

## 氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法

### 技术领域

本发明属于废催化剂中贵金属回收技术领域，具体是指一种氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法。

### 背景技术

钌是一种极其昂贵的稀有金属，有优良的催化性能，在催化剂行业用途广泛，多用于合成氨、苯选择加氢制环己烯和燃料电池的生产，全世界钌年产量只有几十吨，中国钌资源稀缺，年产量只有几千克，不到需求总量的 1%，因而我国用于生产催化剂的钌绝大多数依靠进口，最终导致钌催化剂的成本很高。此外，我国自然界矿石中钌的含量仅为 0.028g/t，而催化剂中的钌含量要求一般不低于 500g/t，远高于自然界矿石中钌的含量，而且废催化剂的成分远比自然矿石的成分简单，因此，从废催化剂中回收钌，不仅可以实现钌资源的循环利用，还对节约资源和环境保护都具有十分重要的意义，也具有经济价值。

从负载型催化剂中回收钌的方法，已知有利用“碱熔-氧化蒸馏”的方法得到  $\beta\text{-RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  晶体。申请号为 200610052073.0 的中国发明专利公开了一种活性炭负载的钌催化剂的回收方法，包括以下步骤：将不含或已除去碱金属或碱土金属化合物助剂的活性炭负载的钌催化剂在 600~1000℃ 焙烧 2~20h，得到的灰黑色混合物与 KOH 和  $\text{KNO}_3$  混合，300~950℃ 恒温 1~5h，冷却得到碱熔物，碱熔物在 50~90℃ 的热水中溶解得到  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  溶液，加入 NaClO 和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，50~90℃ 蒸馏 2~4h，生成  $\text{RuO}_4$  气体，并用强酸溶液吸收，再经常压或减压蒸馏，得到相应的钌盐。该方法操作复杂，能耗高，产品回收率较低而且回收周期长。

另外，申请号为 200610106338.0 的中国发明专利公开了一种从含钌的溶液高效地制备高品质的钌粉末的方法，该方法是在煅烧  $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$  制备钌粉末的步骤中，将在 500~800℃ 下煅烧  $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$  得到的粗钌粉碎，然后在 800~1000℃ 下再次煅烧，由此钌粉末中的氯含量为 100 质量 ppm 或以下。该方法

是在含钌的盐酸溶液中利用氯化铵直接沉淀Ru(III)，生成 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ ，将其煅烧并用氢气还原制得钌粉。这种方法虽然能够获得高品质的钌粉，但由于Ru(III)沉淀得到的 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 水溶性很大，导致溶液中钌沉淀不完全，回收率极低。

## 发明内容

本发明的目的就是要提供一种操作简单、成本低廉、回收周期短、回收率高的氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法。

为实现上述目的，本发明的氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，依次包括下列步骤：

1) 将待处理的氧化铝负载钌废催化剂在 $\text{N}_2$ 氛围中升温至  $100\sim 150^\circ\text{C}$ ，干燥  $1\sim 2\text{h}$ ，继续升温至  $300\sim 500^\circ\text{C}$ ，煅烧  $2\sim 4\text{h}$ 后冷却降至室温后研磨，得到含氧化钌的黑色粉末；

2) 将所述黑色粉末置于流化床反应器中，通氮气置换  $20\sim 40\text{min}$ 后切换为氢气，升温至  $200\sim 400^\circ\text{C}$ 进行还原反应，反应压力控制为  $1\sim 2\text{MPa}$ ，反应时间控制为  $2\sim 3\text{h}$ ，废催化剂中的氧化钌还原为金属 Ru；

3) 将流化床反应器中的氢气切换为氮气，置换  $20\sim 40\text{min}$ 后，再通入氧气和臭氧的混合气体对废催化剂进行氧化，反应温度控制为  $500\sim 750^\circ\text{C}$ ，反应压力控制为  $1\sim 2\text{MPa}$ ，反应时间控制为  $1\sim 8\text{h}$ ，得到 $\text{RuO}_4$ 气体；

4) 将所述 $\text{RuO}_4$ 气体导入足量的  $3\sim 8\text{mol/L}$ 盐酸溶液中，充分溶解，得到六氯钌(III)酸溶液，即 $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ 溶液；

5) 向所述六氯钌(III)酸溶液中缓慢加入过量的氧化剂，并搅拌  $0.5\sim 1.5\text{h}$ ，促使六氯钌(III)酸被充分氧化生成六氯钌(IV)酸，即 $\text{H}_2\text{RuCl}_6$ ，然后加入过量 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，加热到  $60\sim 90^\circ\text{C}$ ，搅拌  $1\sim 3\text{h}$ ，过滤并洗涤滤饼，得到六氯钌(IV)酸铵固体，即 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 固体，其中，所述氧化剂为可溶性氯酸盐；

6) 将所述六氯钌(IV)酸铵固体在  $450\sim 800^\circ\text{C}$ 温度下用含氢气体积分数  $1\sim 15\%$ 的氢-氮混合气还原处理，得金属钌。

优选地，所述步骤 3) 的混合气的流速流速为  $1000\sim 4000\text{h}^{-1}$ 。

进一步地, 所述步骤 3) 的混合气中, 臭氧的体积分数含量为 1~20%。

再进一步地, 步所述骤 4) 中盐酸的浓度为 6mol/L。

优选地, 步骤 5) 中所加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  重量控制为与所述  $\text{H}_2\text{RuCl}_6$  恰好反应所需理论值的 1.2~2.5 倍。

进一步优选地, 步骤 5) 中的可溶性氯酸盐为氯酸铵、氯酸钾、氯酸钠或氯酸镁中的一种或几种。

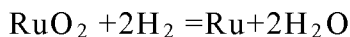
还进一步优选地, 步骤 5) 中洗涤滤饼时采用乙醇溶液洗涤。

再进一步优选地, 步骤 5) 中在加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  时, 以 100~400r/min 的速率搅拌 1~3h; 更进一步地优选为以 200r/min 的速率搅拌 1.5~2.5h。

本发明氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法个步骤中工艺参数的作用及其限定原理如下:

步骤 1) 中通过  $\text{N}_2$  氛围干燥后再高温煅烧, 能有效除去废催化剂中的水分及残留的有机物质杂质, 得到产物主要成分为氧化钌。

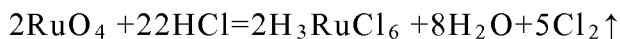
步骤 2) 中将废催化剂中的氧化钌被氢气还原成游离态钌, 反应过程为:



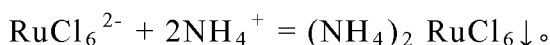
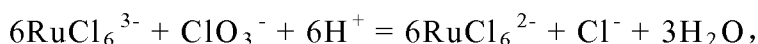
步骤 3) 中所发生的反应为:

$\text{Ru} + 2\text{O}_2 = \text{RuO}_4 \uparrow$ ,  $3\text{Ru} + 4\text{O}_3 = 3\text{RuO}_4 \uparrow$ , 混合气中氧气可以使用空气, 还可以使用纯氧。

步骤 4) 中, 四氧化钌气体通入足量的 3~8mol/L 盐酸中, 四氧化钌气体被吸收, 并还原成六氯钌(III)酸 ( $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ ) 溶液, 其反应过程为:



步骤(5)中, 采用氧化剂进行氧化反应, 使六氯钌(III)酸 ( $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ ) 被氧化成六氯钌(IV)酸 ( $\text{H}_2\text{RuCl}_6$ ), 再加入过量氯化铵, 得到六氯钌(IV)酸铵 [ $(\text{NH}_4)_2 \text{RuCl}_6$ ] 沉淀, 其反应原理依次为:



本步骤中, 为了促使钌充分沉淀, 需加入过量氯化铵, 优选为将所加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  重量控制为与所述  $\text{H}_2\text{RuCl}_6$  恰好反应所需  $\text{NH}_4\text{Cl}$  重量理论值的 1.2~2.5

倍，以利于促使使钌充分沉淀，提高回收率，但是当加入过多氯化铵时，则会析出未反应的氯化铵。为了使六氯钌（IV）酸铵沉淀充分，且降低沉淀中的含水率，除了需控制氯化铵的加入量，有必要在加入氯化铵时以 100~400 转/min 速度搅拌 1~3h。

步骤 6）中六氯钌（IV）酸铵[即 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ ]固体高温下经氢还原得到金属钌。该金属钌通过进一步处理后，即可制得符合靶材用的钌粉。

相比于传统的“碱熔-氧化蒸馏法”，本发明方法在回收步骤中得到含有 Ru（III）的六氯钌（III）酸（ $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ ）溶液后，通过添加氧化剂使六氯钌（III）酸（ $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ ）被充分氧化成六氯钌（IV）酸（ $\text{H}_2\text{RuCl}_6$ ），再通过加入过量的氯化铵得到相应的六氯钌（IV）酸铵[即 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ ]沉淀，提高了溶液中钌的沉淀率，而且所得的六氯钌酸（IV）铵沉淀通过煅烧氢还原法可直接生产出符合靶材要求的钌粉。同时，本发明方法回收过程操作简单，反应能耗低，实现了氧化铝负载的废催化剂中钌的高效回收利用，提高了经济效益，有利于钌的循环利用。

## 具体实施方式

以下结合具体实施例对本发明氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法作进一步详细描述：

### 实施例 1

一种氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法，依次包括以下步骤：

1）称取 90g 待处理氧化铝负载的含钌废催化剂（其中 Ru 的重量百分含量为 5.0%）装在坩埚中，将其置于马弗炉中，通入  $\text{N}_2$ ，程序升温至 100~150℃ 干燥 1~2h，继续升温至 300~500℃，煅烧 2~4h，除去废催化剂中残留的有机物质；降温至室温得到黑色固体 81.2g，研磨成粉末；

2）将所得黑色粉末称取 60g 转移至流化床反应器中，通氮气置换 30min 后切换为氢气，升温至 300℃，在反应压力为 1.0Mpa 的条件下恒温还原 2h，将废催化剂中的氧化钌还原为金属钌；

3）将流化床中氢气切换氮气，置换 20min，再通入氧气与臭氧混合气体

对废催化剂进行氧化，混合气中，臭氧的体积分数含量为 20%，流化床反应器中混合气的流速控制为  $1200\text{h}^{-1}$ ，反应压力控制为 1Mpa，在 600~650℃ 下对催化剂进行充分氧化，反应 4h，得到四氧化钌气体；

4) 将流化床尾气出口导入装有 6mol/L 盐酸溶液的容器中，充分搅拌进行溶解，四氧化钌气体被吸收，得到六氯钌（III）酸（ $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ ）溶液；

5) 将得到的六氯钌（III）酸（ $\text{H}_3\text{RuCl}_6$ ）溶液缓慢加入 0.63g（是恰好反应的理论量 0.525g 的 1.2 倍）氧化剂  $\text{NaClO}_3$  粉末并保持搅拌 0.5h，促使六氯钌（III）酸被充分氧化成六氯钌（IV）酸，再加入 3.81g 的氯化铵（是恰好反应的理论量为 3.18g 的 1.2 倍），并加热到 90℃，保持 200 转/min 速度搅拌 1.5h，得到六氯钌（IV）酸铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6]$  沉淀，过滤，用乙醇溶液洗涤滤饼中夹带的杂质及盐酸，烘干得到六氯钌（IV）酸铵固体；

6) 将六氯钌（IV）酸铵固体在 650℃ 下用含氢气体积分数 5% 的氢-氮混合气进行还原处理，得到金属钌，称得金属钌重量为 2.941g。

本实施例中 Ru 回收率为 98.03%。

## 实施例 2

一种氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法，依次包括以下步骤：

1) 步同实施例 1；

2) 将所得黑色粉末称取 60g 转移至流化床反应器中，通氮气置换 20min 后切换为氢气，升温至 200℃，在反应压力为 1.5Mpa 的条件下恒温还原 3h，将废催化剂中的氧化钌还原为金属钌；

3) 将流化床中氢气切换氮气，置换 30min，再通入氧气与臭氧混合气体对废催化剂进行氧化，混合气中，臭氧的体积分数含量为 10%，流化床反应器中混合气的流速控制为  $3000\text{h}^{-1}$ ，反应压力控制为 1.5Mpa，在 600℃ 下对催化剂进行充分氧化，反应 4h，得到四氧化钌气体；

4) 将流化床尾气出口导入装有 3mol/L 盐酸溶液的容器中，充分搅拌进行溶解，四氧化钌气体被吸收，得到六氯钌（III）酸溶液；

5) 将得到的六氯钌（III）酸溶液，缓慢加入 0.72g（为恰好反应所需理论量的 1.2 倍）氧化剂  $\text{KClO}_3$  粉末并保持搅拌 1h，促使六氯钌（III）酸被充分氧

化成六氯钌(IV)酸,再加入 4.77g的氯化铵(为恰好反应的理论量的 1.5 倍),并加热到 80℃,保持 200 转/min速度搅拌 1.5h,得到六氯钌(IV)酸铵[即  $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ ]沉淀,过滤,用乙醇溶液洗涤滤饼中夹带的杂质及盐酸,烘干得到六氯钌(IV)酸铵固体;

6) 将六氯钌(IV)酸铵固体在 800℃下用含氢气体积分数 10%的氢-氮混合气进行还原处理,得到金属钌,称得金属钌重量为 2.976g。

本实施例中 Ru 回收率为 99.2%。

### 实施例 3

一种氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法,依次包括以下步骤:

1) 步同实施例 1

2) 将所得黑色粉末称取 60g 转移至流化床反应器中,通氮气置换 40min 后切换为氢气,升温至 400℃,在反应压力为 2Mpa 的条件下恒温还原 2.5h,将废催化剂中的氧化钌还原为金属钌;

3) 将流化床中氢气切换氮气,置换 40min,再通入氧气与臭氧混合气体对废催化剂进行氧化,混合气中,臭氧的体积分数含量为 15%,流化床反应器中混合气的流速控制为  $4000\text{h}^{-1}$ ,反应压力控制为 2Mpa,在 650℃下对催化剂进行充分氧化,反应 5h,得到四氧化钌气体;

4) 将流化床尾气出口导入装有 5mol/L 盐酸溶液的容器中,充分搅拌进行溶解,四氧化钌气体被吸收,得到六氯钌(III)酸溶液;

5) 将得到的六氯钌(III)酸溶液,缓慢加入 1.13g(为恰好反应所需理论量的 1.2 倍)氧化剂  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  粉末并保持搅拌 1.5h,促使六氯钌(III)酸被充分氧化成六氯钌(IV)酸,再加 6.36g的氯化铵(为恰好反应所需理论量的 2 倍),并加热到 90℃,保持 100 转/min速度搅拌 2.5h,得到六氯钌(IV)酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$  沉淀,过滤,用乙醇溶液洗涤滤饼中夹带的杂质及盐酸,烘干得到六氯钌(IV)酸铵固体;

6) 将六氯钌(IV)酸铵固体在 650℃下用含氢气体积分数 15%的氢-氮混合气进行还原处理,得到金属钌,称得金属钌重量为 2.946g。

本实施方法中 Ru 回收率为 98.2%。

#### 实施例 4

一种氧化铝负载钌废催化剂中回收钌的方法，依次包括以下步骤：

1) 步同实施例 1；

2) 将所得黑色粉末称取 60g 转移至流化床反应器中，通氮气置换 25min 后切换为氢气，升温至 350℃，在反应压力为 2Mpa 的条件下恒温还原 3h，将废催化剂中的氧化钌还原为金属钌；

3) 将流化床中氢气切换氮气，置换 35min，再通入氧气与臭氧混合气体对废催化剂进行氧化，混合气中，臭氧的体积分数含量为 5%，流化床反应器中混合气的流速控制为 4000h<sup>-1</sup>，反应压力控制为 2Mpa，在 600℃下对催化剂进行充分氧化，反应 6h，得到四氧化钌气体；

4) 将流化床尾气出口导入装有 6mol/L 盐酸溶液的容器中，充分搅拌进行溶解，四氧化钌气体被吸收，得到六氯钌（III）酸溶液；

5) 将得到的六氯钌（III）酸溶液，缓慢加入 0.63g(为恰好反应所需理论量的 1.2 倍)氧化剂NaClO<sub>3</sub>粉末并保持搅拌 1.5h，促使六氯钌（III）酸被充分氧化成六氯钌（IV）酸，再加入 7.94g(为恰好反应所需理论量的 2.5 倍)的氯化铵，并加热到 70℃，保持 400 转/min速度搅拌 1h，得到六氯钌（IV）酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RuCl<sub>6</sub>]沉淀，过滤，用乙醇溶液洗涤滤饼中夹带的杂质及盐酸，烘干得到六氯钌（IV）酸铵固体；

6) 将六氯钌（IV）酸铵固体在 800℃下用含氢气体积分数 15%的氢-氮混合气进行还原处理，得到金属钌，称得金属钌重量为 2.901g。

本实施方法中 Ru 回收率为 96.7%。

## 权 利 要 求 书

1、一种氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，其特征在于：它依次包括下列步骤：

1) 将待处理的氧化铝负载钌废催化剂在 $N_2$ 氛围中升温至  $100\sim 150^{\circ}C$ ，干燥  $1\sim 2h$ ，继续升温至  $300\sim 500^{\circ}C$ ，煅烧  $2\sim 4h$ 后冷却降至室温，经研磨得到含氧化钌的黑色粉末；

2) 将所述黑色粉末置于流化床反应器中，通氮气置换  $20\sim 40min$  后切换为氢气，升温至  $200\sim 400^{\circ}C$  进行还原反应，反应压力控制为  $1\sim 2MPa$ ，反应时间控制为  $2\sim 3h$ ，废催化剂中的氧化钌还原为金属 Ru；

3) 将流化床反应器中的氢气切换为氮气，置换  $20\sim 40min$ 后，再通入氧气和臭氧的混合气体对废催化剂进行氧化，反应温度控制为  $500\sim 750^{\circ}C$ ，反应压力控制为  $1\sim 2MPa$ ，反应时间控制为  $1\sim 8h$ ，得到 $RuO_4$ 气体；

4) 将所述 $RuO_4$ 气体导入足量的  $3\sim 8mol/L$  盐酸溶液中，充分溶解，得到 $H_3RuCl_6$ 溶液；

5) 向所述 $H_3RuCl_6$ 溶液中缓慢加入过量氧化剂，并搅拌  $0.5\sim 1.5h$ ，促使 $H_3RuCl_6$ 充分氧化生成 $H_2RuCl_6$ ，然后，加入过量 $NH_4Cl$ ，加热到  $60\sim 90^{\circ}C$ ，搅拌  $1\sim 3h$ ，过滤并洗涤滤饼，得 $(NH_4)_2RuCl_6$ 固体，其中，所述氧化剂为可溶性氯酸盐；

6) 将所述 $(NH_4)_2RuCl_6$ 固体在  $450\sim 800^{\circ}C$  温度下用含氢气体积分数  $1\sim 15\%$  的氢-氮混合气还原处理，得金属 Ru。

2、根据权利要求 1 所述氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，其特征在于：所述步骤 3) 中，混合气的流速控制为  $1000\sim 4000h^{-1}$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，其特征在于：所述步骤 3) 的混合气中，臭氧的体积分数含量为  $1\sim 20\%$ 。

4、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，其特征在于：所述步骤 4) 中，盐酸的浓度为 6mol/L。

5、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，其特征在于：步骤 5) 中所加入 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 重量控制为与所述 $\text{H}_2\text{RuCl}_6$ 恰好反应所需理论值的 1.2~2.5 倍。

6、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，其特征在于：步骤 5) 中的可溶性氯酸盐为氯酸铵、氯酸钾、氯酸钠或氯酸镁中的一种或几种。

7、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，其特征在于：步骤 5) 中洗涤滤饼时采用乙醇溶液洗涤。

8、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，其特征在于：步骤 5) 中在加入 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 时，以 100~400r/min 的速率搅拌 1~3h。

9、根据权利要求 8 所述氧化铝负载钌废催化剂中钌的回收方法，其特征在于：步骤 5) 中在加入 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 时，以 200r/min 的速率搅拌 1.5~2.5h。