

## 钌物料溶解技术研究进展

李继刚, 董海刚\*, 李 强, 赵家春, 彭辉强, 王亚雄, 吴跃东

(昆明贵金属研究所, 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:** 含金属钌的物料难于溶解, 如何将其转入溶液是钌冶金、化学中的难题。综述了目前在用的各种钌物料的溶解方法, 并对其优缺点进行了分析。熔融法、氯化法和预处理活化-溶解法是目前生产中的常用方法, 可以处理批量物料, 但存在溶样时间长、环境污染大和引入新的杂质等不足; 电化学溶解操作简便、不引入污染, 但溶解效率不高; 碱性加压、酸性加压、微波消解和臭氧溶解等技术溶解速度快、引入杂质少, 但是对设备和容器耐高温、高压、强腐蚀的要求很高, 还难于实现批量物料的溶解。

**关键词:** 有色金属冶金; 钌; 溶解技术; 进展

**中图分类号:** TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)01-0083-04

### Progress in Dissolution Technique of Ruthenium Material

LI Jigang, DONG Haigang\*, LI Qiang, ZHAO Jiachun, PENG Huiqiang, WANG Yaxiong, WU Yuedong

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for

Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** Ruthenium-containing material is difficult to be dissolved, and how to transfer it into the solution remains to be a big challenge in ruthenium metallurgy. The dissolution methods used in a variety of ruthenium material are introduced, and the respective advantages and disadvantages are also discussed. Melting, chlorination and pre-activated dissolution are three commonly used techniques for handling bulk materials, but they have disadvantages of requiring a long dissolving time, causing environmental pollution and introducing undesired impurities. Electrochemical dissolution, as a method known to produce less pollution, does not have enough dissolving rate. As for other dissolution methods, such as the pressurized alkalization, the pressurized acidification, the microwave digestion and ozone oxidation, although they are able to dissolve the material effectively, the dissolving containers are required to have enough resistance to high temperature, high pressure and high-corrosion environment. Moreover, these method are not applicable to the treatment of bulk material.

**Key words:** nonferrous metallurgy; ruthenium; dissolution technology; progress

钌与钌的相关化合物因其优越的物理化学性能被广泛应用到生物医学、化工催化、电子产品加工、纳米材料、电镀等领域, 尽管用量不大, 却起着至关重要的作用<sup>[1-2]</sup>。获得纯度符合要求的钌金属和钌化合物, 满足这些应用领域的需求, 是钌冶金的重要工作。

钌冶金过程中, 钌物料溶解进入溶液后, 以配合物状态存在, 然后进行分离、提纯, 或用于钌化合物、有机化合物的合成制备。金属钌难于用酸、碱、氧化剂溶解, 常规条件下王水也不能将其溶解, 因此钌的高效快速溶解是贵金属冶金领域公认的难题<sup>[1,3]</sup>。如何使金属态的钌有效溶解转入溶液, 在钌

收稿日期: 2016-01-15

第一作者: 李继刚, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: 804992682@qq.com

\*通讯作者: 董海刚, 男, 副研究员, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: 24496016@qq.com

冶金领域是一个关键性的环节,也是提高回收率的重要措施。目前钌的溶解技术主要有:熔融法、氯化法、电解法、预处理活化-溶解法等。这些方法各有优缺点,有的方法已产业化,有的还处于实验室研究阶段。本文对这些方法进行归纳和总结,为技术发展开拓思路。

## 1 熔融法

熔融法的原理是:将含钌物料与熔盐(强碱+硝酸盐的混合物)或过氧化物在一定温度下进行煅烧反应生成钌酸盐,而后用热水溶解为溶液。发生的主要反应为:



常用的熔盐为硝酸盐-NaOH 或硝酸盐-KOH,常用的过氧化物为  $\text{Na}_2\text{O}_2$ <sup>[1, 4-5]</sup>。熔融或烧结后,以水浸取熔块,再经酸化,钌转化为可溶性盐。

此方法的优点在于大多数样品都可以快速地进行溶解,是一种高效快速地溶解含钌二次资源物料的方法。Action 精炼厂使用此种方法处理含钌矿物。但是,由于熔融剂的使用和坩埚的材质,会使得溶液中引入大量的无机盐,同时会对坩埚有很严重的腐蚀作用。

## 2 氯化法

氯化法的原理是:将含钌物料与碱性金属的氯化盐在氯气中高温煅烧,形成可溶的氯钌酸盐,或者将含钌物料与强碱在溶液中通过加热和通入氯气发生反应形成可挥发的四氧化钌<sup>[1-2]</sup>。其反应为:



常用的盐类介质为氯化钠或氯化钾,碱类介质为氢氧化钠或氢氧化钾。以盐类介质为例,将需要处理的含钌物料按一定的比例与 NaCl 或 KCl 在石英烧舟中混合均匀,将石英舟推入管式炉中,升温到 600~700℃通入氯气,保持恒温 2~4 h<sup>[6]</sup>。氯化反应完成后,用水就可以把已经转化成可溶性的氯钌酸盐从氯化物料中溶解出来。氯化要反复进行多次才能够较完全的把含钌物料中的钌转化完全。

氯化法的优点是周期短,钌的总浸出率高,成本低;其缺点是氯气有毒,操作危险性大,对设备的密闭性要求高,只适合处理小批量的物料,难以

处理低品位的大批量钌物料。由于钌冶金中最常用的方法为蒸馏吸收,在蒸馏的后期,溶液中的 HCl 浓度比较高,生成的氯钌酸会稳定存于盐酸溶液中,从而降低钌的蒸馏效率。

## 3 预处理活化-溶解法

预处理活化-溶解是将贵金属及其合金与活泼金属在一定温度下熔融形成合金状,再用强氧化性酸溶解除去活泼金属,钌成为活性金属粉末,用于活化贵金属的活泼金属有锌、铝、铁、锡等及其合金<sup>[1, 7]</sup>。在工业应用上普遍的活化-溶解工艺有:

1) 锌合金活化:此法是用待熔物料量 5~8 倍(质量)的金属锌粉置于石墨坩埚中熔化,再往熔体中添加待熔物料,搅拌使之混合均匀。为了防止锌高温下挥发,可以在熔体的表层平铺 5~10 mm 厚的氯化钠。升温至 600~900℃,保温约 1 h,锌和物料中的钌形成合金,待形成均匀的合金后,用水冷淬金属熔体,再用盐酸或硫酸溶解合金中的锌。溶解完成后进行过滤洗涤获得高度分散、高活性的钌粉末,将活性钌粉用水溶液氯化法溶解,进一步分离提纯<sup>[8]</sup>。

2) 铝热合金活化法:由南非研究、发展并应用于生产实践。活化后的钌溶解性能要比锌活化好很多,形成的合金在实际应用中还有进一步除杂的作用,在具体的生产应用中,将钌物料和等质量的金属铝粉混合后,放置于通入惰性气体做保护气体的管式炉中,加热到 1000℃以上,直接熔炼成钌铝合金,待合金冷却后用 4 mol/L 的盐酸溶解去除贱金属铝,得到极细粉末状钌,后续采用 HCl/Cl<sub>2</sub> 溶解,进一步分离提纯<sup>[1, 7-8]</sup>。

此方法的优点是,设备要求低、操作简单、溶解率高;其不足是溶解周期长、能耗高、环境污染大,且溶解过程中会引进新的杂质。

## 4 电解法

电解法的原理是:将块状钌物料作为电极,在电解液中通电,发生电极反应,钌被电解生成可溶的钌酸盐<sup>[7, 9]</sup>。钌物料的电解采用直流电解法,直流电化学溶解<sup>[10]</sup>是将贵金属合金废料作为阳极,阴极采用石墨,通入直流电进行电解。根据贵贱金属的电极电位的不同,可以通过对电解槽电压的控制,使贵金属以生成配位离子的方式选择性或全部溶解

进入溶液,从而达到分离贵金属的目的。Hsu 等<sup>[11]</sup>以原料 50%Co-50%Ru 合金为阳极,采用直流电化学溶解方法对其进行溶解,以 75%硫酸为电解液,在电解液中加入 5%氯化钠,通电(9 A, 40 V)电解,20 g 合金电解 4 h 的电化学溶解率为 63%,电解速率为 2.9 g/h。

此方法的优点是设备简单、操作简便;但合金溶解时易在阳极表面生成氧化物薄膜产生钝化而阻止物料继续溶解,因此不适合大批量溶解钌物料。

## 5 其他溶解方法

1) 碱性热压溶解<sup>[12-13]</sup>:基于对电位-pH 图的分析,钟良等<sup>[6]</sup>指出,随着温度的升高,碱性增强, $\text{RuO}_4^{2-}$ 的稳定区域会随之变大,其稳定区域能够位于氢线和氧线之间,说明在高温强碱的条件下, $\text{RuO}_4^{2-}$ 可以稳定存在于水溶液中。在高温强碱条件下,通过氧化剂的作用可以使含钌王水不溶物中的钌转变成可溶性  $\text{RuO}_4^{2-}$ 。实验详细考察了温度、反应时间、氢氧化钠浓度、氧化剂浓度(用量)、液固比、搅拌等因素对氢氧化钠体系热压氧化处理含钌物料过程的影响。确定了在搅拌条件下,以氯酸钠或次氯酸钠作氧化剂的最佳工艺条件分别为:温度 220℃、反应时间 4 h、氢氧化钠浓度 2 mol/L、氯酸钠浓度 1 mol/L、液固比 120:1,以及温度 200℃、反应时间 4 h、氢氧化钠浓度 2 mol/L、次氯酸钠浓度 0.485 mol/L、液固比 120:1。该方法的优点是溶解周期短、效率高;缺点是对设备要求高,需要密闭高温高压耐腐蚀反应器。

2) 高温高压酸溶解<sup>[14-15]</sup>:采用耐高温高压的聚四氟乙烯消化罐作为容器,用混合酸(HCl、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等不同配比)进行钌溶解的一种方法。但此方法由于消化罐承受温度不能超过 200℃,需要很长的溶解时间。对于钌含量较低(一般 5%左右的合金或 1%以下的复杂废料)的少量物料尚可接受,但高含量的批量物料就难于溶解。将钌钯合金置于聚四氟乙烯高压密封罐中,加入盐酸 20 mL 和过氧化氢 3.5 mL,密封于 140℃烘箱内加热 8 h,使得样品完全溶解,用于分析测定。如果采用能耐更高温度压力的玻璃管作为容器的玻璃封管法,用混合酸体系可以解决高含量钌的溶解。一般温度需要 140~300℃之间,即使如此,也需要 2~3 天甚至更长的时间。此法的缺点是溶解时间长、效率低,不具有普遍的适用性,一般用于化学分析中钌标准溶液及钌合金

的分析溶液制备。

3) 微波溶解<sup>[16-17]</sup>:将贵金属物料和溶剂放在密闭的容器中,采用微波加热,实现高温高压条件下贵金属物料的溶解。其特点是加热速率快,物料受热均匀,压力便于控制。朱利亚等<sup>[18]</sup>将微波消解与常规方法溶解 Pt-8Ru-2Ir 合金进行了对比,结果表明在微波中物料溶解速率要比在常规方法溶解速率平均快 25 倍左右。该方法具有流程短,溶解周期短,效率高,成本低,清洁无污染等优点。但是处理量小,还不适合工业化生产,有待进一步研究。

4) 臭氧氧化法:该法处理含钌物料分离提纯的工艺是由 KArai 等<sup>[19]</sup>提出来的。流程为铅熔炼预处理,硝酸溶铅并过滤,所得的活性不溶粉末及溶液分别转入到氧化装置内,通入臭氧加热氧化,钌的溶解回收率高达 99.8%。此工艺的不足之处是氧化剂臭氧的制备保存困难,设备操作复杂等。

## 6 结语

目前工业应用较多的钌物料溶解技术主要是熔融法、氯化法和预处理活化-溶解法,但都存在不同程度的问题。因此,需要对贵金属钌的性质进行更系统的研究,并探寻适宜改善其溶解过程的有效措施。开发具有规模化、工业应用潜力的高效清洁钌溶解新技术显得尤为重要。笔者认为微波溶解和电化学溶解具有环境污染小、溶解速率快等特点,虽处于实验室研究阶段,但具有较大的发展潜力。

## 参考文献:

- [1] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013.  
LIU S J. Metallurgy of Platinum Metals[M]. Changsha: Central South university Press, 2013.
- [2] 董海刚, 汪云华, 李柏榆, 等. 稀贵金属铑物料溶解技术研究进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(6): 939-944.  
DONG H G, WANG Y H, LI B Y, et al. Progress in dissolution technique of precious metal rhodium materials[J]. Chinese journal of rare metals, 2011, 35(6): 939-944.
- [3] 董海刚, 陈家林, 赵家春, 等. 铂族金属铑的合金化活化溶解规律及其机理[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2014(11): 3746-3751.  
DONG H G, CHEN J L, ZHAO J C et al. Rules and mechanism of alloying activation dissolution of platinum group metals rhodium[J]. Journal of central south

- university: natural science edition 2014(11):3746-3751.
- [4] 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(13):123-127.  
CHEN S, XIE M, GUAN W M, et al. Researches and development about preparation technology for high purity ruthenium powders[J]. Materials review, 2015(13): 123-127.
- [5] 张宏亮, 李继亮, 李代颖. 贵金属钌粉制备技术及应用研究进展[J]. 船电技术, 2012, 32(8): 54-56.  
ZHANG H L, LI J L, LI D Y. The preparation and application of ruthenium powder[J]. Marine electric & electronic engineering, 2012, 32(8): 54-56.
- [6] 钟良. 碱性热压氧化处理含钌王水不溶物的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.  
ZHONG L. Research of the aqua regia insoluble residue bearing ruthenium treated by the alkaline heat pressing oxidation[D]. Changsha: Central south university, 2013
- [7] 王永录, 刘正华. 金、银及铂族金属再生回收[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2007: 122-141.  
WANG Y L, LIU Z H. Recycling of gold, silver and platinum group metal[M]. Changsha: Central south university, 2007: 122-141.
- [8] NORIYAKI H, SOMEI Y, KEN H, et al. Method for producing sputtering target material: US6309529B1[P]. 2001-10-30.
- [9] YUICHIRO S, AKIRA H. High-purity Ru powder, sputtering target obtained by sintering the same thin film obtained by sputtering the target and process for producing high-purity Ru powder: US7578965[P]. 2009-08-25.
- [10] 刘杨, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属物料的溶解技术及进展[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 65-72.  
LIU Y, FAN X X, DONG H G, et al. Dissolving techniques of precious metal materials and their development[J]. Precious metals, 2013, 34(4):65-72.
- [11] HSU M, WEN Y. Method of electrochemical dissolution of ruthenium-cobalt-based alloy: EP2377955[P]. 2011-10-19.
- [12] 卢宜源, 宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 299-320.  
LU Y Y, BIN W D. Noble metal metallurgy[M]. Changsha: Central south university, 2004: 299-320.
- [13] 王安. 碱性加压氧化处理铅阳极泥的工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011: 20-58.  
WANG A. Researches about technology on treatments of lead anode mud by alkaline pressure oxidation leaching[D]. Changsha: Central south university, 2011: 20-58.
- [14] 钟良, 杨天足, 陈霖, 等. 王水不溶渣的碱性加压氧化溶解及其钌含量的测定[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 43-47.  
ZHONG L, YANG T Z, CHEN L, et al. Dissolution of insoluble residue in aqua regia by alkaline pressure oxidation and content analysis of ruthenium[J]. Precious metals, 2013, 34(4): 43-47.
- [15] 杨红艳. 复杂二次资源物料中钌的富集方法及 ICP-AES 测定技术研究[D]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2012.  
YANG H Y. Research on the enrichment method of ruthenium in the second resources materials and the ICP-AES determination[D]. Kunming: Kunming institute of precious metals, 2012.
- [16] 薛光, 于永江, 鄂旭然, 等. 微波加热技术在贵金属分析中的应用[J]. 黄金科学技术, 2012, 20(4): 85-89.  
XUE G, YU Y J, WU X R, et al. Application of microwave heating technology in precious metals analysis [J]. Gold science and technology, 2012, 20(4): 85-89.
- [17] 冯建华, 兰新哲, 宋永辉, 等. 微波辅助技术在湿法冶金中的应用[J]. 湿法冶金, 2008, 27(4): 211-215.  
FENG J H, LAN X Z, SONG Y H. Application of microwave-assisted technique in hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2008, 27(4): 211-215.
- [18] 朱利亚, 胡秋芬, 刘云, 等. 微波消解技术在分析难处理贵金属及其物质中铑、铱、铂、钯的研究与应用[J]. 冶金分析, 2005, 25(5): 11-14.  
ZHU L Y, HU Q F, LIU Y, et al. Research and application of microwave-assisted digestion technique for analysis of Rh, Ir, Pt, Pd in difficultly decomposed precious metals and their materials[J]. Metallurgical analysis, 2005, 25(5): 11-14.
- [19] ARAI K, AYABE M, HAM M, et al. Study on separation of Ru using ozone oxidizing method[J]. Progress in nuclear energy, 1995, 29(95): 235-242.