

## 过滤器捕集的贵金属颗粒的分析表征

韩非, 刘欣, 郝旭升, 范朝阳, 权凯栋

(中海油(山西)贵金属有限公司, 山西 晋中 030600)

**摘要:** 硝酸生产装置中的过滤器可将部分贵金属以颗粒的形式捕获回收。采用激光粒度分析仪、扫描电镜(SEM)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)、X射线光电子能谱(XPS)等手段对颗粒的粒径、形貌、成分和表面价态进行了分析表征。结果表明, 被捕获的含贵金属颗粒尺寸主要集中在10 μm, 部分贵金属颗粒呈现金属镂空结构。颗粒的元素成分较为复杂, 通过XPS对捕获的主要贵金属铂钯元素价态分析, 发现其主要以化合态形式存在。

**关键词:** 铂网; 硝酸; 过滤器; 贵金属回收

**中图分类号:** TQ111.2; O614.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)02-0042-05

### Analysis and characterization of precious metal particles captured by filters

HAN Fei, LIU Xin, HAO Xu-sheng, FAN Chao-yang, QUAN Kai-dong

(CNOOC (Shanxi) Precious Metals Co. Ltd., Jinzhong 030600, Shanxi, China)

**Abstract:** Part of the precious metal in the form of particles can be captured and recovered by filter in the nitric acid production process. The particle size, morphology, composition and surface valence of the particles were analyzed by laser particle size analyzer, scanning electron microscope (SEM), inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-AES), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the size of captured precious metal-containing particles is mainly concentrated in 10 μm, and some of them have a metal hollow structure. The elemental composition of the particles is relatively complex. The valence analysis of the captured precious metals, platinum and palladium by XPS reveals that they mainly exist in the form of compound state.

**Key words:** platinum gauze; nitric acid; filter; precious metals recovery

硝酸的生产工艺主要分为高压法、常压法(极少)及双加压法<sup>[1]</sup>。硝酸生产以氨、氧为原料, 通过铂网催化实现两者充分燃烧化合。在硝酸生产中, 铂网的工作温度为850°C~880°C, 同时在高压气流的持续冲击下, 部分贵金属元素离开铂网表面, 顺气流进入系统的后端。通过在铂网的后端加装氮氧化物气体粉尘过滤器(以下简称“过滤器”)捕集含贵金属的颗粒, 铂网使用一个周期(180~200 d)后, 由于颗粒堵塞, 压差增大, 将过滤材料进行处理, 回收其中的贵金属<sup>[2]</sup>。

截止2019年底, 国内27万t/a及以上硝酸装置有31套, 15~27万t/a硝酸装置48套, 15万t/a

以下装置34套。铂网是硝酸生产过程中的核心部件, 其消耗是硝酸生产过程中仅次于氨的第二大成本, 约占总生产成本的5%~8%<sup>[3]</sup>。过滤器在一个铂网使用周期内, 对贵金属的捕集量平均为铂网损失量的15%~25%, 产生良好的收益。据不完全统计, 国内加装过滤器的硝酸装置约60套。现阶段, 硝酸装置在设计建设阶段即考虑加装过滤器成为目前的趋势。中海油(山西)贵金属有限公司开发的过滤器经过设计优化与滤材的创新, 具有压差低、收率高、易于维护等特点, 目前国内有29套硝酸装置加装该过滤器。

过滤器位于高温气换热器的后端直管道或弯头

处, 由外壳、档板、多个滤筒和复合过滤材料组合而成, 其中滤孔孔径为  $0.2\ \mu\text{m}$ , 当含有贵金属颗粒的气体通过过滤器时, 过滤材料对过滤孔径直径以上的颗粒进行有效拦截。过滤材料与过滤颗粒的相互作用直接影响过滤效果, 颗粒的平均粒径过大会导致滤材孔道的堵塞, 造成压差升高, 严重时影响机组的蒸汽产量。

系统研究含贵金属颗粒的形貌、粒径及化学成分对于滤材结构的设计优化和提高回收率具有重要的指导意义, 而且有利于对后续贵金属提纯回收工艺的选择。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验使用的样品为分别拆解自 5 台双加压机组所安装的过滤器, 配套使用铂网均为中海油(山西)贵金属有限公司所提供的 DEC 功能网, 贵金属比例为 Pt:Rh:Pd=63%:3.5%:33.5%。每台过滤器中任意选出一只滤筒, 拆解后取出滤材(厚度 $<10\ \text{mm}$ ), 每片滤材剪切 2 块为  $100\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}$ 。每 5 块不同滤筒的滤材为一组样品, 分别制作成相同的两组样品。

取一组样品放入一个 2 L 烧杯中, 加入 1 L 去离子水, 超声波震荡处理。在超声处理过程中使用玻璃棒不断搅拌, 加速粉尘从滤材表面脱落。滤材颜色由初始的灰黑色变为浅白色, 去离子水颜色由无色变为黑色。超声处理 30 min 后, 捞出滤材, 取清洗后的浑浊液体稀释 20 倍, 得到实验样品 1。

取另一组样品通过机械振动的方式, 将滤材表面的颗粒与滤材分离。合并收集颗粒物后得到实验样品 2。

### 1.2 分析表征

使用激光粒度仪(马尔文帕纳科 Mastersizer 3000 型)进行粒度分析。测量量程  $0.01\sim 3500\ \mu\text{m}$ , 粒子形态为悬浮液, 数据采集速率 10 kHz, 典型测量时间 $<10\ \text{s}$ , 重复性 $\pm 0.5\%$ , 精确度 $\pm 1\%$ 。使用扫描电子显微镜(SEM, 日本电子株式会社 JSM-6700F 型)和能谱仪(牛津仪器 X-MAX 20 型)进行样品的形貌和元素分析。使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES, 美国 Thermo iCAP 6300 型)对样品进行元素含量定量分析。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 英国 Kratos 公司 AXIS Ultra DLD 型)对样品进行化合价态分析, 对铂、钯、铑 3 种元素进行谱峰的精细扫描。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒径分析

使用激光粒度仪对样品 1 进行粒度分析。由于附着在滤材上的含贵金属颗粒物无法直接使用激光粒度仪进行分析, 故本实验对滤材做超声波处理, 使得颗粒物进入液相, 成为满足粒度分析的样品。测试结果如图 1 所示。

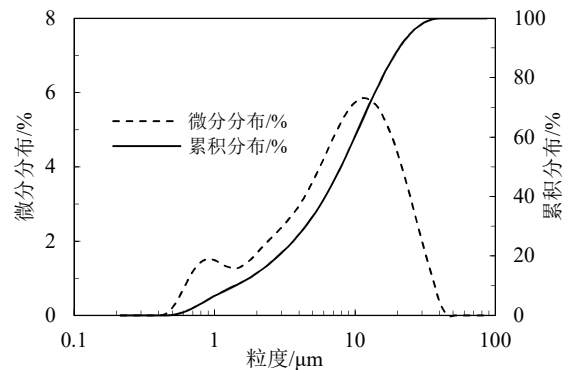


图 1 含贵金属颗粒的粒度分布图

Fig.1 Size distribution map of particle containing precious metal

由图 1 可见, 含贵金属颗粒的颗粒度呈近似正态分布。颗粒粒径集中在  $10\ \mu\text{m}$ , 最大粒径  $40.1\ \mu\text{m}$ , 最小粒径  $0.46\ \mu\text{m}$ , 测定得到平均粒径为  $7.89\ \mu\text{m}$ , 粒径小于  $1.39\ \mu\text{m}$  的颗粒占可测量颗粒总数的 10%, 粒径小于  $20.5\ \mu\text{m}$  的颗粒占可测量颗粒总数的 90%。过滤器能够将  $0.2\ \mu\text{m}$  以上颗粒有效拦截, 实际拦截效果与设计相符。

### 2.2 形貌分析

在硝酸系统中, 空气与氨气在混合前均需要经过过滤以去除固体颗粒, 过滤效率达到 99%, 其中空气过滤器可对  $0.5\ \mu\text{m}$  以上的颗粒物进行有效拦截。液氨经过滤蒸发后, 经过液氨过滤器, 可对  $3\ \mu\text{m}$  以上的颗粒物进行有效拦截。样品 1 的 SEM 图像如图 2 所示。由图 2(a)可见, 部分小颗粒被吸附拦截在滤材(过滤棉)纤维表面; 从滤材上震荡剥离获得的颗粒结构疏松(图 2(b)), 主要来源可能为氧化铝填料、管道内的脱落物等杂质, 其次为铂网损失产生的颗粒; 图 2(c)为进一步放大观察到的具有镂空状结构的颗粒。

图 3 为图 2(c)的元素面扫描分布图, 经分析, 颗粒物中检测到铂、铑、钯贵金属元素, 同时也检测到钾、氧、铁等非贵金属元素。图 2(c)具有镂空

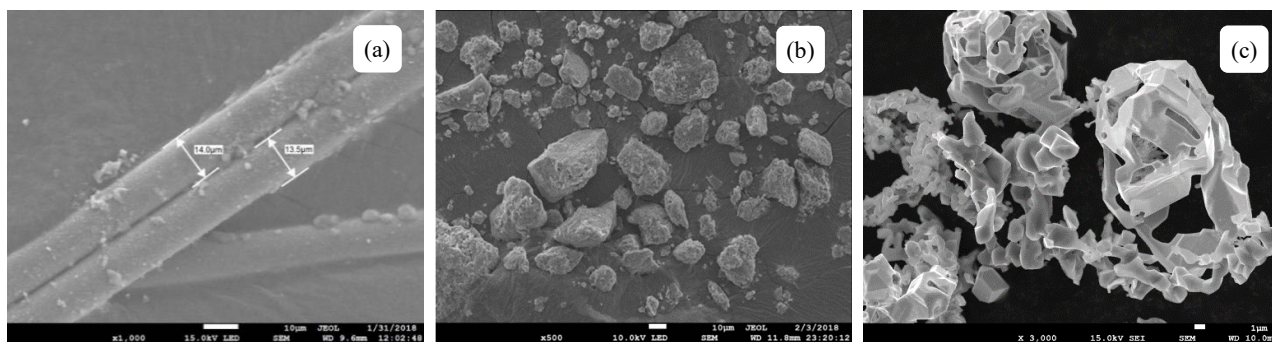


图 2 典型的具有晶态结构的铂合金颗粒

Fig.2 Typical platinum alloy particles with crystalline structure

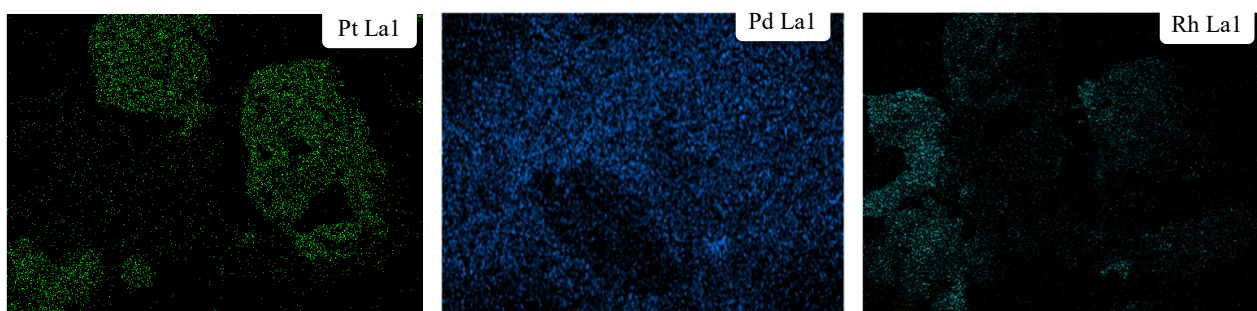


图 3 元素 EDS 面扫描分布

Fig.3 Element distribution of EDS surface scanning

状结构的物质主要成分为贵金属，其独立于其他颗粒的存在。可能的形成原因为金属在高温高压强气流的工作环境中，铂网表面生成“笼状物”，离散的合金颗粒在气流的冲刷作用下脱落。铂合金颗粒以完整的晶态形式离开铂网表面，随气流进入铂网的后系统。离散铂合金颗粒的直径小于铂网丝径。

### 2.3 元素含量分析

颗粒成分较为复杂，该成分主要来源为空气、设备内的构件、填充材料及部分机组氧化亚氮减排催化剂破碎产生的粉尘。采用 ICP-AES 分析了样品 1 中 30 种元素的含量，表 1 列出了含量在 0.1% 以上的元素含量测定值。

根据表 1 数据，粉末中铂、铑、钯含量分别为 2.01%、0.01% 和 1.42%，贵金属总含量占全部颗粒的 3.44%。折算比例为 Pt:Rh:Pd=58.4%:0.29%:41.3%。与原料(Pt:Rh:Pd=63%:3.5%:33.5%)相比，铑低钯高。

### 2.4 贵金属铂铑钯价态分析

对 2 样品进行 XPS 扫描，图 4 是样品表面 Pt 4f、Pd 3d 和 Rh 3d 的 XPS 精细谱，对谱线进行分峰拟合<sup>[4-16]</sup>，计算得到样品中铂、钯、铑元素各价态所占比例列于表 2。

表 1 元素含量分析(ICP-AES)

Tab.1 Element content analysis (ICP-AES)

元素	$\omega$	元素	$\omega$	元素	$\omega$
Pt	2.01%	Cu	4.30%	K	0.23%
Rh	0.01%	Fe	11.73%	Na	2.67%
Pd	1.42%	Mn	0.17%	W	0.14%
Al	0.37%	Ni	2.31%	As	0.15%
B	0.11%	Sn	0.81%	Er	0.28%
Cr	1.48%	Zn	0.46%		

表 2 样品表面 Pt、Pd 和 Rh 的状态

Tab.2 Surface states of Pt, Pd and Rh

元素轨道	价态	比例/%
Pt 4f	Pt <sup>0</sup>	22.24
	Pt <sup>2+</sup>	40.13
	Pt <sup>4+</sup>	37.63
Pd 3d	Pd <sup>0</sup>	26.03
	Pd <sup>2+</sup>	69.52
	Pd <sup>4+</sup>	4.45
Rh 3d	Rh <sup>3+</sup>	67.02
	Rh <sup>3+δ</sup>	32.98

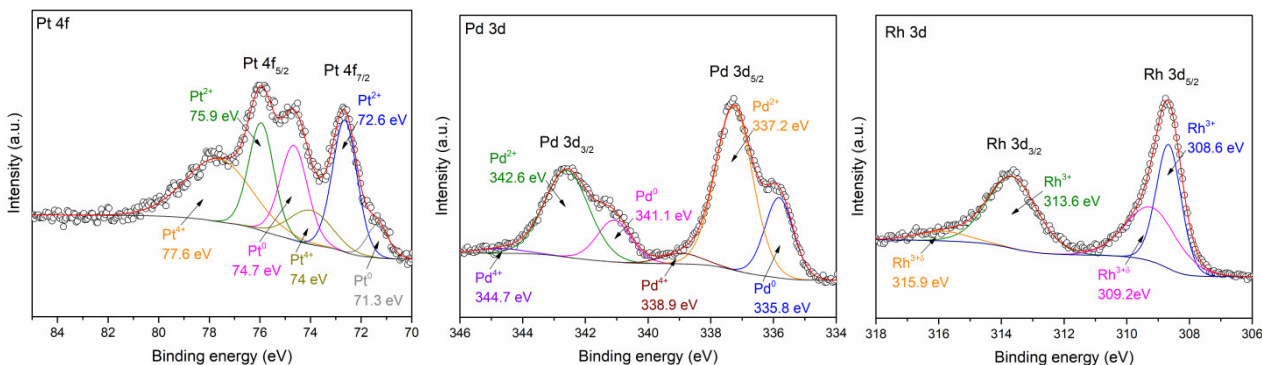


图 4 Pt 4f、Pd 3d 和 Rh 3d 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of Pt 4f, Pd 3d and Rh 3d

DEC 功能网催化剂由铂、铑、钯 3 种元素组成，其中贵金属质量分数分别为 Pt>60%，Rh<5%，Pd 25%~35%，填充层数为 9~12 层。铂网反应区温度为 860℃，气体粉尘过滤器捕集区的温度约为 360℃。由 XPS 分析可知，DEC 功能网在高温高压条件下发生损失的主要原因是贵金属形成氧化态薄膜<sup>[17-19]</sup>，反应中生成的铂随气流脱落<sup>[20]</sup>：



PdO 在降温过程中发生分解：



故检测到钯的存在，而氧化铑在该温度区间不与其他金属和氧化物反应，直接流入到系统后端，故未检测到铑的存在。该结果验证了铂网的损失主要是由于生成的气态氧化物的挥发<sup>[21]</sup>，且挥发造成的损失远大于由于机械冲刷造成的损失，故在未来的实验研究中通过改善合金金属蒸气压来减少贵金属损失是一个可行的方向。

此外，氧化物在管道高速气流的传动中冷却凝结为固态，可能形成的固体颗粒尺寸较小，0.2 μm 过滤精度的滤材无法有效拦截。对压力损失不太敏感的机组，可通过对滤材精细化设计使之孔径小于 0.2 μm，可提高贵金属的回收率。

### 3 结论

1) 硝酸装置铂网回收过滤器的过滤直径为 0.2 μm，所捕获的颗粒集中于 10 μm，平均粒径为 7.89 μm。在过滤器设计中，为有效捕集含贵金属颗粒，过滤直径建议小于 7.89 μm。

2) 颗粒中贵金属铂、钯存在金属态和氧化态两种形态，铑仅以氧化态存在。颗粒中贵金属含量占 3.44%，其他成分较为复杂。铂网在高温下挥发造成

的损失远大于由于机械冲刷造成的损失，后期可通过改善滤材的吸附性能，提高贵金属的回收率。

3) 对于压力损失不太敏感的机组，在保证压力损失在机组可接受范围内，通过优化滤材过滤孔径的尺寸，增加贵金属的综合收益率。

### 参考文献：

- [1] 韩非, 刘欣. 两种钯合金网在硝酸催化网中捕集铂的比较[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 31-35.  
HAN F, LIU X. Comparison of Pt catchment between two Pd alloy in nitric acid catalyst gauze[J]. Precious Metals, 2017, 38(1): 31-35.
- [2] 杨桂生, 王欢, 赵雨, 等. 从硝酸工业过滤器回收铂族金属的工艺研究[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 39-42.  
YANG G S, WANG H, ZHAO Y, et al. Study on recovering of platinum metals from recovery filter in nitric acid industry[J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 39-42.
- [3] 董海刚, 赵家春, 吴跃东, 等. 从废铂合金催化网中回收铂、钯、铑[J]. 贵金属, 2022, 43(1): 39-43.  
DONG H G, ZHAO J C, WU Y D, et al. Recovery of platinum, palladium and rhodium from waste platinum alloy catalytic gauze[J]. Precious Metals, 2022, 43(1): 39-43.
- [4] DENG K, XU Y, YANG D, et al. Pt-Ni-P nanocages with surface porosity as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and methanol oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(16): 9791-9797.
- [5] KENTARO I, SATOSHI M, SHOTA M, et al. Enhanced oxygen reduction reaction performance of size-controlled Pt nanoparticles on polypyrrole-functionalized carbon nanotubes[J]. Dalton Transactions, 2019, 48(21): 7130-7137.



- [6] FAN J J, FAN Y J, WANG R X, et al. A novel strategy for the synthesis of sulfur-doped carbon nanotubes as a highly efficient Pt catalyst support toward the methanol oxidation reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(36): 19467-19475.
- [7] BEILI Y, HAOJIE Z, YUE Z, et al. A direct solvent-free conversion approach to prepare mixed-metal metal-organic frameworks from doped metal oxides[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(29): 3587-3590.
- [8] ARMIN N, YAROSLAVA L, TOMÁŠ S, et al. Surface sites on Pt-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts probed by CO adsorption: a synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(45): 24747-24754.
- [9] SUN D, LI P, WANG X, et al. Heterogeneous photocatalytic anaerobic oxidation of alcohols to ketones by Pt-mediated hole oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(79): 11847-11850.
- [10] WANG Z L, YAN J M, WANG H L, et al. Au@Pd core-shell nanoclusters growing on nitrogen-doped mildly reduced graphene oxide with enhanced catalytic performance for hydrogen generation from formic acid[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(41): 12721-12725.
- [11] WANG R, WU Z, CHEN C, et al. Graphene-supported Au-Pd bimetallic nanoparticles with excellent catalytic performance in selective oxidation of methanol to methyl formate[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(74): 8250-8252.
- [12] DU X, DONG F, TANG Z, et al. Precise design and synthesis of Pd/InO<sub>x</sub>@CoO<sub>x</sub> core-shell nanofibers for the highly efficient catalytic combustion of toluene[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(22): 12133-12145.
- [13] QI D, LIU S, CHEN H, et al. Rh nanoparticle functionalized heteroatom-doped hollow carbon spheres for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(7): 3125-3131.
- [14] ZHENG H, HUANG X, GAO H, et al. Decorating cobalt phosphide and rhodium on reduced graphene oxide for high-efficiency hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 34: 72-79.
- [15] SATORU I, XIUBING H, SATOSHI M, et al. Reversible low-temperature redox activity and selective oxidation catalysis derived from the concerted activation of multiple metal species on Cr and Rh-incorporated ceria catalysts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(37): 20868-20877.
- [16] YANG H C, LEE M W, HWANG H S, et al. Study of cerium-promoted rhodium alumina catalyst as a steam reforming catalyst for treatment of spent solvents[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(9): 831-836.
- [17] 宁远涛. 硝酸工厂回收铂的原理与方法[J]. *贵金属*, 1996, 17(1): 43-50.
- NING Y T. Principles and methods of platinum recovery in nitric acid plant[J]. *Precious Metals*, 1996, 17(1): 43-50.
- [18] 奚正平, 汤慧萍. 烧结金属多孔材料[M]. 北京: 冶金工业出版社: 2009: 30-31.
- [19] 宁远涛, 邓德国, 王永立. Pt-Rh 合金的高温挥发[J]. *贵金属*, 1990, 11(2): 12-17.
- [20] 宁远涛. 硝酸工厂铂合金催化网的铂耗[J]. *贵金属*, 2018, 39(1): 9-15.
- NING Y T. Platinum loss from platinum alloy catalyst gauzes in nitric acid plants[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(1): 9-15.
- [21] 宁远涛, 杨正芬, 赵怀志, 等. 硝酸生产用的 Pt-Pd-Rh 催化剂表面状态研究[J]. *贵金属*, 1999, 20(1): 1-9.
- NING Y T, YANG Z F, ZHAO H Z, et al. Research on surface state of Pt-Pd-Rh catalysts used in nitric acid preparation[J]. *Precious Metals*, 1999, 20(1): 1-9.