

含钌废催化剂回收钌的技术综述

肖玉旋^{1,2}, 史建公^{2*}, 苏海霞², 张毅², 苑志伟², 魏珍¹

(1. 中国石化催化剂有限公司工程技术研究院, 北京 101111; 2. 河北北方学院理学院, 河北 张家口 075000)

摘要: 从废钌催化剂中回收钌对于钌资源缺乏的我国具有特殊意义。基于文献和国内相关专利的分析, 对氧化蒸馏法、熔融还原沉淀法、离子交换法、吸附法、捕集法、萃取法以及其他回收钌的方法进行了综述分析。不同方法各有其优缺点, 其中成熟和应用最广的是氧化蒸馏法, 选择性吸附法和萃取法具有选择性高、回收率高、污染小, 是有发展前景的技术。

关键词: 有色金属冶金; 废催化剂; 钌; 回收技术; 综述

中图分类号: TF838 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)01-0081-05

A review on ruthenium recovery from ruthenium-containing waste catalysts

XIAO Yuxuan^{1,2}, SHI Jianguo^{2*}, SU Haixia², ZHANG Yi², YUAN Zhiwei², WEI Zhen¹

(1. Institute of Engineering & Technology of SCC, Beijing 101111, China;

2. School of Science, Hebei North University, Zhangjiakou 075000, Hebei, China)

Abstract: It is of special significance to recover ruthenium from spent ruthenium catalysts in China. The sources of ruthenium-containing waste generally include waste catalyst, nuclear waste, alloy materials, and so on. Based on the literature and relevant domestic patents, several important methods to recover ruthenium from the waste catalysts are described, and the advantages and disadvantages of each method are also analyzed. These methods are oxidation distillation, melting reduction precipitation, ion exchange, adsorption, capture, extraction. Among them, oxidation distillation is the most mature and widely used. Selective adoption method and extraction method are promising, because they have the advantages of high selectivity, high recovery rate and low pollution.

Key words: nonferrous metallurgy; waste catalyst; ruthenium; recovery technology; review

钌在地壳中的含量仅为 1.0×10^{-9} [1], 作为铂族金属元素重要的一员, 其特有的化学性质使其在催化剂领域具有重要的用途。我国钌资源异常匮乏, 无论是从资源循环利用的角度、还是从降低成本的角度出发, 都需要对使用过的稀缺的钌资源进行回收利用[2]。含钌废料的来源一般有废催化剂、核废料、合金材料等[3]。钌催化剂可分为均相型和负载型。钌催化剂主要包括氢化、异构化、氧化、重整、合成氨反应等的催化剂, 钌可以作为主催化剂组分, 但一般作为助催化剂使用, 有利于形成具有较高催化活性的催化剂[4]。含钌废催化剂主要来源于合成氨反应废催化剂、羰基合成废催化剂、加氢反应废

催化剂等。从含钌废催化剂中回收钌的主要工艺有氧化蒸馏法、熔融还原沉淀法、活泼金属置换法以及其他方法。

本文对近年来从含钌二次资源尤其是含钌废催化剂中回收钌的方法进行评述, 重点关注了国内相关回收技术专利, 以期对含钌废催化剂的回收提供有益参考。

1 氧化蒸馏法

1.1 酸性氧化蒸馏

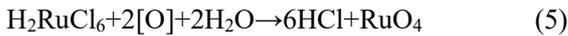
将含钌废料与硫酸溶液混合、加热, 加入氯酸

收稿日期: 2022-03-03

第一作者: 肖玉旋, 女, 本科学生; 研究方向: 贵金属回收; E-mail: 2569006696@qq.com

*通讯作者: 史建公, 男, 博士, 正高级工程师; 研究方向: 工业催化剂制备; E-mail: shijiangong@126.com

盐等氧化剂, 钌直接被氧化生成气态四氧化钌(RuO_4), 用盐酸溶液吸收四氧化钌生成氯钌酸(H_2RuCl_6)。反应过程涉及的化学反应如式(1)~(5):



$[\text{O}]$ 、 $[\text{Cl}]$ 均有较强氧化性, 可将钌氧化成 RuO_4 。

取失活的 Pd-Ru/ Al_2O_3 催化剂在 600°C 下焙烧, 将焙烧渣加入盐酸或者硫酸, 搅拌至固体全部溶解, 向得到的溶液中加入过量金属铝。铝在与过量酸反应的同时置换出溶液中的钌、钌。反应完毕, 过滤后, 烘干含有钌、钌的固体, 加入有效氯含量大于 10% 的次氯酸钠溶液中, 加浓硫酸, 钌、钌逐渐溶解。生成可溶性金属盐后, 加入次氯酸钠溶液, 至不再生成黄烟状 RuO_4 , 用盐酸吸收 RuO_4 , 吸收液浓缩烘干后得到 $\beta\text{-RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[1]。该法优点是工艺简单, 钌回收率较高。缺点是使用强酸介质及强氧化剂, 且产生高浓度强酸和高盐废水, 废水处理成本较高。

1.2 碱性氧化蒸馏

碱性介质氧化蒸馏包括 $\text{Cl}_2\text{-NaOH}$ 蒸馏和高温熔融-氧化蒸馏。

将含钌废料与一定浓度的碱溶液混合、加热、鼓入氯气, 钌被直接氧化生成气态 RuO_4 , 以盐酸溶液吸收 RuO_4 , 生成 H_2RuCl_6 , 该法即为 $\text{Cl}_2\text{-NaOH}$ 蒸馏法, 反应如式(6):



该法优点是比较经济, 操作也比较简单; 缺点一是由于贱金属及其他铂族金属或离子在碱液中生成沉淀、易包裹在蒸馏物料表面, 从而降低钌的蒸馏效率; 二是使用氯气也会给工艺带来更多安全隐患, 提高了安全成本。

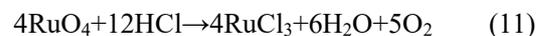
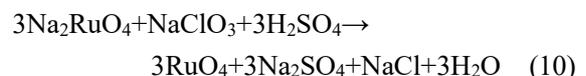
在高温熔融-氧化蒸馏工艺中, 关键是碱熔和氧化, 影响因素是熔剂和氧化剂的种类, 熔融的方式和温度、熔剂配比。在高温熔融时, 采用的碱性熔剂, 按照质量百分比计, 不同组分及组成为^[5]: 碱性熔盐 52%~65%、过氧化物 17%~25%、 Na_2SiF_6 7%~15%或 KBF_4 7%~15%、 KAlF_4 7%~15%; Na_2SiF_6 和 KAlF_4 的质量比为 1:1 或 KBF_4 和 KAlF_4 的质量比为 1:1。采用混合盐熔融, 可降低钌废料的熔融温度, 提高钌废料在碱熔融体系中的流动性, 降低能耗, 提高钌的回收效率, 节约从钌废料回收钌的成本^[6]。这一方法的优点是操作简单, 不直接产生废液; 缺

点是反应温度高, 物料混合均匀性较差, 不利于提高钌的回收率; 同时高温下, 过氧化物分解存在爆炸的风险。

1.2.1 Ru/C 废催化剂

对于以活性炭为载体的废钌催化剂, 一般是先通过酸洗将其中的碱金属和碱土金属除掉, 避免形成不溶性的碱土金属钌酸盐^[7]。而后通过高温焙烧脱碳, 再将焙烧物与 KOH 和 KNO_3 ^[8]或 KOH 和 NaNO_3 ^[9-10]混合、高温碱熔, 冷却得碱熔物。

碱熔物在 $50\sim 95^\circ\text{C}$ 的热水中溶解得到 K_2RuO_4 或 Na_2RuO_4 溶液^[9, 11]。或在碱熔物中加入次氯酸钠与浓硫酸, $50\sim 90^\circ\text{C}$ 下蒸馏 2~4 h, 生成 RuO_4 气体, 并用盐酸溶液吸收, 再经常压或减压蒸馏, 得到相应的钌盐^[9]。或碱熔物中加入乙醇, 而后在碱性溶液中还原得到 $\text{Ru}(\text{OH})_4$ 沉淀, 烘干此沉淀, 再用酸溶解或用 H_2 还原该沉淀得到不同的钌产品^[11]。或将收集的碱熔物水浸液加入反应釜中, 缓慢升温至 60°C 后加入 NaClO_3 氧化、蒸馏, 产生的 RuO_4 气体用 20% 盐酸吸收, 将吸收液于旋转蒸发仪中 100°C 减压浓缩至浓稠后取出放入防酸真空烘箱于 70°C 、24 h 烘干得较纯的 RuCl_3 固体^[8-9, 12]。或是将焙烧剩余固体溶解在多羟基醇或多羟基酸的水溶液中, 再加入硝酸溶液中, 过滤得到滤液主要成份为钌、碱金属离子、碱土金属离子的水溶液, 滤液中钌以钌酸钾(K_2RuO_4)形式存在易分解为不溶物二氧化钌(RuO_2); 滤渣主要为钌的碱土金属盐, 经过还原得钌金属^[10]。上述过程主要反应见式(7)~(11):



1.2.2 Ru/ Al_2O_3 废催化剂

该物料的碱熔-氧化蒸馏基本步骤包括^[13]: 1) 碱熔。将废钌催化剂与 KOH 和 KNO_3 混合研磨后, 置于马弗炉中, 在 650°C 使混合物发生熔融反应, 得到水溶性的 K_2RuO_4 及可溶性铝酸盐。2) 氧化蒸馏。在酸性介质中, 以 $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{KMnO}_4 + \text{NaBiO}_3$ 将 K_2RuO_4 氧化为 RuO_4 ; 在 80°C 下减压蒸馏, 用浓 HCl 吸收 RuO_4 气体, 并还原为 RuCl_3 的盐酸溶液。3) 减压蒸馏。在 110°C 下减压蒸馏盐酸吸收液至快干时, 放入烘箱中烘干, 得 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

1.2.3 Co-Ru/Al₂O₃

将废催化剂做除烃、还原处理, 再通过碱熔、去离子水浸取, 可得钌酸盐, 再经乙醇还原、浓盐酸溶解、减压蒸馏等步骤, 得到纯度较高的 β -RuCl₃·xH₂O^[14]。

1.2.4 苯加氢制环己烯钌废催化剂

对废钌催化剂进行碱熔处理, 然后水热溶解, 而后加入氧化剂蒸馏, 生成的 RuO₄ 用酸性溶液吸收, 吸收液经浓缩、干燥得三氯化钌(RuCl₃)产品。蒸馏反应液回用于碱熔物热处理步骤, 无废水排放。采用稀碱液回收蒸馏反应中产生的过量的氯, 并将生成的次氯酸盐回用于蒸馏反应, 提高了原料利用率^[15]。

或是将负载型钌催化剂置于密闭容器中, 直接加热至 300~500℃, 通入氮气焙烧 1~2 h; 停止通入氮气后, 继续升温至 800~1000℃, 焙烧 2~10 h, 降温冷却后得到黑色固体; 将黑色固体研磨至粉末状, 置于密闭容器中, 升温至 100~300℃; 后续采用 O₂/O₃ 氧化-蒸馏法得到 RuCl₃ 水溶液^[16]。

1.3 O₂/O₃ 氧化-蒸馏

O₂/O₃ 氧化法简化了钌回收过程, 可降低钌回收成本; 不足是要求反应器密封性好, 钌的氧化率难以保证。用氧化性的气体直接将钌氧化成 RuO₄, 用盐酸吸收得到 RuCl₃ 溶液, 溶液再经过蒸发浓缩、烘干得到 RuCl₃ 固体^[3]。其工艺流程为预处理-氧化吸收-浓缩烘干-水合三氯化钌(RuCl₃·nH₂O)产品^[17]。

1.3.1 典型实施方式

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; 通入惰性气体保护, 然后换为 H₂, 升温至 800℃, 焙烧 4 h; 冷却得到的黑色固体研磨, 置于流化床反应器中, 升温至 200℃; 通入氧化性气体(O₂/O₃)对该固体粉末进行氧化, RuO₂ 被还原为单质钌后直接转化为 RuO₄ 气体。将产生的 RuO₄ 气体通入装有浓盐酸的多级吸收装置中, RuO₄ 被还原为红棕色 RuCl₃ 水溶液, 然后在旋转蒸发器中浓缩, 浓缩液经过烘干得到 RuCl₃·nH₂O^[1]。

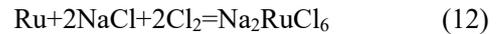
1.3.2 氧化铝载体催化剂

先将氧化铝负载废钌催化剂经干燥、煅烧后冷却, 研磨得含 RuO₂ 的黑色粉末; 然后将黑色粉末置于流化床反应器中, 通氢气还原得金属钌; 再向流化床反应器中通入 O₂/O₃ 混合气体对废催化剂氧化, 得到 RuO₄ 气体; 将 RuO₄ 气体导入足量的盐酸溶液充分溶解, 得到 H₃RuCl₆ 溶液; 向 H₃RuCl₆ 溶液中加入过量氧化剂, 使 H₃RuCl₆ 被充分氧化生成

H₂RuCl₆, 加入过量 NH₄Cl 反应后过滤并洗涤滤饼, 得到六氯化钌(IV)酸铵[(NH₄)₂RuCl₆]固体, 用氢气还原得钌粉^[18]。

1.4 中温氯化-蒸馏

常用的盐类介质为 NaCl 或 KCl, 将需要处理的含钌废料按一定比例与 NaCl 或 KCl 在石英舟中混合均匀, 在管式炉中升温到 600~700℃通入氯气, 保持恒温至氯化反应完成后, 便得到可溶性钌盐。一般情况下, 要经过反复氯化, 才能使钌氯化完全。氯化反应完成后, 再将可溶性钌盐溶于水, 氧化蒸馏, 用盐酸溶液吸收^[2]。氯化反应见式(12):



在粉状废钌催化剂中加入 NaCl 和碳粉, NaCl 的量为钌的可溶性氯化反应所需量的 1~7 倍, 碳粉为需要量的 0.5~12 倍, 在氯气中以 700~850℃加热, 得到可溶性钌盐; 将其溶于水, 以 NaBrO₃ 为氧化剂氧化蒸馏, 在盐酸溶液中提纯回收钌^[19]。从雷尼镍催化剂中回收镍粉后, 剩余的含贵金属富集料采用氯化、精制工艺可得到海绵铂、海绵钌^[20]。

2 其他方法

2.1 焙烧-还原-氧化法

取废料加入盐酸浸出, 过滤除去硅藻土中的不溶物, 得含三价钌的水溶液; 加入水合肼或盐酸肼还原得到含一价钌离子的水溶液, 向含钌离子的水溶液中加入氨水, 调节 pH 至 8~10, 使钌离子与氨反应生成溶于水的络合物, 过滤除杂后, 得到络合物的水溶液; 向络合物水溶液中加入硫化钠反应、过滤、干燥, 得到硫化钌(RuS₂)进一步提纯^[18]。

用含钌废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钌 [Ru(NO)(NO₃)₃]。其步骤为: 将废钌催化剂干燥后煅烧, 获得含钌黑色固体, 将含钌黑色固体研磨成粉并通入氢气还原, 再利用 O₂/O₃ 混合气氧化, 产生 RuO₄ 的气体通入硝酸溶液后加入固体亚硝酸钠, 制得含 Ru(NO)(NO₃)₃ 溶液, 用乙醚萃取, 蒸发乙醚后得 Ru(NO)(NO₃)₃ 固体^[21]。

还可以通过将负载钌化合物的固体与还原性气体接触, 例如氢气^[22]、氯化氢和惰性气体气流^[23], 将钌化合物还原, 还原后冷却至 250℃以下, 得到的固体与氧化性溶液混合, 钌溶解在该溶液中^[24]。

2.2 吸附法

酸性条件下使用阳离子交换树脂处理, 钌的回收率 90%~98%。碱性条件使用阴离子交换树脂, 可

使钌的吸附率达到 95%以上^[25]。该方法使用的功能化的离子交换树脂是大网络状的,用伯胺、仲胺、硫醇、二硫代甲酸酯、硫脲以及一个二硫代氨基甲酸酯的基团中的至少一种官能团进行改性^[26]。

吸附分离是将溶液中某些组分选择性地吸附到吸附剂的孔中或表面上,达到分离富集的目的^[23]。在含钌或钌化合物的水溶液中添加特定的无机吸附剂,在酸性条件下使全部或部分无机吸附剂溶解后,加碱调节至 $\text{pH} > 7$,使无机吸附剂析出,并且使钌化合物吸附于无机吸附剂,可从包含水溶性的盐、低级醇或有机酸等的水溶液中有效回收钌或钌化合物^[27]。或者借助于包含卤化氢和一氧化碳(优选氯化氢和一氧化碳)的气流从固体中转移金属钌或钌化合物以形成挥发性钌化合物,并将挥发性钌化合物吸收于适合的溶液或吸附在适合的载体材料上,达到分离钌化合物的目的^[28]。采用选择性吸附剂,实现对特定金属的选择性吸附,具有选择性高、分离效果好等优点,值得深入研究。

2.3 萃取法

盐酸体系中,当酸度为 3~4 mol/L 时,钌以 RuCl_6^{2-} 状态稳定存在^[29-30]。当酸度 > 3 mol/L 时,用一定量的 TNA 定量萃取 RuCl_6^{2-} ,得到的萃合物为 $[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{RuCl}_3]^{31}$ 。在酸度为 4 mol/L 时,稀释剂可以选用煤油、四氯化碳、苯、二甲苯等非极性溶剂和极性溶剂三氯甲烷,TOA 对 Ru(IV)的萃取率随溶剂介电常数的增加而下降。(TNA+N₁₉₂₃)协萃体系对 RuCl_6^{2-} 不具有协萃效应^[31]。(TNA+DNA)对 RuCl_6^{2-} 协萃体系最大协萃时萃合物组成可能为 $[(\text{R}_3\text{NH})(\text{R}_2\text{NH}_2)_3\text{Ru}_2\text{Cl}_{12}]$,协萃系数 $S=1.4$ ^[30]。当浓度为 0.01 mol/L 时,最大协萃时的萃合物组成可能为 $[(\text{R}_3\text{NH})(\text{R}_2\text{NH}_2)\text{RuCl}_6]$,协萃系数 $S=1.26$ ^[29]。将钌转化为特定的形态,采用合适的萃取剂进行萃取分离,具有分离选择性高,分离条件温和,污染小等优点,是有潜力的钌的回收方法。

2.4 高温熔炼法

其工艺流程为^[32-33]:原料研磨-还原-辅料研磨-原料与辅料混合-高温熔炼-分离-检测。辅料包括捕集剂和造渣剂,捕集剂主要成分是海绵银,其含量大于 99%;造渣剂为工业石灰、山砂、氧化镁、废玻璃。

氯化氢氧化制氯气的废催化剂 $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (含钌量 1.5%~2.5%)中钌的回收:先将废催化剂磨细至 60~100 目,然后将粉末放入还原炉,用氮气排尽还原炉中的空气后,通氢气,缓慢升温至

500~600°C,保温 60~120 min,冷却至室温。捕集剂研磨至 20~100 目;造渣剂中工业石灰和山砂研磨至 20~100 目;氧化镁和废玻璃研磨至 20~60 目。原料与辅料充分混合,将混合均匀的物料放入石墨坩埚内,转移至高温电炉中熔融^[33],缓慢升温至 1350~1500°C,保温 90~120 min;将熔融物倒入铸铁模中,金属相与渣相在铁模中分层,冷却至室温后,将渣相与金属相分离。

2.5 其他

将炭负载的废钌催化剂,在 400~800°C 焙烧 4~20 h,将焙烧后固体溶解在过量的酸中,过滤得到主要成分为 RuO_2 的固体^[34]。浓缩含钌废液,在浓缩液中加入亚硝酸盐,制备第一反应液,在第一反应液中加入高氯酸二级氧化,制备得 RuO_4 ^[35]。

此外,还有共沉淀法、浮选分离法、离子印迹法、蒸发法、色谱法及电化学法等^[3, 25]。

3 结语

1) 熔融-氧化蒸馏法是最常见的含钌废催化剂的回收处理方法,有酸性和碱性氧化两种方式,优点是工艺较为简单,缺点是产生的次生污染较大。

2) 其他氧化蒸馏法包括 O_2/O_3 氧化-蒸馏及中温氯氧化-蒸馏等方式,是对熔融-氧化蒸馏法的改进,优点是氧化温度降低,次生污染明显降低。

3) 其他处理方法如焙烧-还原-氧化法、吸附法、萃取法及高温熔融法等,这些方法尤其是吸附法和萃取法在提高钌回收率方面值得期待。

参考文献:

- [1] 殷耀锋,王欢,贺小塘,等.从失效催化剂中回收钌的研究进展[J].贵金属,2018,39(S1):172-176.
YIN Y F, WANG H, HE X T, et al. Research progress of ruthenium recovery from deactivated catalysts[J]. Precious Metals, 2018, 39(S1): 172-176.
- [2] 李康博,肖发新,孙树臣,等.含钌废料回收钌工艺概况[J].贵金属,2020,41(3):78-84.
LI K B, XIAO F X, SUN S C, et al. Review on ruthenium recovery from scrap ruthenium materials[J]. Precious Metals, 2020, 41(3): 78-84.
- [3] 涂子龙. Ru/AC 催化剂的回收利用研究[D].福州:福州大学,2018.
TU Z L. Research on the recovery and utilization of Ru/AC catalyst[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2018.

- [4] 杜荣景. 硝基苯催化加氢反应中铂族贵金属催化剂回收研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2018.
DU R J. Recovery of platinum group noble metal catalyst in catalytic hydrogenation of nitrobenzene[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2018.
- [5] 符靛, 黎树春, 谢华林, 等. 一种从钌废料中回收钌的碱性熔剂和钌的回收方法: CN112981108A[P]. 2021-06-18.
- [6] 符靛, 谢华林, 黄建华. 从钌废料中回收钌的碱性熔剂和钌的回收方法: CN108504867B[P]. 2019-08-27.
- [7] 江莉龙, 倪军, 涂子龙, 等. 一种以碱金属钌酸盐形式回收催化剂废剂中钌的方法: CN108330287A[P]. 2018-07-27.
- [8] 刘化章, 岑亚青, 韩文峰, 等. 一种活性炭负载的钌催化剂的回收方法: CN100387344C[P]. 2008-05-14.
- [9] 杜继山. 碱熔法回收废钌炭中的钌[J]. 化工管理, 2016(13): 201.
- [10] 倪军, 涂子龙, 林建新, 等. 一种活性炭负载钌催化剂废剂中钌的回收方法: CN108531732B[P]. 2019-05-17.
- [11] 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: CN101638727[P]. 2010-02-03.
- [12] 蔡万煜, 杜继山, 田洁. 从废炭载钌催化剂中回收三氯化钌的方法: CN106186090A[P]. 2016-12-07.
- [13] 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): 48-49.
LIU L, CUI W Q PAN X. Study on recovery of ruthenium from spent ruthenium/alumina catalyst[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(5): 48-49.
- [14] 刘倩倩, 韩奕铭, 宋德臣, 等. 从费托合成废催化剂 Co-Ru/Al₂O₃ 中综合回收金属钴、钌和铝的方法: CN102796873A[P]. 2012-11-28.
- [15] 曹全福, 郭喜文, 胡大春, 等. 一种苯加氢制环己烯催化剂中回收钌的方法: CN108396145A[P]. 2018-08-14.
- [16] 房承宣, 王亚涛, 于泳, 等. 从负载型钌金属催化剂中回收钌的方法: CN102108444A[P]. 2011-06-29.
- [17] 永井灯文, 安部吉史, 河野雄仁. 从含有钌的废料中回收钌的方法: CN101519732[P]. 2009-09-02.
- [18] 谢建林, 信保平, 陈华君, 等. 一种从废氢氧化钌/硅藻土催化剂中回收钌的方法: CN103540760A[P]. 2014-01-29.
- [19] 王皓, 张燕, 周文茜, 等. 一种从失效的雷尼镍催化剂中回收镍、铂、钌的方法: CN111549226A[P]. 2020-08-18.
- [20] 赖波, 许莉, 韩奕铭, 等. 氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法: CN102560128A[P]. 2012-07-11.
- [21] 许莉, 赖波, 宋德臣, 等. 利用含钌废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钌的方法: CN102616868A[P]. 2012-08-01.
- [22] 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: CN101331240B[P]. 2011-01-12.
- [23] 亨策 G, 厄特尔 H, 塞斯因 M, 等. 从用过的含氧化钌催化剂中回收钌的方法: CN102405298A[P]. 2012-04-04.
- [24] 平井香成, 丸子智弘, 关航平. 钌的回收方法: CN101583729B[P]. 2011-06-01.
- [25] 张小艳, 陈振斌, 李慧, 等. 稀有金属钌的分离富集技术与分析方法的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2021, 35(23): 23106-23120.
ZHANG X Y, CHEN Z B, LI H, et al. Research status and prospect of separation and enrichment technology and analysis method of rare metal ruthenium[J]. Materials Review, 2021, 35(23): 23106-23120.
- [26] 克里斯托弗 翁, 弗朗茨-约瑟夫 默斯曼. 从可任选氢化的丁腈橡胶中去除含钌催化剂残留物的方法: CN101463096[P]. 2009-06-24.
- [27] 大内贵, 西村喜男. 钌或钌化合物的回收方法: CN103380219A[P]. 2013-10-30.
- [28] 施米特 T, 洛登肯珀 T, 格哈茨 F, 等. 用于从含钌固体中分离出金属钌或钌化合物的方法: CN101654740[P]. 2010-02-24.
- [29] 刘士岩, 宗保宁, 江林根. 胺类萃取剂对 Ru(IV)的萃取和协萃效应的研究[J]. 贵金属, 1987, 8(2): 1-7.
LIU S Y, ZONG B N, JIANG L G. Study on extraction and co-extraction of Ru(IV) by amine extractant[J]. Precious Metals, 1987, 8(2): 1-7.
- [30] 江林根, 刘士岩, 彭刚. 在盐酸体系中 Ru(IV)的状态和萃取研究[J]. 核化学与放射化学, 1985, 7(4): 206-210.
JIANG L G, LIU S Y, PENG G. State and extraction of Ru(IV) in hydrochloric acid system[J]. Journal of Nuclear Chemistry and Radiochemistry, 1985, 7(4): 206-210.
- [31] 江林根, 刘士岩, 廖正福. 混合溶剂对 Ru(IV)萃取的研究[J]. 核化学与放射化学, 1987, 9(4): 241-245.
JIANG L G, LIU S Y, LIAO Z F. Study on extraction of Ru(IV) with mixed solvent[J]. Nuclear Chemistry and Radiochemistry, 1987, 9(4): 241-245.
- [32] 王欢, 贺小塘, 李勇, 等. 废催化剂钌的回收方法: CN111100999A[P]. 2020-05-05.
- [33] 李勇, 吴喜龙, 熊庆丰, 等. 一种从含钌失效催化剂中熔炼富集贵金属的方法: CN110055424A[P]. 2019-07-26.
- [34] 富斯 J, 勒迈尔 M, 盖 A, 等. 在聚乙烯吡啶上捕集气态钌的方法 特别用于从辐照核燃料中回收放射性钌: CN1076543[P]. 1993-09-22.
- [35] 刘相禹, 蓝仁峰. 从含钌废液中回收钌的方法: CN112538573A[P]. 2021-03-23.