从失效钌锌催化剂中回收钌的工艺研究

杨深宏¹,陈文俊¹,高毅远¹,李庆华¹,彭春生²,杨 泉^{1*} (1. 贵研资源(易门)有限公司,云南 玉溪 651100; 2. 永兴贵研资源有限公司,湖南 郴州 423399)

摘 要: 钉锌催化剂是液相法苯选择加氢制环已烯的高效催化剂,用量大、贵金属含量高,研究失 效钌锌催化剂中钌的回收具有重要意义。本研究提出了一种从失效钌锌催化剂中回收钌的方法,并 通过实验优化了工艺条件。最佳工艺条件为,1) 焙烧:在650 ℃下焙烧4h,球磨至80目;2) 碱 熔:失效催化剂:氢氧化钠:高锰酸钾(质量比)为1:2:0.5,在650 ℃下熔融5h;3) 蒸馏:于95 ℃通 氯气蒸馏钌2h。在最优条件下,钌直收率97.66%,产出的三氯化钌质量符合标准要求。 关键词:冶金技术;钌锌催化剂;钌;回收

中图分类号: TF833 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)04-0037-06

Study on the process of recovering ruthenium from spent ruthenium-zinc catalyst

YANG Shenhong¹, CHEN Wenjun¹, GAO Yiyuan¹, LI Qinghua¹, PENG Chunsheng², YANG Quan^{1*}

(1. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yuxi 651100, Yunnan, China;

2. Yongxing Sino-Platinum Metals Resources Co. Ltd., Chenzhou 423399, Hunan, China)

Abstract: Ruthenium-zinc catalyst was very efficient for the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in a liquid phase. Owing to a large amount of this kind of catalyst and high contents of noble metals in it, it was of great significance to study the recovery of ruthenium from the spent catalyst. In this study, a recovery method was proposed, and the related process conditions optimized through experiments. were as follows: 1) Roasting at 650 °C for 4 h, ball milling to 80 mesh, 2) alkali melting at 650 °C for 5 h with sodium hydroxide and potassium permanganate (1:2:0.5 mass ratio, 3) distilling ruthenium 2 h at 95 °C using chlorine gas. Under these optimal conditions, the direct yield of ruthenium was 97.66%, and the quality of ruthenium trichloride conformed to the standard.

Key words: metallurgical technology; ruthenium-zinc catalyst; ruthenium; recycling

钌是地球丰度最小的元素,在铂族金属中是最后被发现的金属^[1]。钌的相关产品广泛运用于电子化工、化学工业、电化学行业。在精细化工行业中, 钌锌催化剂是苯转换为环己烯,生产环己醇、环己酮、己二酸、己内酰胺的重要催化剂^[2]。由于钌资源稀缺,且价格昂贵、用量较大,研究失效钌锌催化剂中的钌回收,市场前景十分广阔^[3-4]。

钌的提取精炼方法较多^[5-6],包括萃取法^[7]、沉 淀法^[8]、吸附法、氧化蒸馏法等。氧化蒸馏法又包 括酸性介质氧化蒸馏法^[9]、碱性介质氧化蒸馏法^[10]。 碱性介质蒸馏法中包括 Cl₂-NaOH 蒸馏法和熔融-氧 化蒸馏法。结合失效钌锌催化剂的性质,本研究将 新的物料与传统的钌精炼工艺相结结合,实现钌锌 废催化剂中钌的高效回收。

1 实验部分

1.1 实验原料

钌锌催化剂由分散剂、添加剂、钌、助剂锌等 构成。分散剂主要是氧化锆,适量的氧化锆在催化

收稿日期: 2022-11-15

基金项目: 云南省科技人才和平台计划项目(2018HB112); 国家重点研发计划(2019YFC1907505)。

第一作者:杨深宏,男,助理工程师;研究方向:贵金属冶金新技术; E-mail: 328458184@qq.com

^{*}通信作者:杨 泉,男,高级工程师;研究方向:贵金属冶金及二次资源回收产业化; E-mail: yq@ipm.com.cn

过程可减少催化剂颗粒与颗粒之间碰撞聚集,同时 减少颗粒粘附于反应釜釜壁,从而增加环己烯的选 择性。添加剂种类较多,诸如锌、钼等,但量较少, 添加剂在催化过程中起正向促进作用^[11]。本研究所 用失效催化剂来源于某化工厂,为潮湿的黑褐色块 状,含较多水分及有机物。650 ℃煅烧4h后球磨, 粒度达到 80 目以下,混匀取样。采用 X 射线荧光 光谱(XRF)测定了3个批次失效催化剂的化学成分, 结果如表1所列。

表1 失效钉锌催化剂化学成分(质量分数)

Tab.1 Chemical composition (mass fraction) of the typical spent

ruthenium-zinc catalyst						/%
编号	Ru	ZrO ₂	ZnO	SiO ₂	SO_3	MoO _x
原料 1#	13.5	74	10	2	0.5	/
原料 2#	9.5	80	7	1	2.5	/
原料 3#	5	85.5	5	1.5	0.5	2.5

从表1可知,失效钌锌催化剂的主要组成是反应过程添加的分散剂 ZrO₂,含量达到 70%以上,助剂 Zn 的含量在 5%~10%不等;而不同批次失效催化剂中钌含量差异较大,含量在 5%~15%之间。可能是使用条件的差异或产品批次间的差异造成的,也证明了失效催化剂制样、分析的重要性。

1.2 试剂及设备

实验使用的盐酸、过氧化钠为分析纯,使用的 的氢氧化钠、高锰酸钾、碳酸钠、过氧化钠、硝酸 钠为工业级试剂。

马弗炉(最高使用温度 1100 ℃)、钌蒸馏吸收装置(2 L)、旋转蒸发器(5 L)、烘箱(最高温度 250 ℃)。 其中钌蒸馏吸收装置为自制的实验设备,其示意图 见图 1。溶液钌浓度分析均采用 ICP-AES (Optima 7000 DV,美国 PerkinElmer)定量测定。

1.3 实验方法

失效钌锌催化剂用马弗炉在 650 ℃焙烧处理 4 h,除去水分和有机物,然后球磨过 80 目筛网,取 样分析钌含量。取一定量的物料与定量的助熔剂、 氧化剂混匀熔融,冷却后加水溶解,得到固液混合 物;将混合物转移至钌蒸馏吸收装置,通氯气蒸馏, 吸收瓶内配置 20%盐酸-乙醇溶液吸收钌蒸气,反应 完毕将三级吸收液合并混匀取样,检测钌浓度,计 算钌回收率;含钌吸收液后用旋转蒸发仪浓缩,然 后转入烘箱中 150 ℃干燥 8 h 即可得到水合三氯化 钌固体产品^[12-14]。



图1 钌蒸馏吸收装置

Fig.1 Absorption unit in the ruthenium distillation process

改变熔剂种类、熔剂配比、焙烧温度、蒸馏温 度、蒸馏时间等参数,监测钌回收率的变化,确定 最优工艺参数。实验工艺流程如图2所示。



图 2 失效钌锌催化剂回收工艺流程图 Fig.2 Process flow chart for the recovery

of spent ruthenium-zinc catalyst

2 结果与讨论

2.1 焙烧-球磨

为满足取样条件,充分去除有机物确保安全生 产,使用马弗炉对原料进行焙烧。钌锌催化剂^[15-17] 用于己二酸的生产,失效后可能夹杂着少量相关有 机物。己二酸分解温度为330℃,环己烯分解温度 为325℃,环己烷分解温度260℃,苯分解温度 562.55℃。为确保全部有机物都被分解,实验将废 催化剂的焙烧温度设置为650 ℃,焙烧时间4h, 全部水分和有机物都被除去,催化剂结成块状。用 球磨机将催化剂磨成粉,全部过80目筛网,筛上物 再次球磨过筛,直至全部达到80目以下。经取样分 析,实验用钌锌催化剂中钌含量为11.04%。

2.2 碱熔

在钌锌催化剂中, 钌为金属状态, 为提高钌的 蒸馏活性, 通过碱熔使金属钌转为化合态。钌的熔 融需要加入氧化剂和熔剂,常用的氧化剂为硝酸钠、 过氧化钠、高锰酸钾等,常用的熔剂为碳酸钠、氢 氧化钠。改变熔剂与氧化剂的组合搭配, 通过钌的 直收率的高低判断最佳碱熔条件。

2.2.1 熔剂与氧化剂的选择

取球磨过的物料 200 g, 按照物料:熔剂:氧化剂 =1:2:0.5 的质量比加入氧化剂和熔剂, 混合均匀后 在 650 ℃熔融 5 h, 按照实验工艺流程实验, 计算 钌回收率(*R*_{Ru}), 结果列于表 2。

表 2 不同熔剂、氧化剂条件下的钌回收率

Tab.2 Recovery rate of ruthenium under different fluxes and oxidants

熔剂/氧化剂	NaOH/	NaOH/	NaOH/
	NaNO3	Na ₂ O ₂	KMnO4
钌回收率/%	92.77	94.31	97.20
熔剂/氧化剂	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ /	Na ₂ CO ₃ /
	/NaNO ₃	Na ₂ O ₂	KMnO ₄
钌回收率/%	85.64	88.91	92.18

从实验结果可知,不同的熔剂和氧化剂对钌回 收率均有直接影响。采用氢氧化钠作为熔剂效果更 好,钌回收率比碳酸钠做熔剂更高,而高锰酸钾作 为氧化剂,钌回收率比过氧化钠和硝酸钠更高。因 此,选用 NaOH/KMnO4体系作为后续实验条件。 2.2.2 熔剂配比

取球磨过的物料 200 g, 熔剂为氢氧化钠, 氧化 剂为高锰酸钾。调整氢氧化钠和高锰酸钾的用量, 按照工艺流程实验, 计算钌回收率, 对比不同配比 下回收率的高低, 确定最佳配比, 结果如图 3、4 所示。

从图 3 可看出,随着 NaOH 用量增加,钉回收 率同时逐步提升。NaOH 用量在 400 g 时,钉回收 率趋于稳定。在熔料过程中,氢氧化钠是反应原料, 同时熔炼温度在高于 318.4 ℃熔化为液体也作为溶 剂体系,促进物料同辅料接触,提高 NaOH 的使用 量可以让高锰酸钾更充分的氧化物料中的钌。

图 4 中高锰酸钾使用量在 100 g 以上, 钌回收



图 3 钉回收率随氢氧化钠用量的变化

Fig.3 Recovery rate of ruthenium varies with NaOH dosage





Fig.4 Recovery rate of ruthenium varies with KMnO4 dosage

率趋于稳定,高锰酸钾具有强氧化作用,将钌氧化为钌酸钠,在熔炼过程中会同氢氧化钠反应,因物料体系复杂,也可能将钌酸钠进一步氧化为更高价 钌氧化物挥发损失,因此高锰酸钾的使用量需严格 控制。综合分析可知,在物料:NaOH: KMnO4=1:2:0.5 时,辅料消耗最优,钌回收率最高。

2.2.3 碱熔时间

选择 200 g 物料进行实验, 以 NaOH/KMnO₄ 为 碱熔体系; 物料:NaOH:KMnO₄=1:2:0.5; 650 ℃。研 究熔融时间对三氯化钌产率的影响,结果见图 5。



Fig.5 Recovery rate of ruthenium varies with calcination time

由图 5 可知,控制熔融时间在 300 min 时,三 氯化钌直收率最高及工期长度最优。

2.3 蒸馏钌

本工艺蒸馏属熔融-氧化蒸馏法,通过对物料的 预处理及碱熔融,确保失效钌锌催化剂中钌能够在 蒸馏时彻底氧化分离,经过20%盐酸-乙醇溶液吸收 得到合格三氯化钌溶液。进一步研究了蒸馏时长、 温度对钌回收率的影响。

2.3.1 蒸馏时间的影响

碱性介质氧化蒸馏法,通入 Cl₂,部分 Cl₂与 NaOH 反应生成 NaClO, NaClO 氧化钌为 RuO₄,同 时体系还发生 Cl₂氧化钌、NaOH 与贱金属的反应 等。合适的通氯时间既能保证钌氧化分离,又避免 了过剩氯气随负压进入吸收塔加大环保压力,结果 见图 6。图 6 结果表明,通氯蒸馏时间达到 2 h,蒸 馏回收率 97.41%,虽然随着时间延长钌回收率还略 有增长,但工艺价值较低。

2.3.2 蒸馏温度的影响

钌氧化蒸馏温度是一个重要控制节点^[13],四氧 化钌开始挥发温度为 65 ℃,在温度高于 105 ℃时 钌氧化存在一定的安全隐患,所以通过恒温油浴加 热开展实验,结果见图 7。图 7 结果显示,温度过 高、过低都将会影响钌的挥发,较低温度时,钌挥 发缓慢,蒸馏时间延长;温度过高部分蒸馏母液挥 发后带出一部分杂质,随着负压系统进入产品造成 杂质超标。温度过高同时造成热的钌蒸气接触 HCl 后致使少量 HCl 挥发,造成产品损失。所以控制反 应温度在 95 ℃时,工艺安全性及收益达到最佳值。

2.4 优化条件下的全流程实验

通过以上单因素实验,得到了最佳工艺条件, 物料:氢氧化钠:高锰酸钾(质量比)为1:2:0.5,650℃ 熔融5h,氯气蒸馏温度95℃、蒸馏时间2h。按

表 3 产品三氯化钌的杂质含量分析(vs. HG/T 3679-2011^[14])



图 6 钉回收率随氧化蒸馏时间的变化





Fig.7 Recovery of ruthenium varies with distillation temperature

照最佳工艺条件进行 5 组试验,每次投料量为 200 g, 钉回收率分别为 97.52%、97.11%、97.38%、 97.20%、97.66%。

将 5 次实验得到的三氯化钌吸收液合并,用旋转蒸发仪在温度 130 ℃,压力 0.02 MPa 条件下浓缩 至粘稠状,然后将浓缩物转移至石英皿中,用烘箱 在 150 ℃下干燥 8 h,得到黑褐色的固体水合三氯 化钌。取样分析钌含量为 38.02%,用 ICP-AES 测 定杂质元素含量,结果如表 3 所列。

				· ·				
杂质元素	测定含量/%	标准要求	杂质元素	测定含量/%	标准要求	杂质元素	测定含量/%	标准要求
Pd	< 0.0005	/	Pb	< 0.0005	/	Na	< 0.0005	≤0.012
Ir	< 0.0005	/	Fe	< 0.0005	≤0.012	K	< 0.0005	/
Au	< 0.0005	/	Ni	< 0.0005	/	Pt	< 0.0005	/
Ag	< 0.0005	/	Cr	< 0.0005	/	Rh	< 0.0005	/
Bi	< 0.0005	/	Al	< 0.0005	/	Ca	< 0.0005	≤0.012
Sn	< 0.0005	/	Mg	< 0.0005	≤0.006	Sb	< 0.0005	
Zn	< 0.0005	/	Mn	< 0.0005	/			
Cu	< 0.0005	≤0.006	Si	< 0.0005	/			

Tab.3 Analysis of impurity contents of ruthenium trichloride produced by this method

由表 3 结果可知,产出的固体三氯化钌杂质含量符合标准^[14]要求。

将5次实验产生的蒸残渣合并,烘干后渣重562 g,取样检测钌含量为0.062%。由于钌含量较低, 需火法富集后再回收钌。

3 结论

1) 从失效钌锌催化剂中回收钌的工艺流程包括焙烧-球磨、碱熔、蒸馏等步骤。实验得到的最佳工艺条件为:在650℃下焙烧4h,球磨至80目;碱熔,失效催化剂:氢氧化钠:高锰酸钾(质量比)为1:2:0.5,于650℃下熔融5h;于95℃下通氯气蒸馏钌2h。在最优条件下,钌直收率97.66%,产出的三氯化钌质量符合标准要求。

2) 焙烧-碱熔-蒸馏工艺回收工期短,可产出三 氯化钌溶液、固体三氯化钌、钌粉。可以实现失效 钌锌催化剂中钌的回收,加快贵金属周转。

参考文献:

- 贺小塘, 王欢, 赵雨,等. 钌的资源及应用[J]. 贵金属, 2015, 36(S1): 182-186.
 HE X T, WANG H, ZHAO Y, et al. Resources and application of ruthenium[J]. Precious Metals, 2015, 36(S1): 182-186.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 钌锌催
 化剂: T/CNIA 0052-2020[S]. 北京: 冶金工业出版社,
 2020.
- [3] 刘国良. 钌基载体型加氢催化剂及其制备方法和应用: CN113244918A[P]. 2021-08-13.
 LIU G L. Ruthenium based supported hydrogenation catalyst and its preparation method and application: CN113244918A[P]. 2021-08-13.
- [4] 范国利,宋奕慧,李峰,等.一种钌锌复合双功能催化 剂及其制备方法和应用: CN113926485A[P].
 2022-01-14.
- [5] 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.
- [6] 肖玉旋, 史建公, 苏海霞, 等. 含钌废催化剂回收钌的 技术综述[J]. 贵金属, 2023, 44(1): 81-85.
 XIAO Y X, SHI J G, SU H X, et al. A review on ruthenium recovery from ruthenium-containing waste

catalysts[J]. Precious Metals, 2023, 44(1): 81-85.

 [7] 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):106-120.

ZHANG X Y, CHEN Z B, LI H, et al. Research status and prospects of separation and enrichment techniques and analytical methods for rare metal ruthenium[J]. Material Guide, 2021, 35(23): 106-120.

- [8] 韩守礼,赵雨,王金营,等.从含钌废料中分离提纯钌 工艺研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(1): 43-46.
 HAN S L, ZHAO Y, WANG J Y, et al. Study on separation and purification of ruthenium from ruthenium-containing waste[J]. Hydrometallurgy, 2019, 38(1): 43-46.
- [9] 赵喜太. 回收贵金属钌工艺技术的研究[D]. 沈阳: 东北 大学, 2010.

ZHAO X T. Research on ruthenium recovery technology of precious metals[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.

[10] 杜继山. 碱溶法回收废钌炭中的钌[J]. 化学管理, 2016(13): 201.

DU J S. Recovery of ruthenium from waste ruthenium carbon by alkaline solution[J]. Chemical Management, 2016(13): 201.

[11] 刘仲毅, 孙海杰, 王栋斌, 等. 纳米 ZrO2 作分散剂的 Ru-Zn 催化剂上苯选择加氢制环己烯[J]. 催化学报, 2010, 31(2): 150-152.
LIU Z Y, SUN H J, WANG D B, et al. Selective hydro-

genation of benzene to cyclohexene over Ru-Zn catalyst with nano-ZrO₂ as dispersant[J]. Journal of Catalysis, 2010, 31(2): 150-152.

- [12] 谢芳, 苗力孝, 刘天雷, 等. 一种采用含钌废水制备三 氯化钌水合物的方法: CN113860612A[P]. 2021-12-31.
- [13] 邵莹, 王琪, 周全法. 蒸馏-萃取联合法再生镀钌废液中 的三氯化钌[J]. 黄金, 2020, 41(2): 77-80.
 SHAO Y, WANG Q, ZHOU Q F. Regeneration of ruthenium trichloride from ruthenium plating waste liquid by combined distillation and extraction[J]. Gold, 2020, 41(2): 77-80.
- [14] 全国化学标准化技术委员会氯碱分会(TC63/SC6). 电 解槽金属阳极涂层用三氯化钌: HG/T 3679-2011[S]. 北 京: 化学工业出版社, 2012.
- [15] 刘国良. 钌基载体型加氢催化剂及其制备方法和应用: CN113244918A[P]. 2021-08-13.
- [16] WANG Z, ZHANG Q, LU X, et al. Ru-Zn catalysts for selective hydrogenation of benzene using coprecipitation

in low alkalinity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(3): 400-407.

[17] 蔡文娟, 宿晓云, 孙海杰, 等. 反应条件对苯选择加氢 制环己烯纳米 Ru-Zn 催化剂性能的影响[J]. 河南科学, 2019, 37(10): 1573-1578. CAI W J, SU X Y, SUN H J, et al. Effect of reaction conditions on the performance of Ru-Zn nano catalysts for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene[J]. Henan Science, 2019, 37(10): 1573-1578.

【上接第 36 页】

[8] 郭伟,杨怀东,江志清,等. 铜精矿富氧熔炼过程中金 银分配的规律[J]. 有色金属, 1995(3): 65-69.
GUO W, YANG H D, JIANG Z Q, et al. Distribution of gold, silver in oxygen enrichment smelting of copper

concentrate[J]. Nonferrous Metals, 1995(3): 65-69.

[9] 赖建林. 闪速熔炼过程金银的分布[J]. 江西有色金属, 1990(1): 14-17.

LAI J L. Distributions of gold and silver in flash smelting process[J]. Jiangxi Nonferrous Metals,1990(1): 14-17.

[10] 李运刚. 金银在铅、锍中的分布规律[J]. 贵金属, 2000, 21(4): 37-39.

LI Y G. Distributions of gold and silver in lead and matte [J]. Precious Metals, 2000, 21(4): 37-39.

- [11] SINHA S N, SOHN H Y, NAGAMORI M. Distribution of gold and silver between copper and matte[J]. Metallurgical Transactions B, 1985, 16(1): 53-59.
- [12] 吴迪, 刘玉坤. 含铜工业污泥危废高温熔池处置技术工 艺路线[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(8): 180-182.
 WU D, LIU Y K. Disposal technology route of harzardous

waste high temperature molten pool of copper sludge[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(8): 180-182.

[13] 宋珍珍. 含铜污泥的处理及综合利用方法[J]. 有色冶金 节能, 2018, 34(6): 53-56.

SONG Z Z. Treatment and comprehensive utilization of copper-containing sludge[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2018, 34(6): 53-56.

- [14] 俞挺. 一种利用含铜污泥生产电解铜的方法: CN1042 33370A[P]. 2014-12-24.
- [15] 叶国瑞, 贺家齐, 刘学山. 冰铜吹炼造铜期金银行为的研究[J]. 有色金属, 1989(2): 33-39.
 YE G R, HE J Q, LIU X S. Behavior of gold and silver in copper making stage in a converter [J]. Nonferrous Metals, 1989(2): 33-39.
- [16] SCHLITT W J, RICHARDS K J. The distribution of silver, gold, platinum and palladium in metal-matte systems[J]. Metallurgical Transactions B, 1975, 6(2): 237-243.

《贵金属》征订通知

- 价 格:《贵金属》期刊全年4期,定价¥25.00/期(含快递包裹邮寄费),全年4期合计¥100.00。
- 发行方式:编辑部自办发行。开具电子发票(普通发票),到款开票。若需订阅,请将<u>开票信息</u>、 <u>期刊收件信息</u>发至编辑部邮箱。
- 地 址:云南省昆明市高新技术开发区科技路 988 号《贵金属》编辑部(邮编: 650106)
- 网 站: http://www.j-preciousmetals.com (可免费下载 2013 年以来的论文全文)
- 邮 箱: bjba@ipm.com.cn
- 电话: 0871-68328632