化学工业的氨合成、精细化工有机合成和医药产业中已经有了许多工业应用成功范例, 在一些医药中间体、天然产物和旋光性物质合成中起着不可替代的作用。

3.2.1 精细化工

环己烯及其下游产品涉及建筑、装饰、汽车、高铁等国计民生诸多领域, 在国民经济发展 GDP 中占有相当比重。以煤化工企业和石化企业丰富的副产品苯为原料, 在钌基催化剂的作用下通过苯选

择加氢制备环己烯是一个世界性技术难题, 1989 年日本旭化成公司首次实现苯选择加氢制备环己烯工业化, 1995 年河南省神马集团从日本旭化成公司引进该技术, 建成国内第一条生产线。在引进的基础上, 神马集团与郑州大学经过 10 余年协同创新, 合作开发新型反应装置、钌催化剂和催化工艺, 实现了苯选择加氢制备环己烯整体技术工业化, 使我国成为世界上第二个实现苯选择加氢催化技术工业化的国家^[23-25]。

在硫化镉水性悬浮载体中添加氧化钌能促进硫化氢的分解, 被用于在炼油过程中和其它工业除去硫化氢。

BINAP-Ru 型催化剂已经工业应用于手性合成生物消炎药萘普生、异喹啉碱类劳丹素^[4]。

3.2.2 合成氨

20 世纪 70 年代, BP 公司开发石墨化活性碳, 并将其作为钌基催化剂载体成功实现氨合成反应的工业化, 催化反应活性与传统熔铁催化剂相比提高了 10~20 倍^[26]。经历 2011 年全球氨水工厂对钌催化剂需求达到较高水平后, 2012 年的采购量下降到正常水平 3.1 t^[27]。由于氨是低值的大宗化学品, 要求催化剂活性高且价格低廉, 估计在今后相当长的时间, 钌催化剂不能大规模在我国推广^[26]。

3.3 电化学行业

钛阳极是电化学行业的核心部件, 被广泛应用于化工、环保、水电解、电冶金、电镀、金属箔生产、有机电合成、电渗析和阴极保护等领域。RuO₂ 和 IrO₂ 具有优良的导电性、电催化活性、机械稳定性和化学稳定性, 是析氧、析氯钛阳极首选涂层材料, 目前电化学行业中普遍使用含 RuO₂ 或 IrO₂ 为活性组分不溶性钛阳极^[28-30]。

随着技术的革新, 环境更友好的钌铱薄膜电池技术基本取代了旧的汞隔膜技术, 钛基钌铱氧化物电极是氯碱工业不可取代的电极材料, 氯碱工业的发展将会极大的增加钌的需求量^[31]。

3.4 其它应用

3.4.1 燃料电池

铂/钌合金催化剂用在碳氢化合物或甲醇为燃料的燃料电池里。燃料电池由两个中间充满电解液的电极组成, 一个电极通过氧气, 另外一个电极通过氢气, 化学反应后产生电能、水和热量。在催化剂的作用下, 氢原子分裂成一个质子和一个电子。质子穿过电解液, 电子产生一个分离电流, 在电子返回到阴极前可以使用, 电子和水分子中的氢和氧

重新结合。在燃料重整器的作用下, 燃料电池系统可以使用任何碳氢化合物作燃料, 如天然气、甲醇和汽油等^[1]。

3.4.2 钌合金

含钌 0.1% 的钛合金可以极大改善钛金属的抗腐蚀性, 广泛用于氯饱和的盐水、潮湿的卤素、酸性氯化物溶液、热还原性的稀有机酸和无机酸环境中^[32]。

含钌镍基单晶高温合金, 通过钌的加强作用, 可以提高涡轮叶片运行温度至 1300℃ 以上, 使燃烧更加有效, 为航空公司节省成百上千万的费用^[1]。

3.4.3 光催化剂

能源是人类社会生存和发展的基础, 随着社会的不断发展和进步, 全球能源消耗逐年增加。传统化石能源(煤、石油、天然气)的迅速枯竭和环境污染的日益严重, 使人类必须寻求维持可持续发展所依赖的清洁能源。太阳能、风能等可再生能源转化和利用是实现能源结构调整、节能减排、保障社会经济、环境健康发展的重要条件, 已成为乃至世界共同关注的焦点。

人工模拟光合作用, 利用太阳能光解水制氢, 是实现将太能转化成清洁的化学能, 解决当今社会能源危机和环境污染的一个理想方法。水氧化反应是人工光合作用体系中电子和质子的来源, 是制约太阳能转化的关键。开发高效、稳定的水氧化催化剂对于太阳能转换至关重要。在众多水氧化催化剂中, 钌催化剂因其效果出众, 受到广泛关注^[33-34]。

3.4.4 有机废水治理

湿式催化氧化技术(CWO)是 20 世纪 80 年代国际上发展起来的一种治理高浓度有机工业废水的先进技术, 其特点是净化效率高、占地少和基本无二次污染。湿式催化氧化技术是指在一定压力和温度下, 将废水与空气通入含催化剂反应塔, 使废水中的有机物和氨分别氧化成 CO₂、H₂O 和 N₂ 等无害物质, 达到净化废水的目的。李强等^[34]用 Ru/TiO₂ 催化剂对高浓度难降解医药废水处理进行了工业化应用研究。

4 结语

钌的研究起步较晚, 而且丰度低、储量小, 与铂、钯相比, 钌的应用不广泛, 目前大部分钌都用于生产垂直记录硬盘, 随着研究的逐渐深入, 钌的特殊性质将得到更充分的开发, 而且钌的价格相对

低廉, 其工业应用的范围也会越来越广。加强对钌资源与应用情况的研究, 对于推动钌的工业应用、构建“资源-产品-再生资源”的循环经济链条具有积极作用。

参考文献:

- [1] Grehl M, Meyer H. Ruthenium application and refining[C]// IPMI 26th International Precious Metals Conference. Miami: USA, 2002.
- [2] 陈景. 陈景文集[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.
- [3] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013.
- [4] 吴松, 熊晓东, 王胜国. 钌催化剂在有机合成中的应用[J]. 稀有金属, 2007, 31(2): 237-244.
Wu Song, Xiong Xiaodong, Wang Guosheng. Applications of ruthenium catalyst in organic synthesis[J]. Rare Metals, 2007, 31(2): 237-244.
- [5] 姬长征. 奔跑吧 铂族![J]. 中国金属通报 2015(1): 13-15.
- [6] 姬长征. “铂”浪起伏 谁主沉浮[J]. 中国金属通报, 2015(1): 8-12.
- [7] 姬长征. 铂族金属遭遇供应危机—铂族金属市场分析及近期展望[C]//2013 年(第七届)中国贵金属年会论文集. 广州: 白云国际会议中心, 2013: 94-102.
- [8] 王其博. 铂族金属交易与观察[C]//2013 年(第七届)中国贵金属年会论文集. 广州: 白云国际会议中心, 2013: 79-85.
- [9] 贺小塘. 从石油化工废催化剂中回收铂族金属的研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(s1): 35-41.
He Xiaotang. Research Progress of PGMs recovery from waste petrochemical catalyst[J]. Precious Metal, 2013, 34(s1): 35-41.
- [10] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 82-89.
He Xiaotang, Guo Junmei, Wang Huan, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. Precious Metal, 2013, 34(2): 82-89.
- [11] 刘同有. 中国镍钴铂族金属资源和开发战略(上)[J]. 国土资源科技管理, 2003, 20(1): 21-25.
- [12] 孙竹贤. 诺里尔斯克镍业公司的发展战略[J]. 世界有色金属, 2009(4): 76-78.
- [13] 王文海. 祖国的镍基地—金川有色金属公司[J]. 有色矿山, 1982(1): 1-4.

- [14] 何焕华, 吴远定. 坚持科技联合攻关, 促进矿产资源综合利用[J]. 矿产综合利用, 1990(1): 19-26.
- [15] 王贵平, 张令平, 杨理, 等. 贵金属精炼工[R]. 金昌: 金川公司第二冶炼厂, 2000.
- [16] Jollie D. Platinum 2007[M]. Hertfordshire: Johnson Matthey Public Limited Company, 2007.
- [17] 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]. 贵金属, 2009, 30(4): 37-39.
Han Shouli, He Xiaotang, Wu Xilong, et al. Preparation of ruthenium trichloride from wastes containing ruthenium[J]. Precious Metal, 2009, 30(4): 37-39.
- [18] 韩守礼, 贺小塘, 吴喜龙, 等. 用钌废料制备三氯化钌及靶材用钌粉的工艺[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 68-71.
Han Shouli, He Xiaotang, Wu Xilong, et al. Preparation of ruthenium trichloride or ruthenium powder for target from ruthenium scrap[J]. Precious Metal, 2011, 32(1): 68-71.
- [19] Jollie D. Platinum 2008 Interim Review[M]. Hertfordshire: Johnson Matthey Public Limited Company, 2008.
- [20] Cowley A. Platinum 2013 Interim Review[M]. Hertfordshire: Johnson Matthey Public Limited Company, 2013.
- [21] Jollie D. Platinum 2009[M]. Hertfordshire: Johnson Matthey Public Limited Company, 2009.
- [22] 罗慧, 李世鸿, 刘继松, 等. 钌系厚膜电阻重烧变化特性的研究[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 33-36.
Luo Hui, Li Shihong, Liu Jisong, et al. Research on the change of resistance of refired Ru-based thick-film resistors[J]. Precious Metal, 2013, 34(1): 33-36.
- [23] 刘仲毅, 高磊, 刘寿长. 苯选择加氢制环己烯催化剂和催化工艺进展[J]. 河南科技, 2012, 34(1): 69-70.
- [24] 刘寿长. 苯部分加氢制环己烯催化技术研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(24): 4-6.
Liu Shouchang. Process in catalytic technology for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2004, 12(24): 4-6.
- [25] 刘有鹏, 孙国方, 高鹏, 等. 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): 266-270.
Liu Youpeng, Sun Guofang, Gao Peng, et al. Progress in Ru-based catalysts for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. Industrial Catalysis, 2015, 23(4): 266-270.
- [26] 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): 338-341.
Guo Shujing, Gao Junwen. Development in ruthenium based catalysts for ammonia synthesis[J]. Industrial Catalysis, 2015, 23(5): 338-341.
- [27] Butler J. Platinum 2012 Interim Review[M]. Hertfordshire: Johnson Matthey Public Limited Company, 2012.
- [28] 张招贤. 钛阳极 40 年[J]. 氯碱工业, 2007, 43(1): 15-20.
Zhang Zhaoxian. Forty-year development of titanium-anode[J]. Chlor-Alkali Industry, 2007, 43(1): 15-20.
- [29] 黄美玲, 邵艳群, 李贝贝, 等. 制备方法对钌铱氧化物涂层析氯性能的影响[J]. 热处理, 2012, 27(2): 31-34.
Huang Meiling, Shao Yanqun, Li Beibei, et al. Effect of preparing procedures on chlorine evolution behavior of RuO₂-IrO₂/Ti coatings[J]. Heat Treatment, 2012, 27(2): 31-34.
- [30] 胡吉明, 张鉴清, 曹楚南. 一种钛阳极的制备方法: 中国, CN201210172519.9[P]. 2012-05-30.
- [31] Butler J. Platinum 2010 Interim Review[M]. Hertfordshire: Johnson Matthey Public Limited Company, 2010.
- [32] 黄金昌. 含钌钛合金及其性能和应用[J]. 钛工业进展, 1996, (5): 30-32.
- [33] 姜毅. 新型金属钌配合物催化水氧化反应的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [34] 周旭. 基于立方烷钌和钌配合物的光催化水氧化及有机物氧化反应的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [35] 李强, 梁永锋. CWO 法处理高浓度难降解医药化工废水的工业化应用研究[J]. 浙江化工, 2012, 43(3): 33-36.
Li Qiang, Liang Yongfeng. The industrial application of CWO method in high concentration & difficult degradable pharmaceutical chemical wastewater treatment[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2012, 43(3): 33-36.