



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Εκχύλιση πολύτιμων και κρίσιμων μετάλλων από
εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μικέλη Ελένη

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας
Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Εκχύλιση πολύτιμων και κρίσιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων

Μικέλη Ελένη

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από τη τριμελή επιτροπή στις/...../.....

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής,(Υπογραφή)

Στυλιανή Αγατζίνη - Λεονάρδου, Καθηγήτρια,(Υπογραφή)

Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια,(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

Copyright © Μικέλη Ελένη, 2018. Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με θέμα «Εκχύλιση πολύτιμων και κρίσιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Όλη η ερευνητική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π από τον Φεβρουάριο μέχρι τον Ιούλιο του 2018, υπό την επίβλεψη του κ. Δημήτριου Πάνια, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με τη βοήθεια και τις συμβουλές τους, με οδήγησαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της και θα ήθελα να τους αναφέρω ξεχωριστά, εκφράζοντας την ευγνωμοσύνη μου.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, **Δημήτριο Πάνια** Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την ανάθεση ενός ιδιαίτερα ενδιαφέροντος θέματος, για τις ανεκτίμητες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, αλλά και συνολικότερα για το ενδιαφέρον που μου ενέπνευσε το επιστημονικό αντικείμενο της Διπλωματικής Εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την **Δρ. Ιωάννα Γιαννοπούλου**, καθώς χωρίς την καθημερινή βοήθεια και καθοδήγησή της η πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας αυτής θα ήταν αδύνατη. Δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω τη **Σωτηρία Παπαγιάννη**, ερευνήτρια στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας την οποία θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά για την υποστήριξή της και τη βοήθεια της ανά πάσα στιγμή όλους αυτούς τους μήνες. Ευχαριστίες οφείλω συνολικά στους συναδέλφους από το εργαστήριο για τη σημαντική συνεισφορά τους στην πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου, στους γονείς μου, **Γιώργο και Χρύσα** και στην αδερφή μου **Εύη**, για τη διαρκή τους στήριξη και το γεγονός ότι αποτέλεσαν για εμένα αστείρευτη πηγή έμπνευσης και ενθάρρυνσης όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Η μεγάλη αύξηση της χρήσης αυτοκινητών έχει οδηγήσει στη συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή καταλυτικών μετατροπέων, με άμεση συνέπεια την αύξηση ζήτησης των πολύτιμων μετάλλων που χρησιμοποιούνται σε αυτούς (μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου - PGMs). Τα περιορισμένα αποθέματα των μετάλλων αυτών παγκοσμίως, καθιστούν την ανακύκλωση των εξοφλημένων καταλυτών αναγκαία.

Αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η εργαστηριακή διερεύνηση μιας νέας, καινοτόμου μεθόδου ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων Pt, Pd και Rh από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινητών, χρησιμοποιώντας εναλλακτικά μέσα- πράσινους διαλύτες- τα ιοντικά υγρά. Η βασική ιδέα που οδήγησε προς την κατεύθυνση αυτής της έρευνας ήταν η αναζήτηση μιας μεθόδου που θα επιτρέψει την ανάκτηση των PGMs από εξοφλημένους καταλύτες, περιορίζοντας τα μειονεκτήματα των υφιστάμενων μεθόδων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τη χρήση ισχυρών οξέων σε μεγάλες ποσότητες και την υψηλή κατανάλωση ενέργειας.

Η νέα μέθοδος που εξετάστηκε αποτελεί μια υδρομεταλλουργική μέθοδο που βασίζεται στην οξειδωση των μετάλλων αυτών και τη μεταφορά τους από τον καταλύτη σε ένα ιοντικό διάλυμα μέσω της διάλυσης / συμπλοκοποίησής τους. Ως μέσο οξειδωσης των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), ενώ το ιοντικό υγρό που επιλέχθηκε ως εκχυλιστικό μέσο / συμπλοκοποιητής των μεταλλικών ιόντων είναι το $[Hbet][Tf_2N]$.

Αρχικά, μελετήθηκε το εκχυλιστικό σύστημα $[Hbet][Tf_2N]-H_2O-H_2O_2$ ως προς τις βασικές του ιδιότητες. Προσδιορίστηκε η οξύτητα και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του συστήματος, συναρτήσεως της περιεκτικότητάς του σε νερό και της συγκέντρωσής του σε υπεροξείδιο του υδρογόνου. Επιπλέον, έγινε χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε (εξοφλημένοι καταλύτες αυτοκινητών) ως προς τη χημική και ορυκτολογική σύστασή της. Κατά την πειραματική διαδικασία μελετήθηκε η επίδραση του οξειδωτικού μέσου, της περιεκτικότητας του συστήματος σε νερό, της θερμοκρασίας εκχύλισης καθώς και της ταχύτητας ανάδευσης, στην ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, είναι εφικτή η ανάκτηση των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινητών στο σύστημα $[Hbet][Tf_2N]-H_2O-H_2O_2$. Οι πλέον βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση των PGMs στο σύστημα αυτό είναι η θερμοκρασία εκχύλισης και η περιεκτικότητα του συστήματος σε νερό. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι, το ιοντικό υγρό $[Hbet][Tf_2N]$ μπορεί να δράσει επιλεκτικά για την εκχύλιση του Rh έναντι του Pd από τους εξοφλημένους καταλύτες, επιτυγχάνοντας ποσοστά ανάκτησης 62% και 14% αντιστοίχως. Ωστόσο, η χαμηλή ανάκτηση του Pd φαίνεται να οφείλεται μάλλον σε παθητικοποίηση του μετάλλου αυτού, λόγω δηλητηρίασης του καταλύτη από τους αέριους ρύπους της εξάτμισης του αυτοκινητού. Επιπλέον, στο σύστημα $[Hbet][Tf_2N]-H_2O-H_2O_2$, εκχυλίζονται τα μέταλλα La και Al, ενώ τα μέταλλα Ce, Zr, Mg, και Si, παραμένουν αδιάλυτα.

Abstract

The major rise of cars has led to an increasing production of catalytic converters, resulting in an increase in the demand for precious metals used for their production (Platinum Group Metals - PGMs). The limited deposits of these metals globally, make necessary the recycling of the spent automotive catalysts.

The subject of this Diploma Thesis is the experimental investigation of an innovative method for the recovery of the precious metals Pt, Pd and Rh from the exhausted automotive catalytic converters, using alternative media -“*green solvents*”- the ionic liquids. The basic idea of this research was to find a method that would allow the recovery of PGMs from spent automotive catalysts, limiting the disadvantages of existing methods that use large quantities of strong acids and have high energy consumption.

The new method examined is a hydrometallurgical process based on the oxidation of these metals and their transfer from the solid catalyst to a solution by solubilization / complexation. The oxidant used is hydrogen peroxide (H_2O_2) and the ionic liquid selected as extractant/ligand is [Hbet][Tf₂N].

Initially, the main properties of the extraction system [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂ were studied. The acidity and redox potential of the system were determined, as a function of water content and the concentration of hydrogen peroxide. The raw material used in this investigation comprised of spent automotive catalysts, which were characterized in terms of chemical and mineralogical composition, after crushing and grinding. The experimental study of the PGMs leaching process focused on investigating the influence of the main process parameters, namely oxidant concentration, water content of the system, leaching temperature and stirring rate, on the recovery of PGMs.

According to the experimental results, the most important factors influencing the leaching of PGMs in the [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂ system is the temperature and the content of the system's water. It was also found that the [Hbet][Tf₂N] ionic liquid can act as leaching agent selectively for the extraction of Rh versus Pd, achieving recovery rates of 62% and 14%, respectively. However, the low recovery yield for Pd was rather attributed to this metal passivation, occurring due to the catalyst poisoning caused by the exhausted fumes. In addition, there are indications that other metals are also extracted in this system, such as La and Al, while the metals Ce, Zr, Mg, and Si were not dissolved.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Abstract	iii
Κατάλογος Σχημάτων	vi
Κατάλογος Πινάκων	viii
Κεφάλαιο 1^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1 Καταλυτικοί Μετατροπείς Αυτοκινήτων	2
1.1.1 Εισαγωγή.....	2
1.1.2 Δομή καταλυτικών μετατροπέων TWCs.....	3
1.1.3 Η σπουδαιότητα των PGMs για τους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων	6
1.2 Ανακύκλωση Πολυτίμων Μετάλλων απο Εξοφλημένους Καταλύτες	9
1.2.1 Η απενεργοποίηση ενός καταλυτικού μετατροπέα	9
1.2.2 Διαχείριση εξοφλημένων καταλυτών.....	11
1.2.3 Ανάκτηση των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων.....	13
1.3 Η Εφαρμογή των Ιοντικών Υγρών στην Ανάκτηση των PGMs.....	21
1.3.1 Η φιλοσοφία της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.....	21
1.3.2 Πλεονεκτήματα προτεινόμενου συστήματος εκχύλισης.....	22
1.3.3 Τα ιοντικά υγρά στην μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων.....	23
Κεφάλαιο 2^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	25
2.1 Η Επιλογή Ιοντικού Υγρού	26
2.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf ₂ N]	29
2.1.2 Προσδιορισμός βασικών ιδιοτήτων στο σύστημα [Hbet][Tf ₂ N]-H ₂ O	30
2.2 Το Εκχυλιστικό Σύστημα [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂.....	32
2.2.1 Μελέτη δυναμικού οξειδωαναγωγής του συστήματος [Hbet][Tf ₂ N]-H ₂ O-H ₂ O ₂	33
2.2.2 Μελέτη οξύτητας του συστήματος [Hbet][Tf ₂ N]-H ₂ O-H ₂ O ₂	34
2.2.3 Υδατικά η ιοντικά διαλύματα;.....	36

2.3	Μελέτη Εκχυλιστικής Συμπεριφοράς Συστήματος.....	38
2.3.1	Χαρακτηρισμός εξοφλημένου καταλύτη	38
2.3.2	Πειραματικές διατάξεις, διαδικασίες και παράμετροι που μελετήθηκαν.....	41
2.3.3	Δυσκολίες στην αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.....	44
Κεφάλαιο 3^ο – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....		47
3.1	Μελέτη Παραμέτρων.....	48
3.1.1	Επίδραση της συγκέντρωσης σε οξειδωτικό μέσο.....	48
3.1.2	Επίδραση της προσθήκης νερού.....	49
3.1.3	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	50
3.1.4	Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης.....	51
3.1.5	Μελέτη σφάλματος στον υπολογισμό των ανακτήσεων.....	53
Κεφάλαιο 4^ο - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		55
<i>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</i>		58

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. Η λειτουργία των TWCs σχηματικά	2
Σχήμα 2. Δομή τυπικού καταλυτικού μετατροπέα	3
Σχήμα 3 Φωτογραφίες μονόλιθου κεραμικού (αριστερά) και μεταλλικού (δεξιά)	4
Σχήμα 4. Επίστρωση (washcoat) σχηματικά σε μεταλλικό (αριστερά) και κεραμικό (δεξιά) μονόλιθο	5
Σχήμα 5. Ο ρόλος των PGMs στις καταλυτικές αντιδράσεις	6
Σχήμα 6. Παγκόσμια ζήτηση σε Λευκόχρυσο (2013-2018).....	7
Σχήμα 7. Παγκόσμια ζήτηση σε Παλλάδιο (2013-2018)	8
Σχήμα 8. Παγκόσμια ζήτηση σε Ρόδιο (2013-2018)	8
Σχήμα 9. Θερμική απενεργοποίηση καταλύτη	10
Σχήμα 10. Σύγκριση της συνολικής ζήτησης σε PGMs για εφαρμογές καταλυτικών μετατροπέων με την συνολική δευτερογενή παραγωγή PGM με πρώτη ύλη καταλύτες αυτοκινήτων	14
Σχήμα 11. Ποσοστό δευτερογενούς παραγωγής PGMs που χρησιμοποιούν οι καταλύτες ως πρώτη ύλη.....	14
Σχήμα 12. Συνοπτικό διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργικών μεθόδων ανάκτησης PGMs από καταλύτες	15
Σχήμα 13. Συνοπτικό διάγραμμα ροής των υδρομεταλλουργικών τεχνικών για την ανάκτηση των PGMs από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων	17
Σχήμα 14. Μοριακή δομή των ιόντων του $[Hbet][Tf_2N]$	26
Σχήμα 15. Τυπικό σύστημα ροής εκχυλιστικών μεθόδων που χρησιμοποιείται το $[Hbet][Tf_2N]$ ως μέσο εκχύλισης.....	27
Σχήμα 16. Ιξώδες του καθαρού και του κορεσμένου σε νερό $[Hbet][Tf_2N]$ συναρτήσει της θερμοκρασίας	29
Σχήμα 17. Μεταβολή του pH του $[Hbet][Tf_2N]-H_2O$ σε τρεις περιεκτικότητες σε νερό, στους 60°C.....	30

Σχήμα 18. Μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του [Hbet][Tf ₂ N]-H ₂ O σε τρεις περιεκτικότητες σε νερό, στους 60°C.....	31
Σχήμα 19. Μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του συστήματος [Hbet][Tf ₂ N]-H ₂ O-H ₂ O ₂ , συναρτήσει της περιεκτικότητας νερού και της συγκέντρωσης [H ₂ O ₂] (60°C)33	
Σχήμα 20. Μεταβολή του pH του συστήματος [Hbet][Tf ₂ N]-H ₂ O-H ₂ O ₂ , συναρτήσει της περιεκτικότητας νερού και της περιεκτικότητας της συγκέντρωσης (60°C)	34
Σχήμα 21. Μεταβολή του pH του συστήματος [Hbet][Tf ₂ N]-H ₂ O-H ₂ O ₂ σε σύγκριση με αντίστοιχο υδατικό δ/μα HCl, στους 60°C	35
Σχήμα 22. Μεταβολή του λόγου των μορίων νερού/ιοντικού υγρού σε συνάρτηση με τη περιεκτικότητα σε νερό	36
Σχήμα 23. Πρώτη ύλη πειραμάτων «RSC».....	38
Σχήμα 24. Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων XRD για το “RSC”	40
Σχήμα 25. Πειραματική διάταξη: (α) μηχανική ανάδευση, (β) συμπυκνωτής ατμών, (γ) αναδευτήρας, (δ) πεντάλαιμη κεφαλή, (ε) γυάλινο δοχείο αντίδρασης, (στ) θερμοαντική πλάκα, (ζ) ρυθμιστής θερμοκρασίας και ταχύτητας ανάδευσης (controller)	41
Σχήμα 26. Διάταξη διήθησης (αριστερά), στερεό υπόλειμμα κατά τη διήθηση (επάνω) και μετά (κάτω).....	42
Σχήμα 27. Ανακτήσεις των μετάλλων Rh (πράσινο χρώμα) και Pd (κίτρινο χρώμα) χωρίς τη προσθήκη H ₂ O ₂ (αριστερά) και με την προσθήκη H ₂ O ₂ , συγκέντρωσης 0,1M (δεξιά). Συνθήκες πειραμάτων: περιεκτικότητα νερού = 5% κατ’ όγκο, T =90°C, πυκνότητα πολφού=10%, t=24h, ταχύτητα ανάδευσης=220rpm.	48
Σχήμα 28. Ανακτήσεις των μετάλλων Rh (πράσινο χρώμα) και Pd (κίτρινο χρώμα) για το 5% κατ’ όγκο νερό (αριστερά) και για 40% κατ’ όγκο νερό (δεξιά). Συνθήκες πειραμάτων: [H ₂ O ₂]=0,1M, T=90°C, πυκνότητα πολφού=10%, t=24h, ταχύτητα ανάδευσης=220rpm. 49	
Σχήμα 29. Ανακτήσεις των μετάλλων Rh (πράσινο χρώμα) και Pd (κίτρινο χρώμα) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συνθήκες πειραμάτων: περιεκτικότητα νερού = 40% κατ’ όγκο, [H ₂ O ₂]=0,1M, πυκνότητα πολφού=10%, t=24h, ταχύτητα ανάδευσης=220rpm	50

Σχήμα 30. Ανακτήσεις των μετάλλων Rh (αριστερά) και Pd (δεξιά) για ταχύτητα ανάδευσης 400rpm και 220rpm. Συνθήκες πειραμάτων: περιεκτικότητα νερού = 40% κατ' όγκο, [H ₂ O ₂]=0,1M, T=90°C, πυκνότητα πολφού=10%, t=24h.	52
Σχήμα 31. Μεταβολή της ανάκτησης Pd συναρτήσει της μεταβολής της μάζας του στερεού υπολείμματος.....	54

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Συγκεντρωτικός πίνακας μετάλλων που έχουν εξαχθεί με τη χρήση ιοντικών υγρών	23
Πίνακας 2. Χημική ανάλυση - RSC	39
Πίνακας 3. Μελετώμενοι παράγοντες εκχύλισης	43
Πίνακας 4. Σειρές πειραμάτων με τις αντίστοιχες συνθήκες	44
Πίνακας 5. Συνθήκες πειραμάτων μελέτης συγκέντρωσης οξειδωτικού	48
Πίνακας 6. Συνθήκες πειραμάτων μελέτης περιεκτικότητας σε νερό	49
Πίνακας 7. Συνθήκες πειραμάτων μελέτης επίδρασης θερμοκρασίας	50
Πίνακας 8. Συνθήκες πειραμάτων μελέτης στροφών ανάδευσης	51

Κεφάλαιο 1^ο

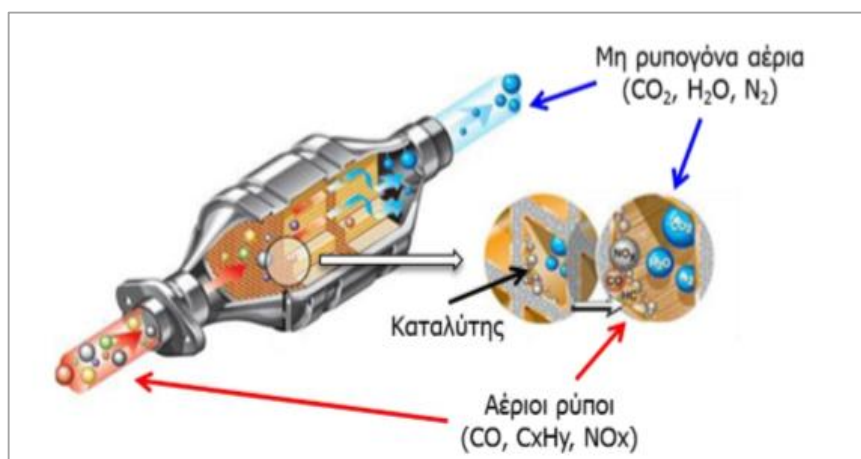
Θεωρητικό μέρος

1.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΙΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ

1.1.1 Εισαγωγή

Η ευρεία χρήση των αυτοκινήτων έχει προσφέρει τη δυνατότητα εύκολης μετακίνησης για τον άνθρωπο που θα ήταν αδιανόητη κάποιες δεκαετίες πριν. Ωστόσο, η μαζική χρήση οχημάτων με κινητήρες εσωτερικής καύσης προκαλεί και σημαντικά προβλήματα περιβαλλοντικής ρύπανσης. Η λειτουργία των κινητήρων των αυτοκινήτων βασίζεται στην καύση υδρογονανθράκων, είτε ως καύσιμο ντίζελ (diesel) είτε ως αμόλυβδη βενζίνη. Τα καύσιμα αυτά, αποτελούνται ουσιαστικά από ένα μείγμα παραφινών και αρωματικών υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα κατά την ατελή καύση τους να παράγονται αέρια παραπροϊόντα επικίνδυνα για την υγεία και το περιβάλλον. Οι σημαντικότεροι ρύποι που εκπέμπονται εξαιτίας της ατελούς καύσης στο εσωτερικό ενός κινητήρα είναι οι *υδρογονάνθρακες (HCs)*, τα *οξείδια του αζώτου (NO_x)* και το *μονοξείδιο του άνθρακα (CO)*.

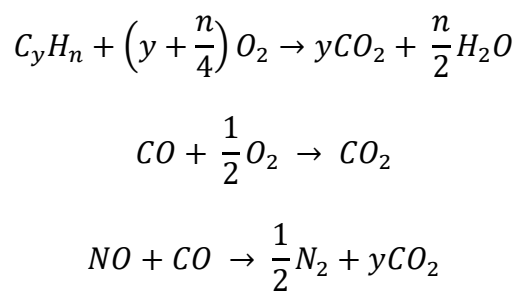
Το 1970 ξεκίνησαν να λαμβάνονται μέτρα για την ελαχιστοποίηση των εκπεμπόμενων ρύπων, με τον περίφημο νόμο Clean Act Air που εφαρμόστηκε στις ΗΠΑ και στη συνέχεια αντίστοιχα μέτρα λήφθηκαν στην Ιαπωνία και στην Ευρώπη. Έτσι ξεκίνησε η ανάπτυξη τεχνολογίας επεξεργασίας και ελέγχου των εκπεμπόμενων ρύπων μέσω των καταλυτικών μετατροπέων. Από το 1975, όπου χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά καταλυτικοί μετατροπείς, μέχρι και σήμερα η εξέλιξη της τεχνολογίας και οι συνεχείς απαιτήσεις για μείωση των αέριων εκπομπών έχουν οδηγήσει στην χρήση τριοδικών καταλυτών.



Σχήμα 1. Η λειτουργία των TWCs σχηματικά

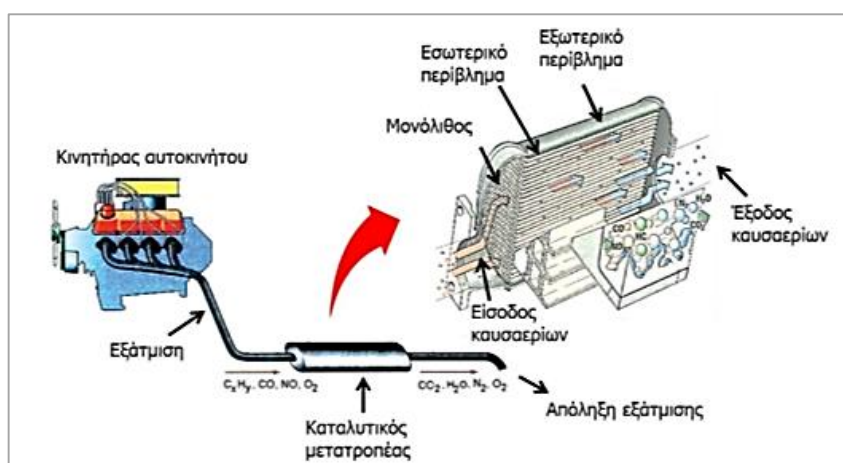
Οι τριοδικοί καταλύτες (**Three Way Catalysts – TWCs**) έχουν ως αρχή λειτουργίας την ταυτόχρονη μετατροπή όλων των ρύπων των καυσαερίων, όπως οι υδρογονάνθρακες ατελούς καύσης, μονοξείδιο του άνθρακα και οξείδια του αζώτου, σε λιγότερο βλαβερές και περιβαλλοντικά αποδεκτές ουσίες, όπως διοξείδιο του άνθρακα, νερό και άζωτο [1-3].

Συγκεκριμένα, στους TWCs επιτυγχάνεται ταυτόχρονη οξείδωση των HCs και CO σε H₂O και CO₂ και αναγωγή των NO_x σε N₂. Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής [4] :



1.1.2 Δομή καταλυτικών μετατροπέων TWCs

Για να μπορέσουν να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις μετατροπής των επικίνδυνων αέριων ρύπων στο μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό, απαιτείται ένας καλά σχεδιασμένος καταλυτικός μετατροπέας με τη **μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια** για την έκθεση των αερίων.



Σχήμα 2. Δομή τυπικού καταλυτικού μετατροπέα

Τα βασικά τμήματα που απαρτίζουν έναν σύγχρονο τριοδικό καταλύτη είναι το μεταλλικό περίβλημα και ο μονόλιθος, που αποτελεί και το κύριο μέρος του καταλυτικού μετατροπέα [3, 5, 6]

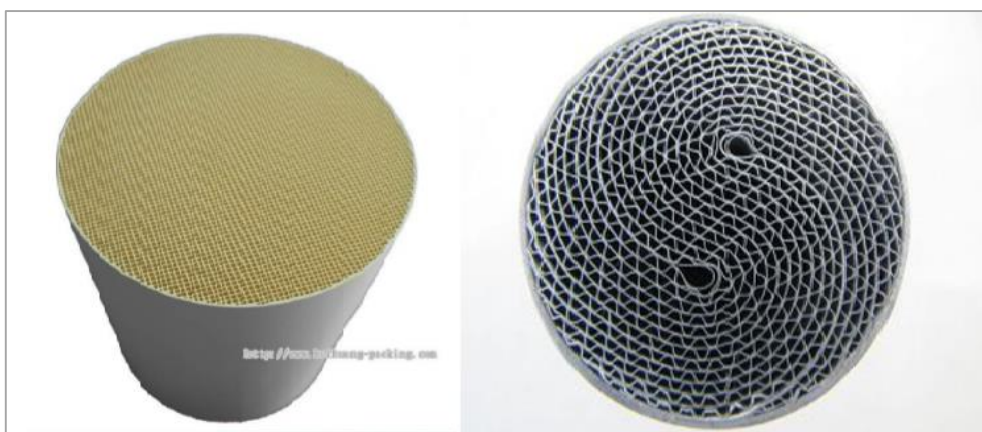
Περιγραφή μονόλιθου

Ο μονόλιθος αποτελεί το κύριο μέρος του καταλυτικού μετατροπέα διότι σε αυτόν συμβαίνουν οι αντιδράσεις οξειδωσης-αναγωγής των ρύπων. Ο μονόλιθος αποτελείται από τρία βασικά δομικά στοιχεία: (α) καταλυτικό υπόστρωμα (“*substrate*”), (β) την καταλυτική επίστρωση (“*washcoat*”) και (γ) τα καταλυτικά ενεργά κέντρα (“*active centers*”)

(α) Υπόστρωμα.

Το υπόστρωμα (*substrate*) του μονόλιθου είναι συνηθέστερα κεραμικό και σπανιότερα μεταλλικό (**Σχήμα 3**) και αποτελείται από επαναλαμβανόμενους λεπτούς αγωγούς ή κανάλια (δομή *honeycomb*).

Ο πιο συνηθισμένος κεραμικός μονόλιθος που χρησιμοποιείται είναι ο κορδιερίτικος (κορδιερίτης: $2\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$), που παρουσιάζει υψηλή μηχανική σταθερότητα, υψηλό σημείο τήξης ($1465\text{ }^\circ\text{C}$), και εξαιρετική αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς (χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής) [3, 7].

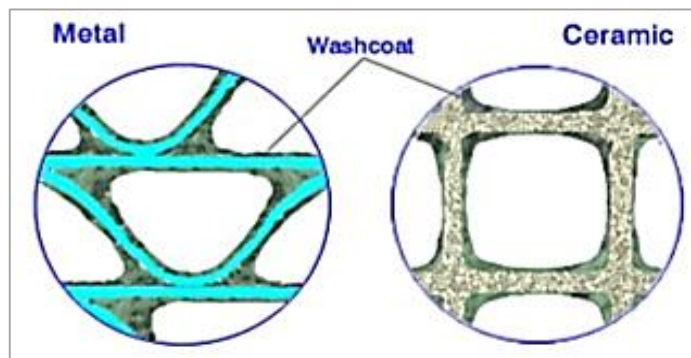


Σχήμα 3 Φωτογραφίες μονόλιθου κεραμικού (αριστερά) και μεταλλικού (δεξιά)

(β) Επίστρωση καταλύτη

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται (είτε κεραμικός, είτε μεταλλικός μονόλιθος) έχει επιφάνεια $2-4\text{ m}^2/\text{L}$. Επειδή η επιφάνεια αυτή είναι πολύ μικρή για να επιτευχθούν επαρκώς οι αντιδράσεις μετατροπής των αερίων ρύπων, στο εσωτερικό των αγωγών του μονόλιθου αποτίθεται η επίστρωση (*washcoat*).

Η επίστρωση θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από μεγάλη ειδική επιφάνεια καθώς χρησιμοποιείται ως φορέας των καταλυτικά ενεργών φάσεων. Η συνηθέστερη επίστρωση που χρησιμοποιείται στους καταλυτικούς μετατροπείς είναι η γ -αλούμινα (γ - Al_2O_3) καθώς έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια ($50\text{-}250\text{m}^2/\text{L}$) που διατηρείται και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ως επίστρωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και η δ - ή θ - αλούμινα [2].



Σχήμα 4. Επίστρωση (washcoat) σχηματικά σε μεταλλικό (αριστερά) και κεραμικό (δεξιά) μονόλιθο

Στην επίστρωση, προστίθενται επίσης σταθεροποιητές όπως τα οξειδία CeO_2 , BaO , La_2O_3 και ZrO_2 , Y_2O_3 . Κάθε οξείδιο που τοποθετείται προσθέτει διαφορετικές λειτουργίες στην επίστρωση, κάποιες από αυτές είναι [8, 9]:

- Λειτουργούν προληπτικά για την αποτροπή της συσσωμάτωσης των ενεργά καταλυτικών μετάλλων σε μεγάλα τεμάχια.
- Βελτιώνουν την καταλυτική λειτουργία των πολύτιμων μετάλλων που περιέχονται στον καταλύτη διασπείροντας τα.
- Βελτιώνουν την θερμική αντοχή του καταλύτη

(γ) Καταλυτικά ενεργές φάσεις

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ευρέως στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων ως ενεργές καταλυτικές φάσεις είναι ο λευκόχρυσος (Pt), το παλλάδιο (Pd) και το ρόδιο (Rh) τα οποία ανήκουν στην ομάδα των μετάλλων του λευκόχρυσου (**Platinum Group Metals – PGMs**). Ο ρόλος αυτών των μετάλλων στην επεξεργασία των αερίων ρύπων των αυτοκινήτων θα εξεταστεί εκτενέστερα στην επόμενη **Ενότητα 1.1.3**

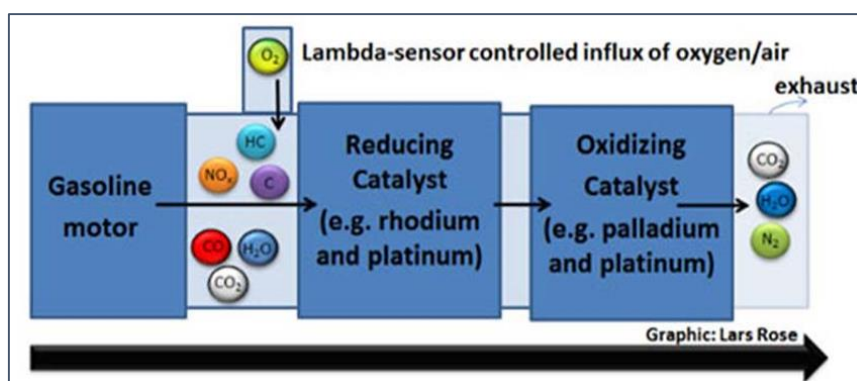
1.1.3 Η σπουδαιότητα των PGMs για τους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων

Αρχικά το ενδιαφέρον για τη καταλυτική δράση στους καταλυτικούς μετατροπείς είχε εστιαστεί σε μη ευγενή μέταλλα όπως το Ni, Cu, Co και Fe κυρίως για οικονομικούς λόγους. Σύντομα όμως, έγινε αντιληπτό ότι μόνο τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου (PGMs) -παρά το υψηλό τους κόστος- μπορούν χρησιμοποιηθούν ικανοποιητικά στους καταλύτες αυτοκινήτων. Η επιλογή των PGMs ως ενεργά καταλυτικά κέντρα στα αυτοκίνητα, ήταν το αποτέλεσμα τριών βασικών παραγόντων [10, 11]:

1. έχουν την απαιτούμενη καταλυτική δραστηριότητα για την μετατροπή των ρύπων σε μη βλαβερά αέρια σε σύντομο χρόνο.
2. είναι υλικά που αντέχουν ικανοποιητικά στη δηλητηρίαση από υπολειμματικές ποσότητες ουσίες (S, P κλπ.) στα καυσαέρια.
3. είναι λιγότερο επιρρεπή στην απενεργοποίηση τους λόγω θερμικών φαινομένων, καθώς έχουν μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες

Ειδικότερα, στην εφαρμογή τους στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων έχουν την εξής καταλυτική δράση:

- **Λευκόχρυσος (Pt).** Ο λευκόχρυσος αποτελεί εξαιρετικό καταλύτη για την οξείδωση του CO και των HCs και ταυτόχρονα δρα σαν αναγωγικό μέσο των NO_x σε αέριο άζωτο με μικρότερη δραστηριότητα.
- **Παλλάδιο (Pd).** Το παλλάδιο αποτελεί αρκετά καλό καταλύτη στην οξείδωση του CO και εξαιρετικό καταλύτη στην οξείδωση των HCs.
- **Ρόδιο (Rh).** Το ρόδιο είναι το συστατικό κλειδί στη διάσπαση των NO_x, καθώς έχει την ικανότητα σχεδόν ολοκληρωτικής ρόφησης του μονοξειδίου του αζώτου [2].

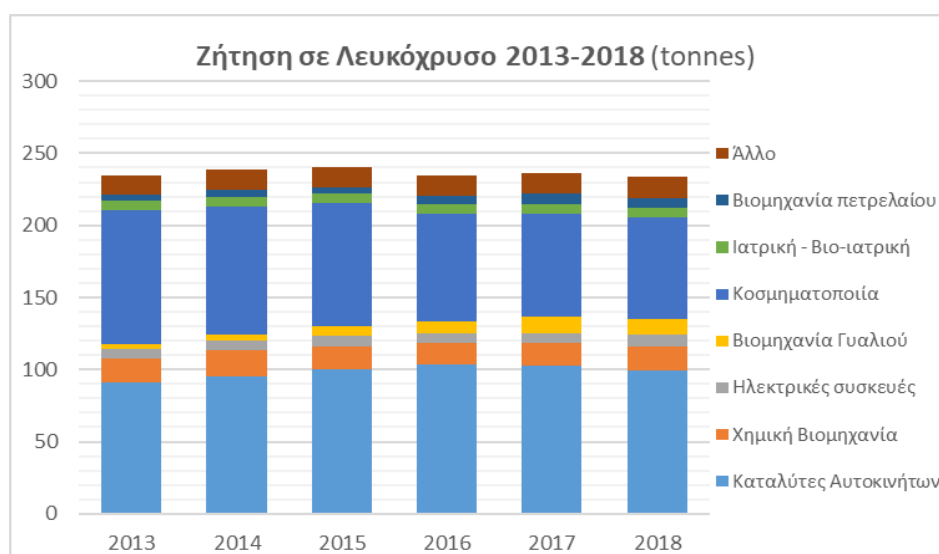


Σχήμα 5. Ο ρόλος των PGMs στις καταλυτικές αντιδράσεις

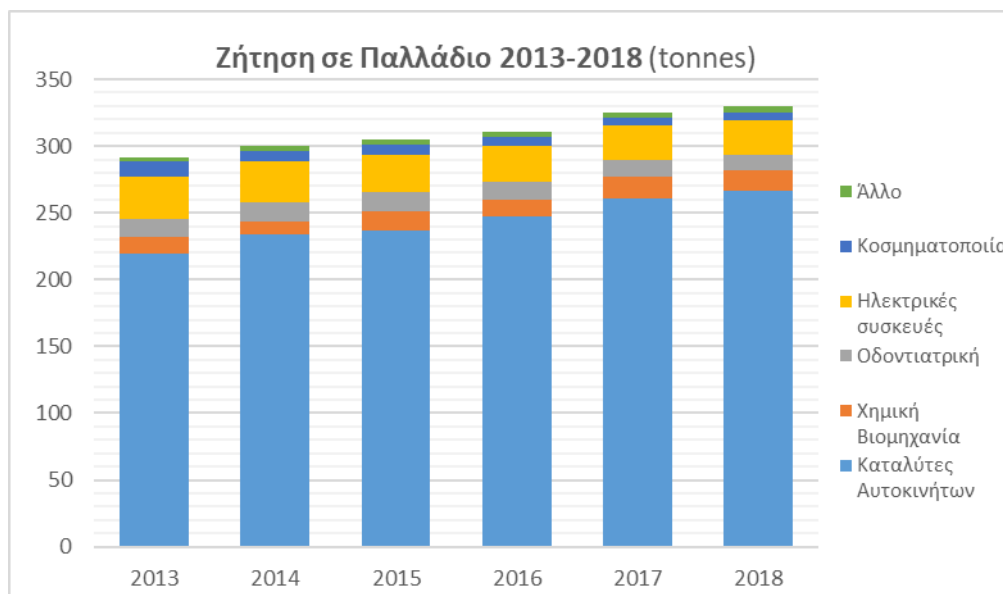
Η ποσότητα και η αναλογία των μετάλλων Pt, Pd και Rh που χρησιμοποιούνται στους καταλύτες αυτοκινήτων ποικίλλει καθώς εξαρτάται από διαφορετικούς παράγοντες, όπως ο τύπος του κινητήρα του οχήματος, το μέγεθος του κινητήρα, ο κατασκευαστής, η χώρα και το έτος παραγωγής.

Η παγκόσμια μέση περιεκτικότητα PGMs στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων εκτιμάται στα 4-5 γραμμάρια ανά καταλυτικό μετατροπέα, ενώ σε έρευνα που έγινε για ανακυκλωμένους καταλυτικούς μετατροπείς από την ελληνική αγορά (δείγμα 40000 κεραμικών και 4000 μεταλλικών μετατροπέων), βρέθηκε ότι κατά μέσο όρο αναλογούν **1,913gr** PGMs σε έναν κεραμικό καταλυτικό μετατροπέα και **1,68gr** PGMs σε έναν μεταλλικό καταλυτικό μετατροπέα. Ωστόσο, η απόκλιση μπορεί να είναι πολύ μεγάλη από 1gr σε μικρά οχήματα μέχρι και 15gr PGMs ή περισσότερα για μεγάλα, βαρέα οχήματα [12, 13].

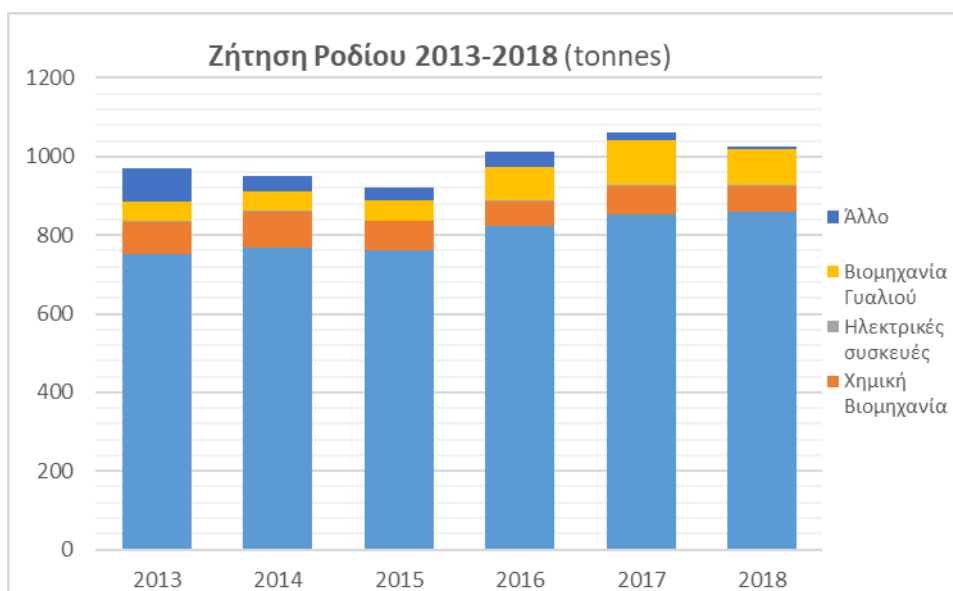
Μπορεί η ποσότητα των PGMs που προστίθεται σε κάθε καταλύτη να μοιάζει μικρή σε σύγκριση με το συνολικό του βάρος (<1%κ.β.), όμως λαμβάνοντας υπόψιν την ζήτηση στα μέταλλα αυτά φαίνεται ότι οι καταλυτικοί μετατροπείς έχουν την μεγαλύτερη κατανάλωση σε PGMs παγκοσμίως . Βάσει της έκθεσης αγοράς της εταιρίας JM για το έτος 2018 [14], αναμένεται ότι το 41% της παγκόσμιας ζήτησης του λευκόχρυσου, το 84% του παλλαδίου και το 84% του ροδίου θα αποδοθεί σε εφαρμογές καταλυτικών μετατροπέων αυτοκινήτων. Αναλυτικότερα, στα **Σχήματα 6-8**, παρουσιάζεται η ζήτηση αγοράς των τελευταίων έξι ετών για τα μέταλλα Pt, Pd και Rh αντίστοιχα, αναφορικά με την εφαρμογή που προορίζονται.



Σχήμα 6. Παγκόσμια ζήτηση σε Λευκόχρυσο (2013-2018)



Σχήμα 7. Παγκόσμια ζήτηση σε Παλλάδιο (2013-2018)



Σχήμα 8. Παγκόσμια ζήτηση σε Ρόδιο (2013-2018)

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 6-8, η παγκόσμια ζήτηση σε παλλάδιο και ρόδιο για εφαρμογές καταλυτών αυτοκινήτων έχει σημειώσει αύξηση τα τελευταία έξι (αύξηση 21% και 14% αντιστοίχως). Σε αντίθεση, η παγκόσμια ζήτηση λευκόχρυσου παρουσιάζει ελαφριά μείωση γεγονός που αποδίδεται στη μείωση των diesel- αυτοκινήτων στην αγορά, τα οποία χρησιμοποιούν καταλύτες λευκόχρυσου.

1.2 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΕΞΟΦΛΗΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

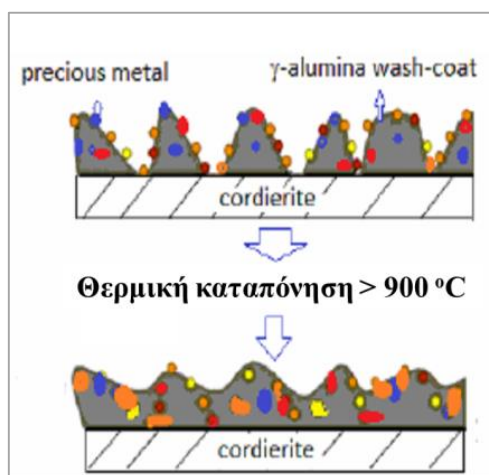
1.2.1 Απενεργοποίηση καταλυτικών μετατροπέων

Ένα μεγάλο μειονέκτημα των καταλυτικών μετατροπέων είναι η υποβάθμιση της λειτουργικότητάς τους με τον χρόνο, η οποία τελικά προκαλεί την καταστροφή του καταλύτη. Η απενεργοποίηση ή εξόφληση (*deactivation*) ενός καταλύτη αυτοκινήτου είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο που οφείλεται σε πολλούς παράγοντες και συντελείται με την πάροδο του χρόνου, οδηγώντας σε μείωση της απόδοσης των ενεργών καταλυτικών κέντρων. Κατά τη λειτουργία τους, οι καταλύτες των αυτοκινήτων εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες από 800 - 900 °C. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την σύσταση των καυσίμων και των λιπαντικών που χρησιμοποιούνται στους κινητήρες των αυτοκινήτων, αλλά και με μια πιθανή απορρύθμιση του κινητήρα, προκαλεί διάφορα φαινόμενα χημικής, θερμικής και μηχανικής φύσης που συνεπάγονται τη σταδιακή καταστροφή της δραστηριότητας του καταλύτη. Οι βασικότερες αιτίες απενεργοποίησης ενός καταλύτη αυτοκινήτου είναι οι ακόλουθες:

(α) Θερμική Απενεργοποίηση

Η θερμική απενεργοποίηση του καταλύτη είναι μια φυσική διεργασία που συνεπάγεται την απώλεια της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας, λόγω αύξησης των κρυσταλλιτών της καταλυτικής φάσης και την κατάρρευση της πορώδους δομής του καταλυτικού φορέα [1, 15]. Οι υψηλές θερμοκρασίες (> 900 °C), η ατμόσφαιρα που επικρατεί στην εξάτμιση των αυτοκινήτων, καθώς και οι διακυμάνσεις μεταξύ οξειδωτικών και αναγωγικών συνθηκών, ευνοούν τη συσσωμάτωση (*sintering*) των κρυσταλλιτών της δραστηρικής φάσης (Pt, Pd και Rh) του καταλύτη και του καταλυτικού φορέα (γ -Al₂O₃ και άλλα οξείδια, π.χ. CeO₂). Η συσσωμάτωση των δραστηρικών μετάλλων συνεπάγεται μείωση της ενεργότητας του καταλύτη, ενώ η συσσωμάτωση του καταλυτικού επιστρώματος που συμβαίνει λόγω του μετασχηματισμού της γ -Al₂O₃ σε μια πιο κρυσταλλική φάση, την α -Al₂O₃, οδηγεί σε κατάρρευση του πορώδους και σε ραγδαία μείωση της ειδικής επιφάνειας [1, 16].

Σε αυτήν την περίπτωση, τα ενεργά καταλυτικά κέντρα καταλήγουν εντός των πόρων της γ - Al_2O_3 , (**Σχήμα 9**) καταρρέουν και καθίστανται μη ενεργά για τις αντιδράσεις των ρύπων των καυσαερίων. Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων σταθεροποιητών (*stabilizers*) στη γ - Al_2O_3 , όπως τα ZrO_2 , La_2O_3 και BaO , επιτυγχάνει τη μείωση της ταχύτητας της συσσωμάτωσης, όχι όμως και την εξάλειψη του φαινομένου συνολικά [8].



Σχήμα 9. Θερμική απενεργοποίηση καταλύτη

(β) Χημική απενεργοποίηση ή Δηλητηρίαση

Η δηλητηρίαση (*poisoning*) του καταλύτη οφείλεται στην εναπόθεση στην επιφάνειά του διαφόρων ουσιών, που είτε περιέχονται ως προσμίξεις στο ρεύμα τροφοδοσίας των καυσαερίων με κυριότερα τον φωσφόρο (P) και το θείο (S), είτε προέρχονται από τη φθορά μηχανικών μερών του συστήματος εξάτμισης. Τα συστατικά αυτά που ονομάζονται και «μολυντές» (*pollutants* ή *poisons*), είναι δυνατόν να ροφηθούν στην επιφάνεια του καταλυτικού φορέα και να φράξουν τους πόρους του, δημιουργώντας προβλήματα διάχυσης των αντιδρώντων (καυσαερίων), ή/και να αντιδράσουν με τα πολύτιμα μέταλλα (PGMs), παράγοντας επιφανειακά είδη λιγότερο δραστικά ή εντελώς αδρανή [15, 17]. Γενικά, διακρίνονται τρεις τυπικοί μηχανισμοί δηλητηρίασης του καταλύτη [2, 15, 16]:

- (i) Χημική δηλητηρίαση, σύμφωνα με την οποία οι «μολυντές» αντιδρούν χημικά με τις ενεργές καταλυτικές φάσεις ή/και τον φορέα
- (ii) Φυσική δηλητηρίαση, σύμφωνα με την οποία οι «μολυντές» αποθέτονται στους πόρους του καταλυτικού φορέα
- (iii) Αναστολή καταλυτικής λειτουργίας, μια διαδικασία ακαριαία και ενεργή για τη χρονική περίοδο που οι «μολυντές» βρίσκονται στη ροή των αέριων καυσίμων.

Στην πράξη, η δηλητηρίαση του καταλύτη μπορεί να ελεγχθεί και περιοριστεί σε έκταση, εφαρμόζοντας κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας στη μηχανή του αυτοκινήτου [17].

(γ) Μηχανική απενεργοποίηση

Η μηχανική απενεργοποίηση του καταλύτη συνδέεται με την απώλεια της καταλυτικής μάζας που συμβαίνει λόγω της τριβής (*attrition*) που ασκούν πάνω στην καταλυτική επίστρωση τα καυσαέρια [15]. Τα καυσαέρια, ρέουν με πολύ υψηλές ταχύτητες μέσα στους μονόλιθους των καταλυτικών μετατροπέων, με αποτέλεσμα να συμβαίνουν γρήγορες αλλαγές στη σύσταση και στη θερμοκρασία τους. Τα φαινόμενα αυτά επιταχύνουν την απώλεια μάζας του καταλύτη, οδηγώντας στην απενεργοποίησή του. Η μηχανική απενεργοποίηση του καταλύτη συνίσταται επίσης σε ρωγμές ή σε θραύση του κεραμικού μονόλιθου που μπορούν να προκληθούν από δονήσεις, κατά την οδήγηση, ή/και στην τήξη του που προκαλείται σε οριακές συνθήκες λειτουργίας του και συνεπάγεται το φράξιμο των αγωγών ροής των καυσαερίων που βρίσκονται στο μονόλιθο.

1.2.2 Διαχείριση εξοφλημένων καταλυτών

Η υποβάθμιση της λειτουργικότητας των καταλυτικών μετατροπέων είναι αναπόφευκτο γεγονός. Οι απενεργοποιημένοι ή εξοφλημένοι καταλύτες θα πρέπει, είτε να επανακτήσουν την καταλυτική τους ενεργότητα, είτε να διαχειριστούν με έναν ορθολογικό και περιβαλλοντικά αποδεκτό τρόπο. Γενικά, υπάρχουν τρεις επιλογές για την διαχείριση των εξοφλημένων καταλυτών που παρουσιάζονται συνοπτικά στις επόμενες παραγράφους, με φθίνουσα σειρά προτεραιότητας. Ο βαθμός απενεργοποίησης του καταλύτη, καθώς και η συνολική κατάσταση του καταλυτικού μετατροπέα καθορίζει ποια από τρεις αυτές διεργασίες θα επιλεγεί για τη διαχείρισή του.

(α) Αναγέννηση του καταλύτη

Η αναγέννηση των απενεργοποιημένων καταλυτών αποτελεί την πρώτη επιλογή διαχείρισής τους, στοχεύοντας στην επαναφορά της καταλυτικής τους δράσης. Η αναγέννηση ενός καταλύτη γίνεται συνήθως, στις περιπτώσεις που στα ενεργά καταλυτικά μέταλλα παρατηρείται συσσώρευση επιβλαβών ουσιών, απόθεση άνθρακα και κοκ ή σχηματισμός πυροσυσσωμάτων. Η αναγέννηση του καταλύτη στοχεύει στην απομάκρυνση των βλαβερών ουσιών από την επιφάνεια των κρυσταλλιτών των πολύτιμων μετάλλων και στην επαναδιασπορά των τελευταίων. Η ικανότητα επαναενεργοποίησης ενός καταλύτη καθώς και οι επιμέρους τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την αναγέννησή του καθορίζονται από τον μηχανισμό απενεργοποίησής του.

Η πλέον εφαρμοζόμενη τεχνική αφορά στην έκπλυση του απενεργοποιημένου καταλύτη με αραιά διαλύματα ασθενών οργανικών οξέων (οξαλικό, οξικό ή κιτρικό οξύ) [18, 19] και στοχεύει στην απομάκρυνση των ρύπων από την καταλυτική επιφάνεια. Επίσης, προς την ίδια κατεύθυνση έχει μελετηθεί η εφαρμογή τεχνικών που βασίζονται στη θερμική κατεργασία του καταλύτη υπό ροή αερίων O_2 , H_2 , ή H_2O για την απομάκρυνση του εναποτιθέμενου CO και Cl_2 και ενώσεων του χλωρίου, για την επαναφορά συσσωματωμένων καταλυτών, με ικανοποιητικά αποτελέσματα [19, 20].

(β) Ανακύκλωση του καταλύτη

Η διαδικασία αναγέννησης ενός καταλύτη μπορεί να γίνει αρκετές φορές, παρατείνοντας τη λειτουργία του, όμως ο χρόνος ζωής του καταλύτη είναι περιορισμένος και κάποια στιγμή η αναγέννηση δε θα μπορέσει να επαναφέρει την καταλυτική του δράση. Στην περίπτωση αυτή ο καταλύτης ονομάζεται εξοφλημένος ή γερασμένος (*exhausted ή aged*). Ένας εξοφλημένος καταλύτης συνεχίζει να έχει σημαντικό φορτίο σε χρήσιμα στοιχεία, όπως τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου (PGMs) Pt, Pd και Rh, γεγονός που καθιστά τους εξοφλημένους καταλύτες σημαντική πηγή για τη δευτερογενή παραγωγή των μετάλλων αυτών.

Οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για την ανάκτηση των μετάλλων Pt, Pd και Rh από τους εξοφλημένους καταλύτες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: (1) υδρομεταλλουργικές, (2) πυρομεταλλουργικές και (3) τεχνικές αεριοποίησης των PGMs μέσω επιλεκτικής χλωρίωσης [21].

Στις μέρες μας, η ανάκτηση των PGMs από τους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων γίνεται βιομηχανικά με πυρομεταλλουργικές τεχνικές. Οι εξοφλημένοι καταλύτες τροφοδοτούνται ως συμπληρωματικές ύλες (*additives*) στις καμίνους τήξης, σε μεταλλουργικές μονάδες παραγωγής χαλκού ή νικελίου.

Στην **Ενότητα 1.2.3** που ακολουθεί, αναλύεται η σπουδαιότητα της ανάκτηση των PGMs από τους εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων και παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί προς αυτή την κατεύθυνση.

(γ) Ασφαλής απόρριψη / απόθεση του καταλυτικού μετατροπέα.

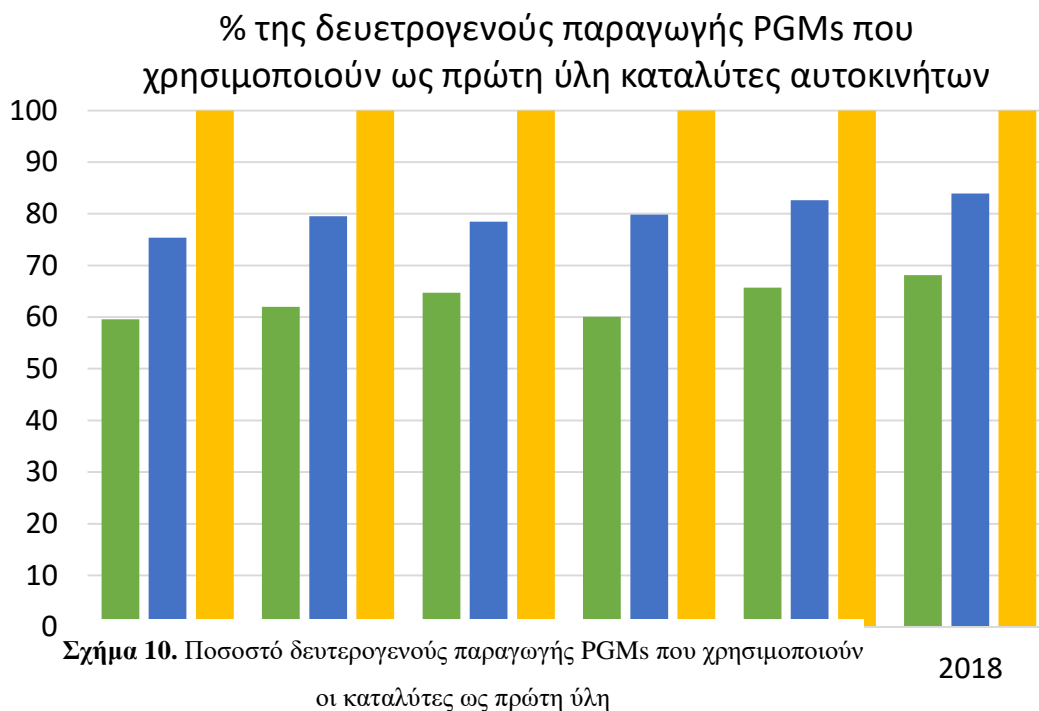
Η απόρριψη του καταλύτη είναι η τελευταία επιλογή διαχείρισης των εξοφλημένων καταλυτών και επιλέγεται μόνο όταν οι υπόλοιπες επιλογές είναι οικονομικά ασύμφορες ή πρακτικά μη εφαρμόσιμες. Ένας εξοφλημένος καταλύτης, εκτός από το γεγονός ότι περιέχει σημαντική ποσότητα πολύτιμων στοιχείων, περιέχει παράλληλα μεγάλο φορτίο σε επικίνδυνες για το περιβάλλον ουσίες. Η απόρριψη και ασφαλής απόθεση των καταλυτών μπορεί να αποτελεί κοστοβόρο διαδικασία, καθώς απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή λόγω των επικίνδυνων ουσιών που περιέχουν όπως χρώμιο, μόλυβδος, κασσίτερος, κ.α.

1.2.3 Ανάκτηση των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων

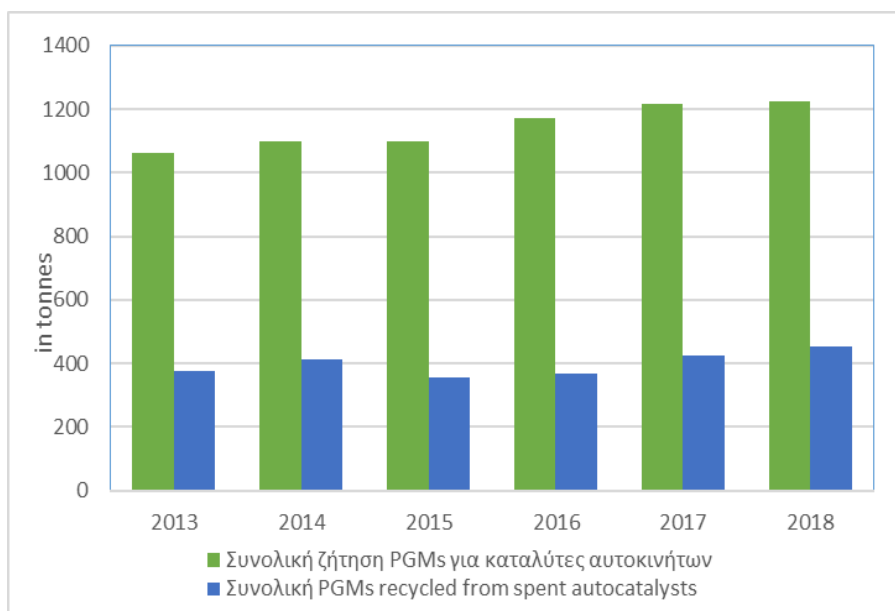
Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου έχουν συμπεριληφθεί από το 2014 στις κρίσιμες πρώτες ύλες (*critical raw materials*), σύμφωνα με σχετική έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, καθώς το 2020 αναμένεται να παρουσιαστεί ανεπάρκεια στη προμήθειά τους [22]. Το γεγονός αυτό, προκύπτει ως συνέπεια της ευρείας εφαρμογής των μετάλλων αυτών σε αρκετές κορυφαίες τεχνολογίες αιχμής, όπως είναι οι καταλύτες αυτοκινήτων. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη πρακτικών ανακύκλωσης των PGMs από υλικά που βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής τους (λεγόμενη αστική εξόρυξη – «urban mining») είναι περισσότερο από ποτέ απαραίτητη, τόσο από περιβαλλοντική όσο και από οικονομική άποψη [23].

Βάσει της ετήσιας έκθεσης αγοράς για τα PGMs από την εταιρία Johnson Matthey [14], η δευτερογενής παραγωγή του λευκόχρυσου και του παλλαδίου προέρχεται από την ανακύκλωση καταλυτών αυτοκινήτων, προϊόντων χημικής βιομηχανίας και κοσμημάτων. Ενώ, σύμφωνα με την ίδια έκθεση, οι καταλύτες αυτοκινήτων αποτελούν τη μοναδική πηγή δευτερογενούς παραγωγής για το ρόδιο.

Οι καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων, όπως αναπτύχθηκε στην **Ενότητα 1.1.3**, έχουν την μεγαλύτερη κατανάλωση σε PGMs από οποιαδήποτε άλλη αγορά. Για τον λόγο αυτό οι εξοφλημένοι καταλύτες αυτοκινήτων αποτελούν όχι μόνο μια σημαντική πρώτη ύλη αλλά τη βασικότερη πρώτη ύλη για την ανακύκλωση των μετάλλων αυτών.



Σύμφωνα με το **Σχήμα 10**, το έτος 2018 αναμένεται, το 100% του ροδίου το 84% του παλλαδίου και το 68% του λευκόχρυσου που θα παραχθούν από ανακύκλωση, να προέλθουν από ανακύκλωση καταλυτικών μετατροπέων [14]. Ωστόσο, όπως παρουσιάζεται **Σχήμα 11**, η ανακύκλωσή των PGMs από καταλύτες αυτοκινήτων κυμαίνεται ακόμα σε χαμηλά ποσοστά σε σύγκριση με τη συνολική ζήτηση του συγκεκριμένου κλάδου εφαρμογής.



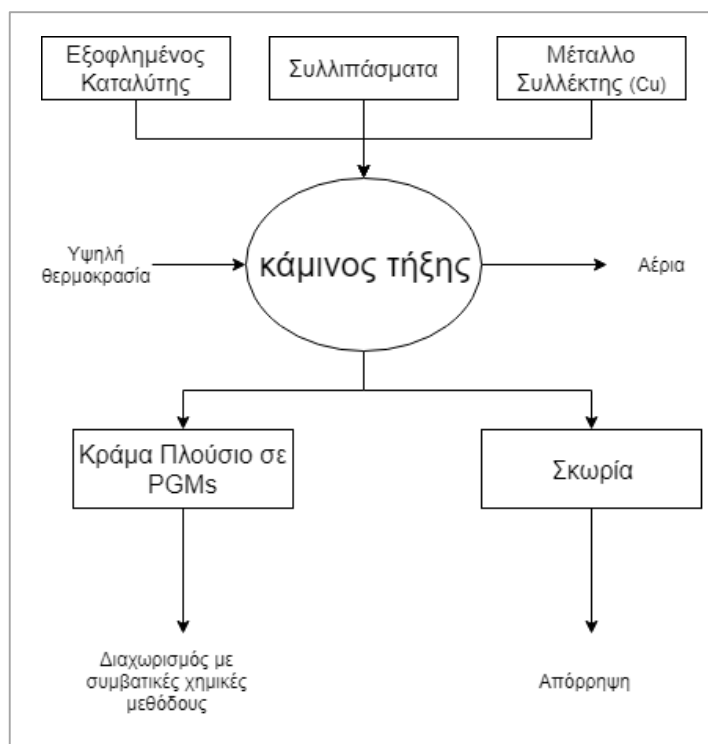
Σχήμα 11. Σύγκριση της συνολικής ζήτησης σε PGMs για εφαρμογές καταλυτικών μετατροπέων με την συνολική δευτερογενή παραγωγή PGM με πρώτη ύλη καταλύτες αυτοκινήτων

Ο κυριότερος λόγος αυτής της κατάστασης είναι η έλλειψη των κατάλληλων διεργασιών ανακύκλωσης, οι οποίες θα είναι οικονομικά βιώσιμες, επιτυγχάνοντας μεγάλα ποσοστά ανακτήσεων και παράλληλα περιβαλλοντικά φιλικές. Επίσης μεγάλο πρόβλημα στην ανακύκλωση καταλυτών δημιουργεί η έλλειψη συστημάτων και εγκαταστάσεων συλλογής.

Μέχρι σήμερα έχουν εξεταστεί ερευνητικά διάφορες μέθοδοι για την εξαγωγή των πολυτίμων μετάλλων από τους καταλύτες. Παράλληλα, αρκετές εταιρείες και βιομηχανίες όπως :Umicore στο Βέλγιο, Hereaus στη Γερμανία, BASF/Engelhard στις ΗΠΑ, Johnson Matthey στο Ηνωμένο Βασίλειο, Nippon / Mitsubishi, στην Ιαπωνία κλπ. έχουν ήδη αναπτύξει επιτυχημένες εμπορικές διαδικασίες για την ανακύκλωση PGMs από δευτερογενείς πηγές. Οι μεταλλουργικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί προς αυτή τη κατεύθυνση μπορούν να διακριθούν σε δυο βασικές κατηγορίες τις *πυρομεταλλουργικές μεθόδους* και τις *υδρομεταλλουργικές μεθόδους*. [24]

(α) Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

Στις πυρομεταλλουργικές μεθόδους κατατάσσονται οι διεργασίες εκείνες που συνεπάγονται τη τήξη των εξοφλημένων καταλυτικών μετατροπέων για την ανάκτηση των PGMs. Στο **Σχήμα 12** παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής των πυρομεταλλουργικών μεθόδων.



Σχήμα 12. Συνοπτικό διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργικών μεθόδων ανάκτησης PGMs από καταλύτες

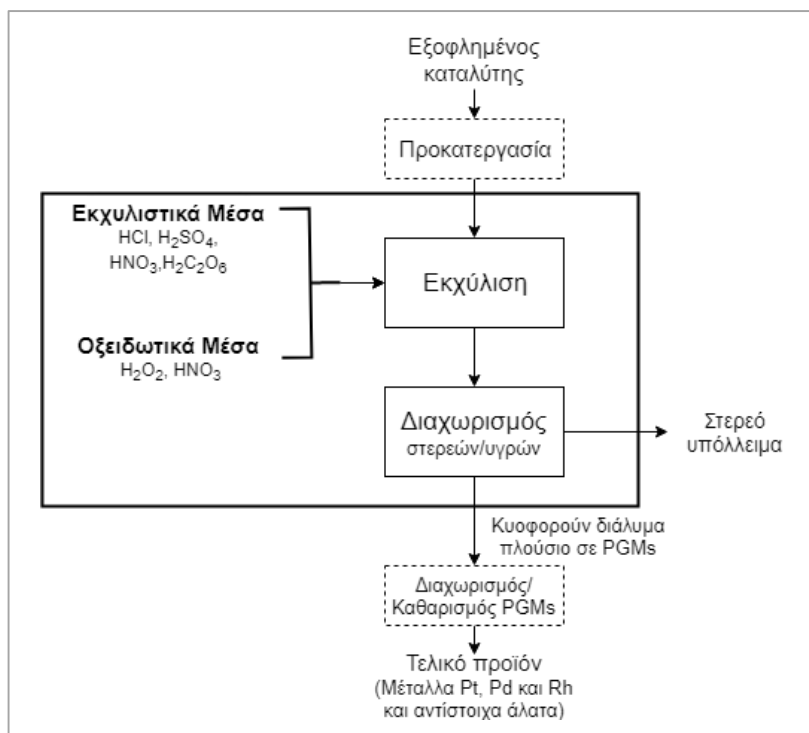
Σύμφωνα με τις μεθόδους αυτές, ομογενοποιημένοι καταλυτικοί μετατροπείς μαζί με ένα μέταλλο-συλλέκτη (*collector metal*) και συλλιπάσματα (*fluxes*) τήκονται σε υψηλές θερμοκρασίες (1500-1650°C). Στο τέλος της διαδικασίας παράγεται μια σκωρία και ένα κράμα με υψηλή συγκέντρωση σε PGMs το οποίο οδηγείται για περαιτέρω χημική επεξεργασία. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη υψηλή χημική συγγένεια που παρουσιάζουν τα PGMs με κάποια μέταλλα συλλέκτες όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, το νικέλιο, ο μόλυβδος. Η επιλογή του μετάλλου συλλέκτη παίζει ουσιαστικό ρόλο στη διαδικασία της τήξης.[25-27].

Στις διαφορετικές μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί, έχουν μελετηθεί με στόχο τη βελτιστοποίησή τους, διάφοροι παράγοντες όπως, η επιλογή του μετάλλου-συλλέκτη, το είδος των συλλιπασμάτων, ο τύπος της καμίνου, η θερμοκρασία και ο χρόνος τήξης, κ.α. Από βιομηχανική άποψη, οι σημαντικότερες πυρομεταλλουργικές μέθοδοι είναι εκείνες που χρησιμοποιούν τον χαλκό ως μέταλλο-συλλέκτη. Οι μέθοδοι αυτοί εφαρμόζονται ευρέως λόγω της υψηλής απόδοσης, της χαμηλής θερμοκρασίας τήξης, της χαμηλότερης ρύπανσης και της εύκολης εφαρμογής στη βιομηχανία [27].

Τέλος, σημειώνεται ότι η πυρομεταλλουργική κατεργασία εξοφλημένων καταλυτών παρέχει τη δυνατότητα επίτευξης υψηλών τελικών ποσοστών ανάκτησης των PGMs (~95% με τη μέθοδο JM). Ωστόσο, η υψηλή κατανάλωση ενέργειας και η ανάγκη για περαιτέρω χημικές κατεργασίες στο προϊόν τήξης, αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών.

(β) Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι ανακύκλωσης

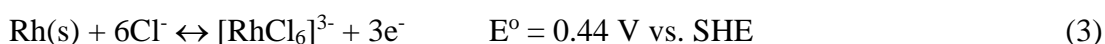
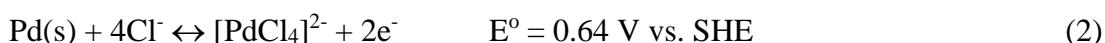
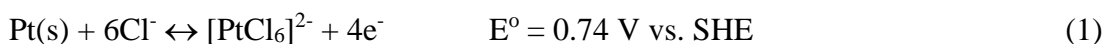
Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για την ανάκτηση των PGMs από τους εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων βασίζονται κυρίως, στην οξείδωση των μετάλλων αυτών και τη μεταφορά τους από τον καταλύτη σε ένα υδατικό διάλυμα οξέος, μέσω διάλυσης / συμπλοκοποίησης [28, 29]. Στο **Σχήμα 13** συνοψίζεται ένα γενικευμένο διάγραμμα ροής με τα βασικά στάδια και διεργασίες που ακολουθούνται στις υδρομεταλλουργικές τεχνικές. Στο διάγραμμα αυτό, περιλαμβάνονται επιπλέον, το αρχικό στάδιο της προκατεργασίας και τα τελικά στάδια του διαχωρισμού των PGMs και του τελικού καθαρισμού τους.



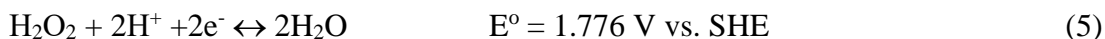
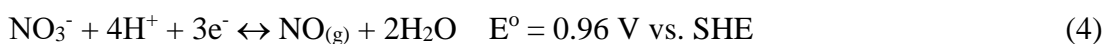
Σχήμα 13. Συνοπτικό διάγραμμα ροής των υδρομεταλλουργικών τεχνικών για την ανάκτηση των PGMs από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινητών

Τα διαλύματα εκχύλισης που έχουν μελετηθεί περισσότερο για την εξαγωγή των PGMs από τους εξοφλημένους καταλύτες, είναι αυτά του «βασιλικού νερού» (*aqua regia*) που το αποτελούν τα οξέα HCl και HNO₃ σε μοριακή αναλογία 3:1 και του υδροχλωρικού οξέος, παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου (HCl / H₂O₂). Σε πολύ μικρότερη κλίμακα έχει μελετηθεί η εκχύλιση των PGMs σε κυανιούχα διαλύματα, ιωδιούχα διαλύματα παρουσία I₂ και διαλύματα οξαλικού οξέος.

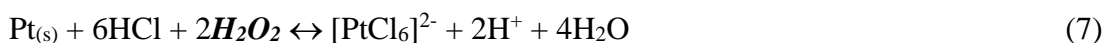
Η χρήση των διαλυμάτων HCl / HNO₃ και HCl / H₂O₂ βασίζεται στο γεγονός ότι, τα μέταλλα Pt, Pd και Rh σχηματίζουν σταθερά χλωρο-σύμπλοκα σε χλωριούχα διαλύματα με υψηλή οξύτητα και συνεπώς, μπορούν να εκχυλιστούν σε τέτοια διαλύματα, εφόσον δημιουργηθούν οι κατάλληλες οξειδωτικές συνθήκες που θα προάγουν την πραγματοποίηση των αντίστοιχων αντιδράσεων (Εξισώσεις 1-3).



Οι κατάλληλες οξειδωτικές συνθήκες για την προαγωγή των αντιδράσεων (1) – (3) επιτυγχάνονται με την προσθήκη του νιτρικού οξέος, HNO_3 , και του υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 , καθώς αυτά παρουσιάζουν οξειδοαναγωγικά δυναμικά (Εξισώσεις 4 και 5, αντίστοιχα), υψηλότερα από αυτά των μετάλλων Pt, Pd και Rh.



Υπό αυτές τις συνθήκες, η εκχύλιση των μετάλλων Pt, Pd και Rh λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις διεργασίες της οξείδωσης και της συμπλοκοποίησης, όπως περιγράφεται από τις αντιδράσεις (6) και (7) που αναφέρονται στην εκχύλιση του Pt στα συστήματα $\text{HCl} / \text{HNO}_3$ και $\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2$, αντίστοιχα.



Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν γίνει για την εκχύλιση των PGMs από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινητών με **βασιλικό νερό**, τα μέταλλα Pt και Pd ανακτώνται σε υψηλά ποσοστά, ενώ η ανάκτηση του Rh είναι σχετικά μικρή. Συγκεκριμένα, η ανάκτηση του Pt φτάνει σε ποσοστό 90-99% και του Pd σε ποσοστό 70-93%, ενώ το Rh ανακτάται σε χαμηλότερο ποσοστό, μέχρι 85%, περίπου [24, 29]. Η κινητική της εκχύλισης σε αυτά τα διαλύματα είναι γρήγορη, ενώ χρήση μικροκυμάτων συντομεύει κατά πολύ τη διάρκεια της διεργασίας. Σε σχετική έρευνα [30], σημειώθηκε ανάκτηση Pt ίση με 98.3% από εξοφλημένο καταλύτη, σε διάρκεια 5 min, με την εκπομπή ακτινοβολίας από μικροκύματα ισχύος ίσης με 150 W.

Αν και οι ανακτήσεις των Pt και Pd είναι υψηλές στο διάλυμα του βασιλικού νερού, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα από περιβαλλοντικής άποψης, αφενός λόγω της χρήσης πολύ δραστικών οξέων και αφετέρου, λόγω της έκλυσης αερίων NO_x , Cl_2 και ατμών HCl , κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, ειδικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 70 °C. Προκειμένου να περιοριστεί η κατανάλωση του HCl και η έκλυση ατμών του κατά την εκχύλιση με βασιλικό νερό, αρκετοί ερευνητές προτείνουν τη χρήση χλωριούχου αλουμινίου (AlCl_3) αντί του υδροχλωρικού οξέος. Μάλιστα, στην περίπτωση αυτή περιορίζεται επιπλέον, η διάλυση του μονόλιθου και της καταλυτικής επίστρωσης που αποτελείται από Al_2O_3 .

Σύμφωνα με σχετικές μελέτες, πάνω από 64% των ιόντων χλωρίου περιορίστηκε από τη χρήση AlCl_3 αντί για HCl , χωρίς να επηρεάζονται τα ποσοστά ανάκτησης των Pt και Pd, ενώ βελτιώνεται ελαφρώς, το ποσοστό ανάκτησης του Rh [24, 28, 29]. Παρόλα αυτά, η χρήση HNO_3 εξακολουθεί να καθιστά τη μέθοδο αυτή περιβαλλοντικά μη αποδεκτή, λόγω της έκλυσης τοξικών αερίων (NO_x) που καθίστανται επικίνδυνα για την στοιβάδα του όζοντος και τη δημιουργία όξινης βροχής [24].

Η ανάκτηση των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου σε διάλυμα HCl παρουσία H_2O_2 εξαλείφει εντελώς την έκλυση τοξικών αερίων, ενώ βελτιώνει την εξαγωγή των PGMs, καθώς το H_2O_2 είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσον (Εξίσωση 5). Σύμφωνα με σχετικές έρευνες, η ανάκτηση μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς σε διαλύματα $\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2$ είναι αρκετά υψηλή, 95-99% για τα Pt και Pd και χαμηλότερη, 70-80% για το Rh [24, 29]. Οι Sri Harjanto et al. [31] μελέτησαν την εκχύλιση των Pt, Pd και Rh σε διάφορα χλωριούχα διαλύματα και πέτυχαν ανάκτηση Pt, Pd και Rh ίση με 88%, 99% και 77%, αντίστοιχα, μετά από εκχύλιση για 3 ώρες σε διάλυμα $\text{NaClO}-\text{HCl}$ παρουσία H_2O_2 .

Επίσης, σε σχετική έρευνα για την ανάκτηση των PGMs και των μετάλλων των σπανίων γαιών από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων, επιτυγχάνεται ανάκτηση 90 % για το Pt, 65 % για το Rh και 86 % για το Ce, μέσω μιας διεργασίας που χαρακτηρίζεται από χαμηλή κατανάλωσης ενέργειας, μείωση του χρόνου της διεργασίας και ελαχιστοποίηση των υγρών αποβλήτων που παράγονται κατά τη διεργασία [32].

Η εξαγωγή των PGMs από τους εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων έχει επίσης μελετηθεί και με άλλες υδρομεταλλουργικές μεθόδους, με κυριότερη αυτήν της εκχύλισης των PGMs σε διαλύματα κυανιούχου νατρίου (NaCN), λόγω των ισχυρών συμπλόκων ειδών που σχηματίζουν τα μέταλλα αυτά με το ανιόν κυανίου. Σύμφωνα με σχετικές μελέτες, οι ανακτήσεις που επιτυγχάνονται είναι υψηλές, 95-97%, 94-95% και 64-81% για Pt, Pd και Rh, αντίστοιχα [24, 29], ενώ υπό υψηλή θερμοκρασία (160 °C) και πίεση (2 MPa), επιτυγχάνονται ανακτήσεις Pt, Pd και Rh ίσες με 95-96%, 97-98% και 90-92%, αντίστοιχα. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή απαιτεί ειδικό εξοπλισμό, ενώ η συγκέντρωση κυανιόντων στα υγρά απόβλητα αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα για πιθανή εφαρμογή της.

Από όσα αναφέρονται στις προηγούμενες παραγράφους, γίνεται κατανοητό ότι η εκχύλιση των PGMs από τους εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων είναι μια ευρέως μελετημένη διεργασία, μάλλον λόγω της απλής τεχνολογίας που απαιτείται για την εφαρμογή της. Ωστόσο, η χαμηλή ανάκτηση που σημειώνεται, ιδιαίτερα στην περίπτωση του Rh (<90%) και οι μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων που παράγονται (υψηλό κόστος περιβαλλοντικής διαχείρισης) καθιστούν τη διεργασία αυτή μη αποδοτική και δύσκολα εφαρμόσιμη σε πρώτες ύλες με χαμηλή συγκέντρωση PGMs, όπως είναι οι εξοφλημένοι καταλυτικοί μετατροπείς.

Συγκρίνοντας τις πυρομεταλλουργικές με τις υδρομεταλλουργικές μεθόδους για την ανάκτηση μετάλλων, οι δεύτερες προσφέρουν υψηλότερες ταχύτητες ανάκτησης με χαμηλότερο κόστος επένδυσης. Επιπλέον, οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι απαιτούν χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με τις πυρομεταλλουργικές, ενώ τα υγρά απόβλητα που παράγονται κατά την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα μπορούν να κατεργαστούν σε μονάδες διαχείρισης αποβλήτων, παρέχοντας τη δυνατότητα ανάκτησης επιπλέον χρήσιμων μετάλλων.

Για όλους αυτούς τους λόγους, τα τελευταία χρόνια, αρκετές εταιρείες έχουν αναπτύξει επιτυχώς, διάφορες υδρομεταλλουργικές διεργασίες που στοχεύουν στην ανάκτηση των PGMs από δευτερογενείς πηγές [24]. Μεταξύ αυτών, η εταιρεία Platinum Lake Technology Inc. στον Καναδά έχει αναπτύξει μια τέτοια διεργασία που επιτυγχάνει ανάκτηση 95% για το Pt και 98% για το Pd από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων. Η ιαπωνική εταιρεία Nirron PGM Co. αναφέρει επίσης την παραγωγή PGMs σε εμπορική κλίμακα, χρησιμοποιώντας διάφορες δευτερογενείς πηγές[33], ενώ η γερμανική εταιρεία Heraeus έχει αναπτύξει μια υδρομεταλλουργική διεργασία που επιτυγχάνει την ανάκτηση PGMs από αχρηστευμένα υλικά με εκχύλιση σε HCl, παρουσία οξειδωτικού μέσου και στη συνέχεια, τον διαχωρισμό των μετάλλων με επιλεκτική καταβύθιση ή ιονανταλλαγή.

Μελέτες εκχύλισης των PGMs από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων έχουν επίσης πραγματοποιηθεί και στο ιαπωνικό ινστιτούτο «Mining and Materials Processing Institute» και έχουν δείξει υψηλές αποδόσεις στην ανάκτηση των Pt, Pd και Rh. Ωστόσο στην πράξη, καμιά από τις διεργασίες αυτές δεν έχει εφαρμοστεί μέχρι σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα.

1.3 Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΩΝ PGMs

1.3.1 Η φιλοσοφία της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας

Από την προηγούμενη ενότητα 1.2.3, γίνεται αντιληπτό ότι οι συμβατικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για την ανάκτηση των PGMs από του εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων, τόσο οι πυρομεταλλουργικές όσο και οι υδρομεταλλουργικές, αν και έχουν καταφέρει να πετύχουν υψηλά ποσοστά ανάκτησης των PGMs, εξακολουθούν να παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα. Τα μειονεκτήματα αυτά αφορούν κυρίως στη χρήση ισχυρών οξέων σε μεγάλες ποσότητες και στην υψηλή κατανάλωση ενέργειας.

Η βασική ιδέα που οδήγησε προς την κατεύθυνση αυτής της Διπλωματικής Εργασίας ήταν η αναζήτηση μιας μεθόδου που θα επιτρέψει την ανάκτηση των PGMs από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων, περιορίζοντας τα μειονεκτήματα των υφιστάμενων μεθόδων. Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει σαν στόχο την ανάπτυξη μιας νέας καινοτόμου μεθόδου ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων από τους εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων η οποία θα έχει οικονομικό και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα.

Το αντικείμενο της Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη της εκχυλιστικής συμπεριφοράς ενός εναλλακτικού εκχυλιστικού συστήματος οξέος / οξειδωτικού μέσου, με σκοπό την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων Pt, Pd και Rh από τους εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων. Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα που μελετάται χρησιμοποιεί το υπεροξειδίο του υδρογόνου ως οξειδωτικό μέσο και ένα ανακυκλώσιμο ιοντικό υγρό με όξινη συμπεριφορά για την διάλυση / συμπλοκοποίηση των μετάλλων, έναντι των συμβατικών ανόργανων οξέων που έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα.

1.3.2 Πλεονεκτήματα προτεινόμενου συστήματος εκχύλισης

Τα ιοντικά υγρά έχουν αρχίσει να προσελκύουν έντονα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς περιγράφονται ως ισχυροί και ταυτόχρονα φιλικό προς το περιβάλλον διαλύτες- αποκαλούμενοι και ως πράσινοι διαλύτες- , αποτελώντας έτσι μια εναλλακτική λύση σε εφαρμογές της μεταλλουργίας [34, 35].

Ο όρος ιοντικά υγρά (Ionic Liquids, IL's) περιγράφει όλες τις ενώσεις οι οποίες αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από έναν συνδυασμό ασύμμετρων οργανικών κατιόντων και ανιόντων (είτε οργανικών είτε ανόργανων) με σημείο τήξης χαμηλότερο των 100oC [36]. Οι βασικές ιδιότητες που κάνουν ελκυστική τη χρήση των ιοντικών υγρών στην εξαγωγική μεταλλουργία συνοψίζονται ως εξής [35, 37-40]:

- ✓ Χαρακτηρίζονται από μικρή τάση ατμών και χαμηλή αναφλεξιμότητα., ιδιότητες που τα καθιστούν περιβαλλοντικά φιλικά.
- ✓ Λόγο του χαμηλού σημείου τήξης τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- ✓ Έχουν ανθεκτική δομή καθώς έχουν υψηλή χημική, ηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα.
- ✓ Ορισμένα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν υδροφοβική συμπεριφορά υπό συνθήκες, επιτρέποντας έτσι την ανάπτυξη μεθόδων, στις οποίες θα μπορούν να ανακυκλώνονται. Η δυνατότητα ανακύκλωσής τους έχει μεγάλο οικονομικό όφελος.

Ένα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό των ιοντικών υγρών είναι **η δυνατότητα ρύθμισης των ιδιοτήτων τους**, με αλλαγή της δομής τους ή με αντικατάσταση των ιόντων τους. Η δυνατότητα αυτή, οδήγησε στο σχεδιασμό και την παρασκευή ιοντικών υγρών για ειδικές εφαρμογές, όπως η κατάλυση, η οργανική σύνθεση, ο διαχωρισμός υλικών και η σύνθεση νανο-υλικών ή ιοντικών αγωγίμων υλικών. Για αυτά τα ιοντικά υγρά, χρησιμοποιείται συχνά ο όρος «task specific ionic liquids – TSIL's» (ιοντικά υγρά «ειδικού τύπου»), ακριβώς για να υπογραμμίσει την αποστολή τους στην εκτέλεση μιας συγκεκριμένης διεργασίας, καθώς η δομή τους μπορεί να σχεδιαστεί με αμέτρητους συνδυασμούς κατιόντων και ανιόντων[37].

Συμπερασματικά, τα ιοντικά υγρά αποτελούν καινοτόμα συστήματα με περιβαλλοντικό και οικονομικό ενδιαφέρον στην εξαγωγική μεταλλουργία και η εφαρμογή τους στην εξαγωγή των PGMs από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων αξίζει να μελετηθεί.

1.3.3 Τα ιοντικά υγρά στην μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων

Τα ιοντικά υγρά έχουν ήδη βρει ποικίλες εφαρμογές λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, ωστόσο το ενδιαφέρον της μελέτης των ιοντικών υγρών στη παρούσα Διπλωματική Εργασία εμπίπτει στην εφαρμογή τους στη μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων. Διάφορες ερευνητικές εργασίες έχουν δείξει ότι τα ιοντικά ρευστά έχουν μεγάλες δυνατότητες στην εξαγωγική μεταλλουργία, είτε ως μέσα εκχύλισης μετάλλων (*leaching agents*) είτε ως μέσα εξαγωγής μετάλλων από διαλύματα (*solvent extraction*), είτε ως ηλεκτρολύτες για την ηλεκτρο-απόθεση διαλυμένων μετάλλων (*electrodeposition*) [35, 41, 42]

Ως προς την εκχύλιση των μετάλλων με χρήση ιοντικών υγρών, η πρώτη έρευνα που αναφέρεται βιβλιογραφικά έγινε το 1977 και αφορά στην εκχύλιση των οξειδίων ουρανίου (UO_3) και βαναδίου (V_2O_5) σε τήγμα ιοντικού υγρού της οικογένειας του ιμιδαζολίου με κατιόν $AlCl_4^-$. Η διαλυτότητα του οξειδίου του ουρανίου που επιτεύχθηκε ήταν $1,5-2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, σε θερμοκρασία $65^\circ C$, ενώ του οξειδίου του βαναδίου βρέθηκε ότι είναι πολύ διαλυτό ($0,15 \text{ g/g}$) σε βασικό τήγμα ιοντικού υγρού αλλά και σε ουδέτερο.

Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται οι σημαντικότερες μελέτες που έχουν γίνει για τα ιοντικά υγρά ως εκχυλιστικά μέσα.

Πίνακας 1. Συγκεντρωτικός πίνακας μετάλλων που έχουν εξαχθεί με τη χρήση ιοντικών υγρών

Εκχυλιστικό σύστημα ιοντικού υγρού	Μέταλλα ενδιαφέροντος	Πρώτη Ύλη
[Hbet][Tf ₂ N] & [Tf ₂ N]- based IL's	Sc, REE	αντίστοιχα οξείδια, κατάλοιπα βωξίτη
EmimCl/AlCl ₃	U, V	αντίστοιχα οξείδια
DMPIC/AlCl ₃		
Choline chloride/ urea/ ethylene /glycol /malonic acid	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Al, Si, Ca, Cu Ni, Pb, Zn	
Cyphos 101/HCl _(aq)	Ca, Ni, Mn, Co, Cu, Zn	
EmimX ⁻ (X=Cl ⁻ , SCN ⁻ , DCA ⁻ , OAC ⁻ , Tf ₂ N ⁻)	Ag, Cu, Ni, Zn	
Choline chloride/urea	Zn, Cu Pb	σκόνη καμίνου ηλεκτρικού τόξου
[Bmim]HSO ₄ /H ₂ O ₂	Zn, Cu	εργοστασιακή brass ash
[Bmim]X ⁻ /thiourea & Fe ₂ (SO ₄) ₃ (X=Cl ⁻ , CH ₃ SO ₃ ⁻ , N(CN) ₂ ⁻ , BF ₄ ⁻ , HSO ₄ ⁻)	Au/Ag	μεικτά θειούχα μετ/τα
[Bmim]BF ₄ /Fe(BF ₄) ₃ , [Bmim]HSO ₄ /Fe ₂ (SO ₄) ₃	Cu	χαλκοπυρίτης

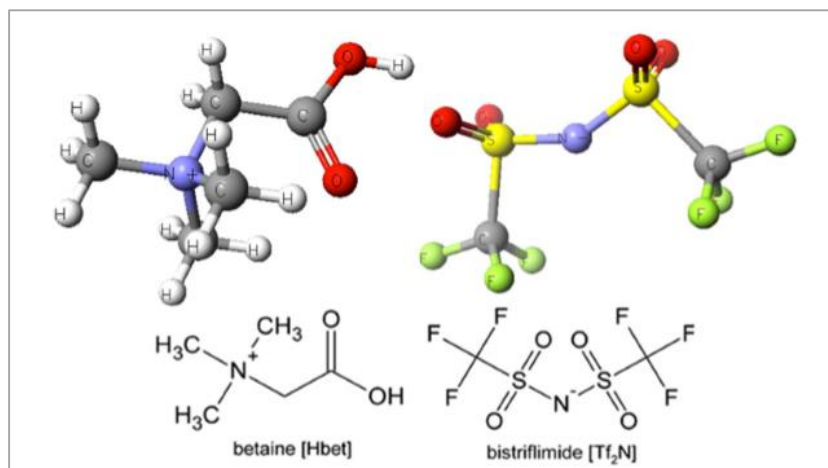
Τα ιοντικά υγρά, ως εναλλακτικά εκχυλιστικά μέσα είναι πολλά υποσχόμενα. Ωστόσο, ως καινούργιοι διαλύτες, οι γνώσεις γύρω από αυτά είναι αρκετά περιορισμένες, ενώ παράλληλα όλη η πρόοδος που έχει επιτευχθεί περιορίζεται σε εργαστηριακή κλίμακα. Επομένως, πέρα από την εμβάθυνση στο τί είναι ιοντικά ρευστά, θα πρέπει να διεξαχθεί έρευνα για την ανάλυση και την κατανόηση των μηχανισμών διάλυσης σε αυτά.

Κεφάλαιο 2^ο

Πειραματικό μέρος

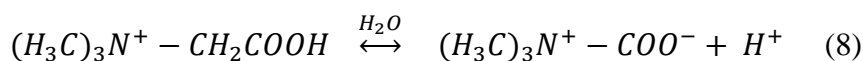
2.1 Η ΕΠΙΛΟΓΗ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ

Το ιοντικό υγρό που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στη παρούσα Διπλωματική Εργασία, είναι το betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (δισ(τριφθορομεθυλοσουλφονο)ιμίδιο του βηταϊνίου) ή εν συντομία HbetTf₂N. Η επιλογή του συγκεκριμένου ιοντικού υγρού ως εκχυλιστικού μέσου των PGMs έγινε λαμβάνοντας υπόψιν τα βασικά χαρακτηριστικά του.



Σχήμα 14. Μοριακή δομή των ιόντων του [Hbet][Tf₂N]

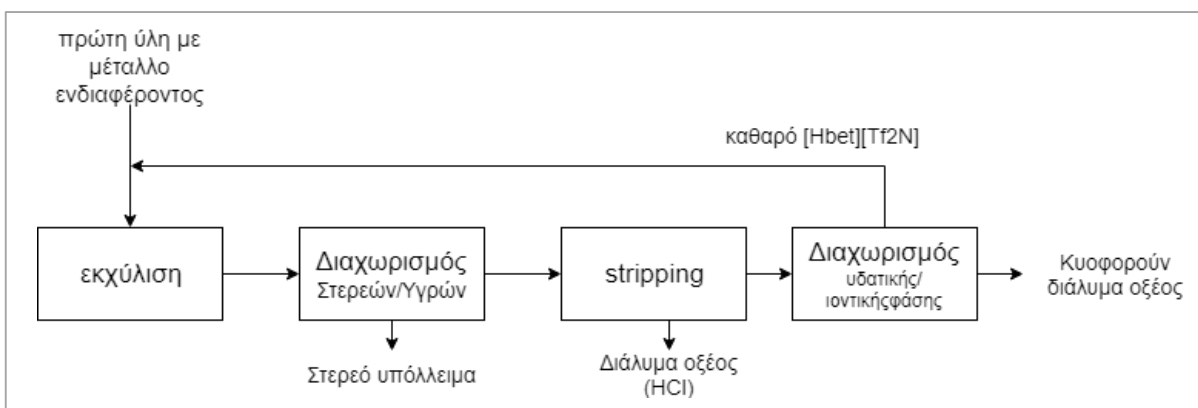
Το [Hbet][Tf₂N] είναι ένα ασθενώς όξινο κατά Brønsted ιοντικό υγρό εξαιτίας της καρβοξυλομάδας που υπάρχει στο κατιόν του (Σχήμα 14). Το κατιόν [Hbet]⁺ κατά τη διάστασή του σε ένα υδατικό μέσον παρέχει οξύτητα (H⁺) που είναι απαραίτητη για την εκχύλιση των μετάλλων, αλλά και την καρβοξυλομάδα (-COO⁻) που δρα σαν συμπλοκοποιητής για την δημιουργία μεταλλικών συμπλόκων. Η συμπεριφορά αυτή αναφέρεται και ως αποπρωτονίωση (*deprotonation*) του κατιόντος [Hbet]⁺ και περιγράφεται με την εξίσωση (8) [84].



Αντιθέτως, από χημική άποψη το ανιόν [Tf₂N]⁻ μένει αμέτοχο στην διαδικασία εκχύλισης καθώς δεν έχει κάποια αξιόλογη ικανότητα συμπλοκοποίησης. Από φυσική άποψη όμως, το ανιόν είναι που προσδίδει υδροφοβία στο ιοντικό υγρό. [43-45]. Η υδροφοβία του [Hbet][Tf₂N], εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία που βρίσκεται, μια ιδιότητα που ονομάζεται θερμομορφισμός (“*thermomorphic behavior*”).

Το ιοντικό υγρό αυτό έχει μια ανώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος στους 55°C (“Upper Critical Solution Temperature – UCST”) κάτω από την οποία είναι υδρόφοβο. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες αυτής, το ιοντικό υγρό και το νερό είναι πλήρως αναμίξιμα σε όλες τις αναλογίες δημιουργώντας μια ομοιογενή φάση [46]. Η ιδιότητα αυτή, παίζει καθοριστικό ρόλο στη χρήση του ιοντικού υγρού σε μεταλλουργικές διεργασίες καθώς παρέχει τη δυνατότητα ανακύκλωσής του σε διεργασίες εκχύλισης. (Σχήμα 15) [43, 46].

Η οξύτητα και η ικανότητα δημιουργίας συμπλόκων σε συνδυασμό με το θερμομορφισμό του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] το κάνουν ένα πολύ ελκυστικό εκχυλιστικό μέσο για την ανάκτηση διαφόρων μετάλλων από στερεά υλικά. Σε δημοσιευμένες εργασίες, έχει ήδη διερευνηθεί η ικανότητα εκχύλισης μετάλλων, όπως το Sc, Y, Nd, Al, Eu κ.α.[38, 39, 42, 45] με το ιοντικό υγρό αυτό, επιτυγχάνοντας μεγάλες τιμές ανακτήσεων.



Σχήμα 15. Τυπικό σύστημα ροής εκχυλιστικών μεθόδων που χρησιμοποιείται το [Hbet][Tf₂N] ως μέσο εκχύλισης

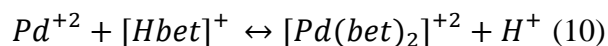
Μπορεί ακόμη να μην έχει μελετηθεί η χρήση του [Hbet][Tf₂N] ως εκχυλιστικό μέσο για την ανάκτηση των Pd, Pt και Rh, όμως μελέτες έχουν γίνει για την εξαγωγή αυτών των μετάλλων από υδατικά διαλύματα (solvent extraction) χρησιμοποιώντας το [Hbet][Tf₂N].

Στην μελέτη των Kotoe Sasaki κ.α. το [Hbet][Tf₂N] χρησιμοποιήθηκε για την ανάκτηση ιόντων των μετάλλων Pd, Rh, αλλά και Ru από υδατικά διαλύματα νιτρικού οξέος [47]. Στα πειράματα της μελέτης αυτής, το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N], κορεσμένο σε διάλυμα νιτρικού οξέος, (ιοντική φάση) αναδεύονταν για μια ώρα σε θερμοκρασία 298K με διαλύματα νιτρικού οξέος που περιείχαν είτε διαλυμένα νιτρικά άλατα (Pd(NO₃)₂·xH₂O, ή Rh(NO₃)₃·xH₂O, είτε διάλυμα Ru(NO)(NO₃)₃ (υδατική φάση).

Στη συνέχεια, μετά τον διαχωρισμό των δυο φάσεων, πραγματοποιούταν χημική ανάλυση στην υδατική φάση έτσι ώστε να προσδιοριστεί ο συντελεστής διαχωρισμού (“*separation factor*”) των μετάλλων Pd^{+2} , Ru^{+3} και Rh^{+3} . Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της έρευνας, το Pd^{+2} μπορεί να διαχωριστεί με μεγάλη επιτυχία από τα μέταλλα Ru^{+3} και Rh^{+3} με συντελεστές διαχωρισμού 10^1 - 10^3 .

Ένα επίσης σημαντικό συμπέρασμα της ίδιας έρευνας, είναι ότι το ιοντικό υγρό $[Hbet][Tf_2N]$ έχει καλύτερη συμπλοκοποιητική δράση στα μέταλλα Pd^{+2} , Ru^{+3} και Rh^{+3} από ότι έχει το νιτρικό οξύ. Η καλή συμπλοκοποιητική δράση αποδόθηκε στο αποπρωτονιομένο ανιόν (*bet*) του ιοντικού υγρού, χωρίς ωστόσο να έχουν υπολογισθεί οι αντίστοιχες σταθερές συμπλοκοποίησης.

Σε έρευνα των S. Ikeda κ.α. [48] μελετήθηκε η ανάκτηση των Pd, Rh και Ru με χρήση του $[Hbet][Tf_2N]$ από διαλύματα νιτρικού οξέος υπό την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας. Βρέθηκε, ότι η επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας είχε μεγάλη επίδραση στο χρόνο ανάκτησης. Με έντονη ανάδευση επιτεύχθηκαν ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων Pd, Rh και Ru: 80,3%, 77,4% και 79,4% αντιστοίχως, σε χρόνο 52 ωρών, ενώ με μικροκυματική ακτινοβολία (200W) επιτεύχθηκαν ανακτήσεις 83% 91,5% και 97,2% αντιστοίχως μέσα σε μόλις 80 δευτερόλεπτα. Σε μεταγενέστερη έρευνα τις ίδιας ομάδας, [49] μελετήθηκαν οι μηχανισμοί συμπλοκοποίησης των πολύτιμων μετάλλων με το $[Hbet][Tf_2N]$ και έγινε σαφές ότι η καρβοξυλομάδα που βρίσκεται στο κατιόν $[Hbet]^+$ έχει καθοριστικό ρόλο στην εξαγωγή των ιόντων Ru^{+3} , Rh^{+3} , and Pd^{+2} από υδατικά διαλύματα νιτρικού οξέος. Σύμφωνα με την ίδια έρευνα ο μηχανισμός συμπλοκοποίησης που προτείνεται για τα μεταλλικά ιόντα Rh και Pd περιγράφεται στις παρακάτω εξισώσεις :

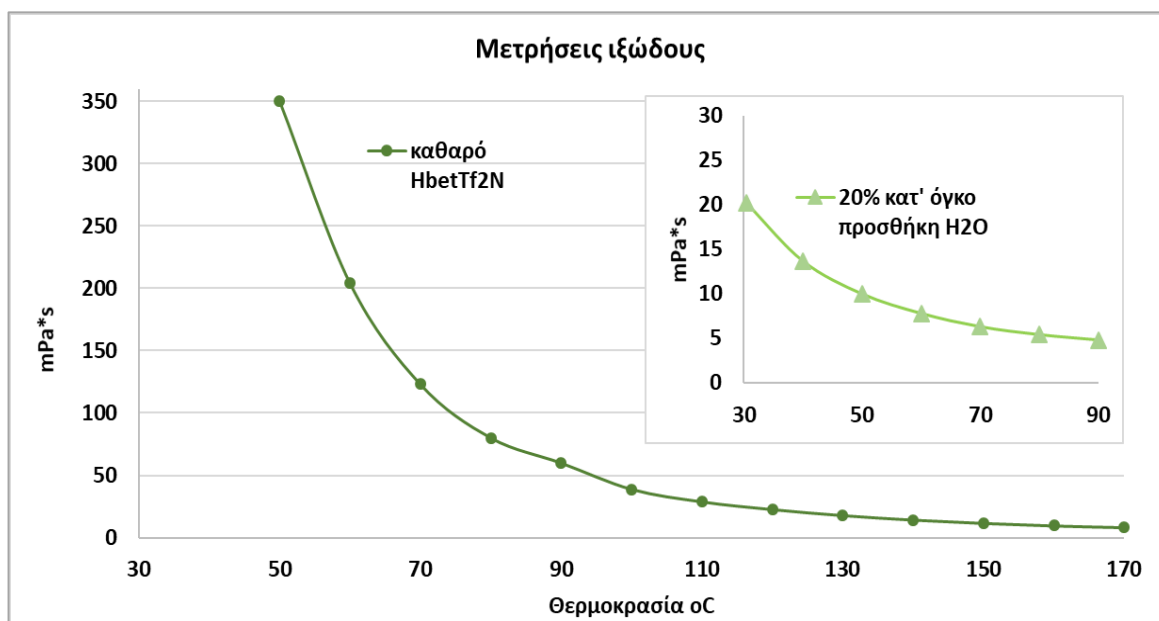


Οι προαναφερόμενες μελέτες αποδεικνύουν ότι το $[Hbet][Tf_2N]$ έχει την ικανότητα να συμπλοκοποιεί τα ιόντα των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου, δημιουργώντας ισχυρότερα σύμπλοκα είδη από τα αντίστοιχα νιτρικά. Συμπερασματικά με τα παραπάνω, **η χρήση του $[Hbet][Tf_2N]$ ως εκχυλιστικό μέσω των μετάλλων Pd, Pt, και Rh από τους εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινητών είναι κάτι που αξίζει να μελετηθεί.**

2.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N]

Το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα Διπλωματική Εργασία και το προμήθευσε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας η γερμανική εταιρία IOLITEC, έχει μοριακό βάρος 398g/mol και πυκνότητα 1,56gr/cm³ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το καθαρό [Hbet][Tf₂N] είναι σε στερεά μορφή σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ενώ η ακριβής θερμοκρασία τήξης του δεν είναι σταθερή καθώς εξαρτάται πολύ από την περιεκτικότητα ακαθαρσιών και υγρασίας σε αυτό. Οι ιδιότητες του (ιξώδες, pH κ.α), εξαρτώνται άμεσα από τη περιεκτικότητα του σε νερό. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το καθαρό ιοντικό υγρό μπορεί να απορροφήσει 14%κ.β. (ή 20%κ.ο.) νερό στη μάζα του και τότε ονομάζεται «κορεσμένο σε νερό». Όταν το νερό βρίσκεται στη μάζα του ιοντικού υγρού σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από αυτή, λόγω της υδροφοβίας του ιοντικού υγρού, σχηματίζονται δυο μη αναμίξιμες φάσεις [39, 40, 45, 46]

Το ιξώδες του [Hbet][Tf₂N] είναι πολύ υψηλό όταν βρίσκεται σε καθαρή μορφή και μπορεί να μειωθεί σημαντικά είτε με την αύξηση θερμοκρασίας είτε με την προσθήκη νερού. Στο **Σχήμα 16** φαίνεται ότι το ιξώδες του ιοντικού υγρού μειώνεται ραγδαία, από 350 mPa·s σε 125 mPa·s, με την αύξηση της θερμοκρασίας από 50°C σε 70°C, αντίστοιχα. Σύμφωνα επίσης με το Σχήμα 16, στους 90°C, το καθαρό ιοντικό υγρό έχει ιξώδες 52mPa·s, ενώ το ιξώδες του κορεσμένου ιοντικού υγρού (περιεκτικότητα νερού 20% κ.ο.) στην ίδια θερμοκρασία, είναι μόλις 5mPa·s .



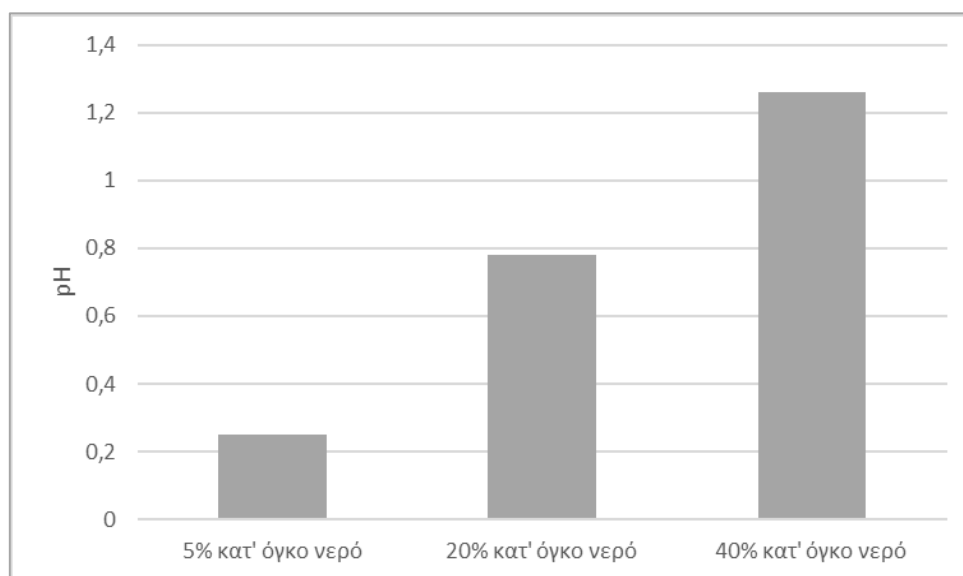
Σχήμα 16. Ιξώδες του καθαρού και του κορεσμένου σε νερό [Hbet][Tf₂N] συναρτήσεως της θερμοκρασίας

2.1.2 Προσδιορισμός βασικών ιδιοτήτων στο σύστημα [Hbet][Tf₂N]-H₂O

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, οι ιδιότητες του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] είναι άμεσα εξαρτώμενες από την περιεκτικότητα του νερού. Στα πλαίσια αυτής της Διπλωματικής Εργασίας, το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] μελετήθηκε, ως προς την εκχυλιστική του ικανότητα για τα μέταλλα Pt, Pd και Rh από τους εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων, με την προσθήκη νερού. Πρακτικά, για τη μελέτη που γίνεται στη Διπλωματική Εργασία, θεωρήθηκε το σύστημα [Hbet][Tf₂N]-H₂O. Οι βασικές ιδιότητες που πρέπει να εξεταστούν σε αυτό το σύστημα για τη διεργασία που μελετάται, είναι η οξύτητα και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, καθώς οι ιδιότητες αυτές είναι καθοριστικές για την εκχυλιστική δράση του.

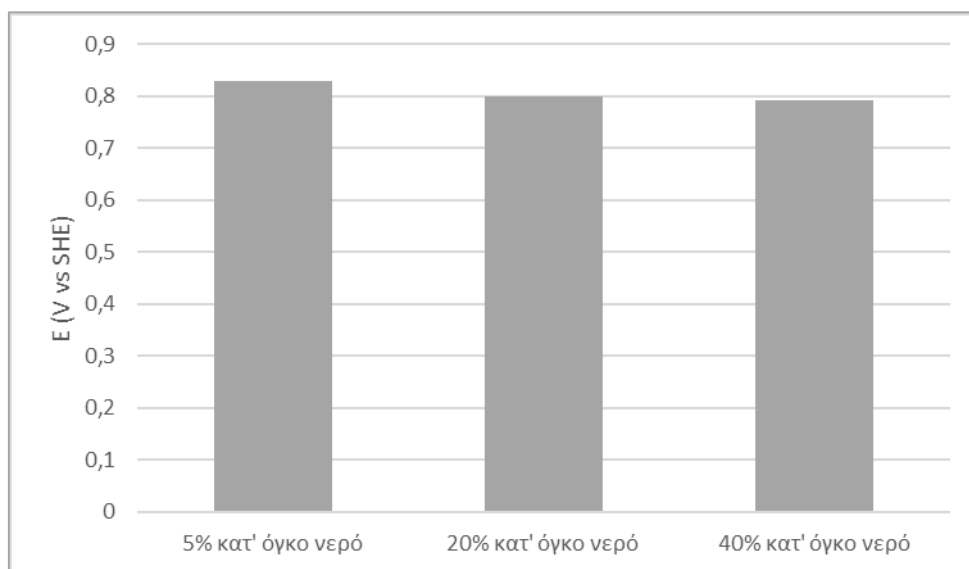
Το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (E (V) vs SHE) του [Hbet][Tf₂N] με διαφορετικές περιεκτικότητες νερού υπολογίστηκε πειραματικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της UCST (>55°C) έτσι ώστε τα δείγματα που προκύπτουν από την ανάμειξη ιοντικού υγρού - νερού να αποτελούνται από μια ομογενή φάση. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων του pH και του E_h στο σύστημα [Hbet][Tf₂N]-H₂O παρουσιάζονται στα **Σχήματα 17** και **18** αντίστοιχα.

Το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] είναι ένα ισχυρά όξινο μέσο και η οξύτητά του, όπως αναλύθηκε στη προηγούμενη ενότητα, οφείλεται στην αποπρωτονίωση του κατιόντος του. Στο **Σχήμα 17** παρουσιάζεται το pH του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O για τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες σε νερό (5,20,40% κατ' όγκο):



Σχήμα 17. Μεταβολή του pH του [Hbet][Tf₂N]-H₂O σε τρεις περιεκτικότητες σε νερό, στους

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 17**, η οξύτητα του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O εξαρτάται άμεσα από τη περιεκτικότητά του σε νερό. Στη μικρότερη περιεκτικότητα νερού που εξετάστηκε (5% κ.ο.) το σύστημα [Hbet][Tf₂N]-H₂O έχει μεγάλη οξύτητα (pH=0,25) ενώ κατά την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε νερό η οξύτητά του μειώνεται.



Σχήμα 18. Μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του [Hbet][Tf₂N]-H₂O σε τρεις περιεκτικότητες σε νερό, στους 60°C

Σε ότι αφορά στο δυναμικό οξειδωαναγωγής του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 18**, παρατηρείται μικρή μείωση του δυναμικού με την αύξηση της προσθήκης νερού. Συγκεκριμένα, για περιεκτικότητα νερού 5% κ.ο., το δυναμικό είναι 0,83 V vs SHE, και με την αύξηση της περιεκτικότητας του νερού σε 40% κ.ο., το δυναμικό μειώθηκε σε 0,791 V vs SHE. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι το δυναμικό οξειδωαναγωγής του συστήματος [Hbet][Tf₂N] – H₂O δεν επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα νερού

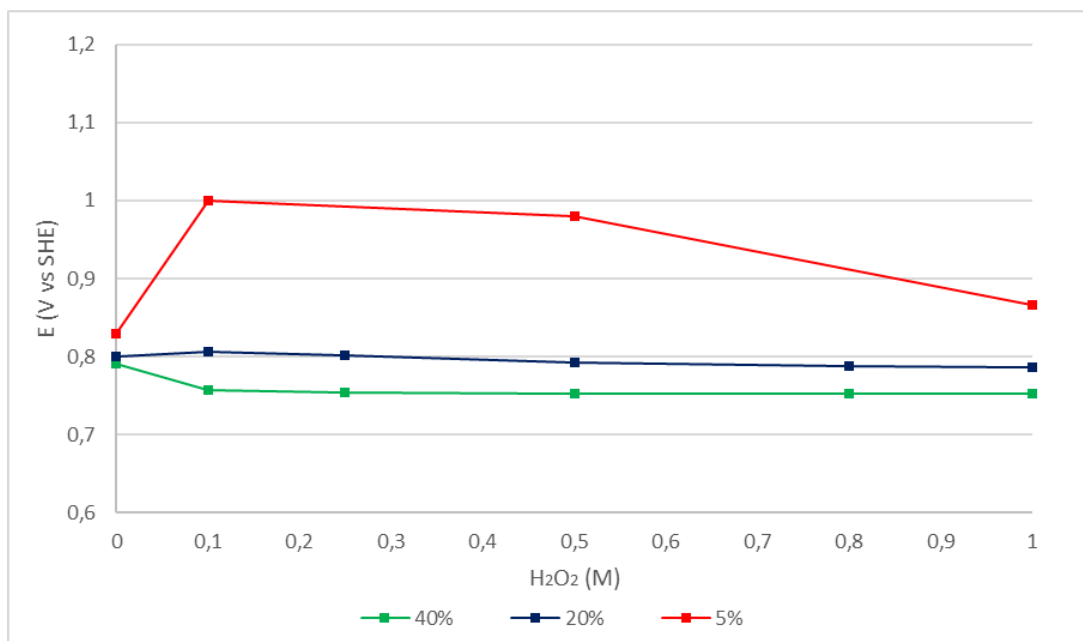
2.2 Το ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂

Μετά τη μελέτη των βασικών ιδιοτήτων του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O, σε σχέση με την προσθήκη νερού, μελετήθηκε και η συμπεριφορά του ίδιου συστήματος κατά την προσθήκη οξειδωτικού μέσου. Το οξειδωτικό μέσο, προστίθεται στο σύστημα [Hbet][Tf₂N]-H₂O με σκοπό να προκαλέσει την οξείδωση των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου Pt, Pd και Rh. Στα πλαίσια της Διπλωματικής Εργασίας επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) ως οξειδωτικό μέσο, καθώς βιβλιογραφικά είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό σε συστήματα εκχύλισης των PGMs.

Κατά τη προσθήκη του H₂O₂ στο σύστημα [Hbet][Tf₂N]-H₂O αναμένεται αύξηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, ενώ παράλληλα η οξύτητα του συστήματος θα πρέπει να παραμένει υψηλή για να μπορεί να επιτευχθεί η εκχύλιση. Έτσι λοιπόν, η μελέτη των βασικών ιδιοτήτων του εκχυλιστικού συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂ περιλαμβάνει μετρήσεις pH και οξειδοαναγωγικού δυναμικού σε διαφορετικές περιεκτικότητες νερού και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, δημιουργήθηκαν διαλύματα ιοντικού υγρού με περιεκτικότητες σε νερό 5% κ.ο., 20% κ.ο. και 40% κ.ο. και προστέθηκε σε αυτά υπεροξείδιο του υδρογόνου σε περιεκτικότητες 0,1M, 0,25M, 0,5M, 0,8M και 1M. Σε όλα τα διαλύματα μετρήθηκε το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Σημειώνεται ότι, οι μετρήσεις αυτές έγιναν σε θερμοκρασία 60°C έτσι ώστε το σύστημα να είναι ομογενές (πλήρης αναμιξιμότητα ιοντικού υγρού/νερού)..

2.2.1 Μελέτη δυναμικού οξειδωαναγωγής του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂

Στο Σχήμα 19 παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής του οξειδωαναγωγικού δυναμικού του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂, σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα νερού και τη συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου.



Σχήμα 19. Μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂, συναρτήσει της περιεκτικότητας νερού και της συγκέντρωσης [H₂O₂] (60°C)

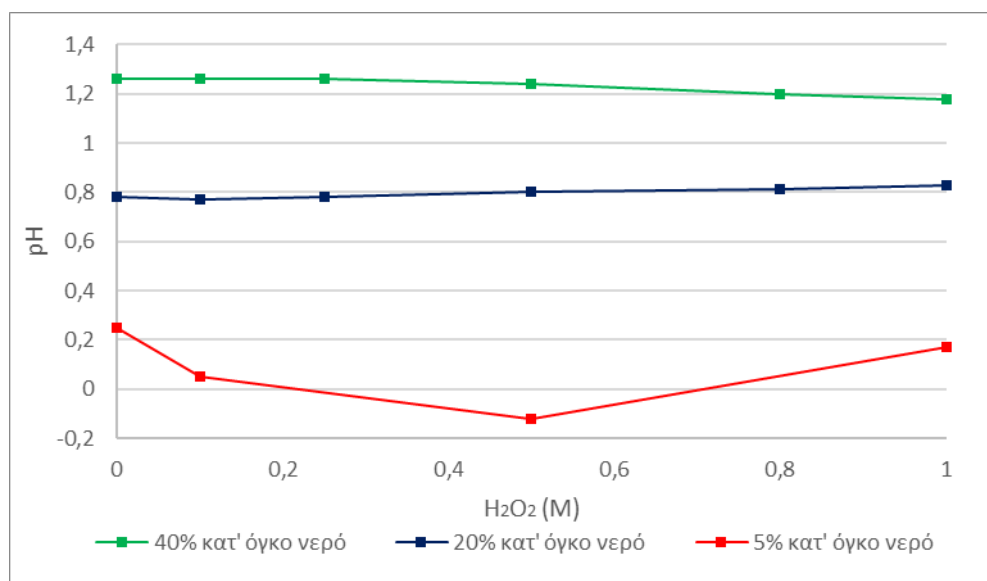
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 19, στις καμπύλες που αντιστοιχούν σε περιεκτικότητα νερού 20%κ.ο. και 40%κ.ο., κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂ δεν παρουσιάζεται αύξηση του δυναμικού, όπως αναμενόταν. Αντίθετα, η καμπύλη που αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα νερού 5%κ.ο. παρουσιάζει διαφορετική τάση: κατά την αρχική προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, παρατηρείται σημαντική αύξηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, ενώ περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂ συνεπάγεται μείωση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού σε τιμές που πλησιάζουν την τιμή δυναμικού του αρχικού διαλύματος ιοντικού υγρού/νερού.

Η συμπεριφορά αυτή του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂ δεν είναι αναμενόμενη και κυρίως, δεν υπάρχει κάποια εξήγηση ή ένδειξη που να διαφοροποιεί τη συμπεριφορά του H₂O₂ στο σύστημα με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα νερού, σε σχέση με τις υψηλότερες περιεκτικότητες νερού.

Η τάση για μείωση (μικρή ή μεγάλη) του δυναμικού οξειδοαναγωγής συναρτήσει της προσθήκης H_2O_2 , μπορεί να υποκρύπτει μια χημική αντίδραση ανάμεσα σε αυτά τα αντιδραστήρια, η οποία όμως μέχρι τώρα δεν έχει ταυτοποιηθεί.

2.2.2 Μελέτη οξύτητας του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂

Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂ σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα νερού και τη συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου.

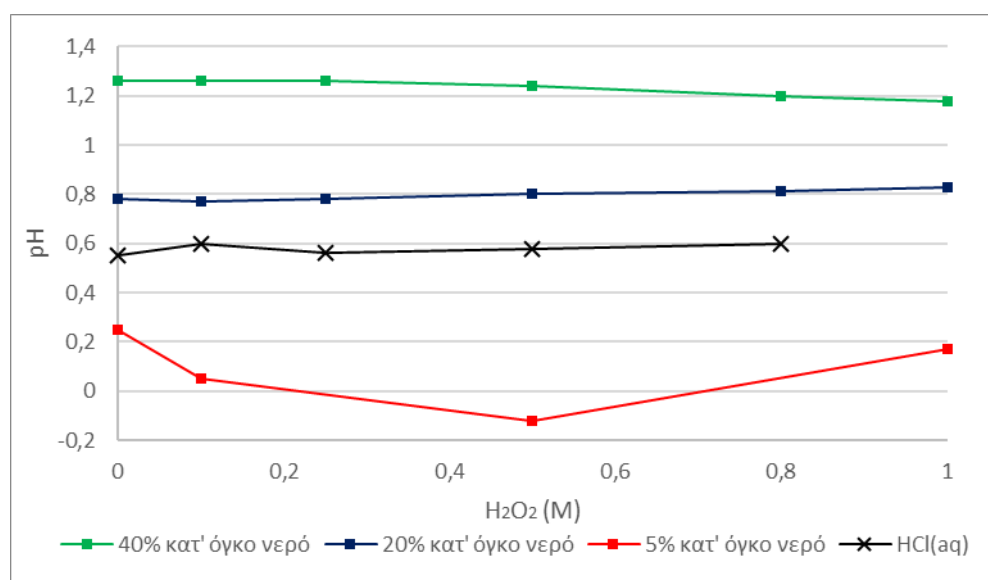


Σχήμα 20. Μεταβολή του pH του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂, συναρτήσει της περιεκτικότητας νερού και της περιεκτικότητας της συγκέντρωσης (60°C)

Αρχικά, παρατηρείται ότι η παράμετρος που παίζει καθοριστικό ρόλο στην οξύτητα του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂ είναι η περιεκτικότητα του σε νερό. Συγκρίνοντας την οξύτητα του συστήματος [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂ για τις τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες νερού, φαίνεται ότι όταν η περιεκτικότητα νερού είναι 20%κ.ο. και 40%κ.ο., η οξύτητα του συστήματος παραμένει σταθερή και δεν επηρεάζεται από την αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου. Αντιθέτως, το σύστημα με 5%κ.ο. περιεκτικότητα νερού παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά, καθώς κατά την προσθήκη του οξειδωτικού μέσου η οξύτητα του συστήματος αρχικά αυξάνεται, ενώ στη συνέχεια, με περαιτέρω προσθήκη οξειδωτικού μέσου, μειώνεται.

Η συμπεριφορά αυτή του συστήματος [Hbet][Tf2N]-H₂O-H₂O₂ με περιεκτικότητα νερού 5%κ.ο., υποδηλώνει είτε την διεξαγωγή μιας χημικής αντίδρασης που παράγει οξύτητα, είτε ότι η χρήση των αισθητήρων μέτρησης pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής (ίδιων με αυτούς που χρησιμοποιούνται για τα υδατικά διαλύματα) στα πυκνά διαλύματα ιοντικού υγρού/νερού δεν ενδείκνυται. Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν άλλες ενδείξεις για ύπαρξη χημικής αντίδρασης, η υπόθεση ακαταλληλότητας των οργάνων μέτρησης φαντάζει ως η πλέον λογική.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί / απορριφθεί αυτή η υπόθεση, έγιναν μετρήσεις pH σε υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 0,28M και τα αποτελέσματα των μετρήσεων συγκρίθηκαν με αυτά του συστήματος [Hbet][Tf2N]-H₂O-H₂O₂ με τις διαφορετικές περιεκτικότητες νερού (**Σχήμα 21**).



Σχήμα 21. Μεταβολή του pH του συστήματος [Hbet][Tf2N]-H₂O-H₂O₂ σε σύγκριση με αντίστοιχο υδατικό δ/μα HCl, στους 60°C

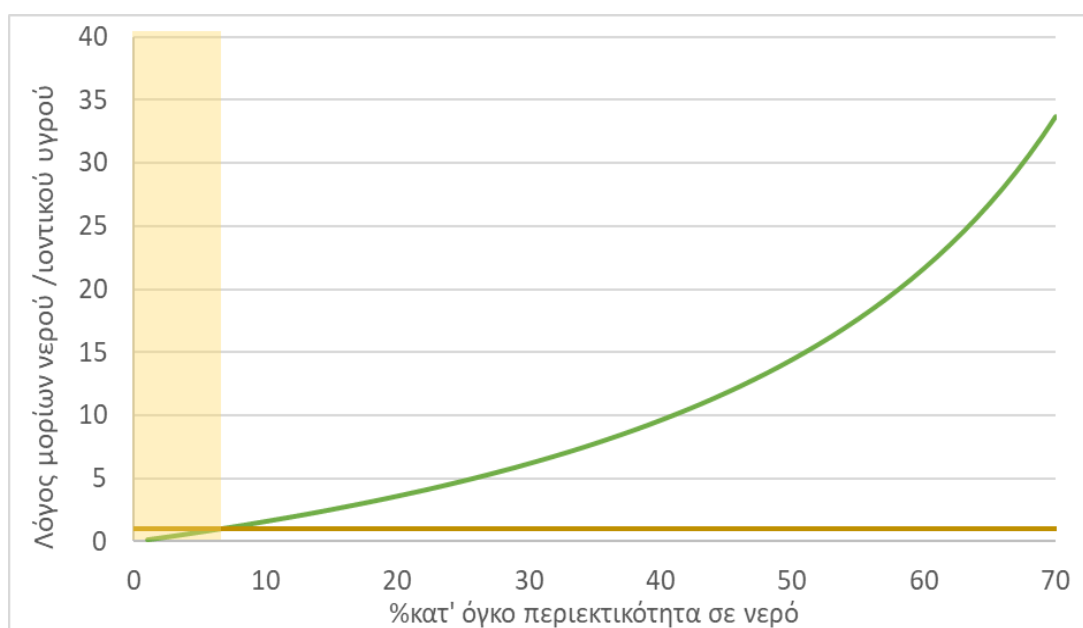
Η καμπυλότητα που παρουσιάζει η γραφική παράσταση της μεταβολής του pH του υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος συναρτήσει της συγκέντρωσης [H₂O₂], είναι αντίστοιχη με αυτές του συστήματος [Hbet][Tf2N]-H₂O-H₂O₂ με περιεκτικότητες νερού 40%κ.ο. και 20%κ.ο.. Πρακτικά, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 21**, για τις τρεις αυτές περιπτώσεις, η οξύτητα δεν επηρεάζεται καθόλου από την προσθήκη οξειδωτικού μέσου. Έτσι, ισχυροποιείται η υπόθεση της ακαταλληλότητας των οργάνων μέτρησης που αναφέρθηκε παραπάνω.

2.2.3 Υδατικά ή ιοντικά διαλύματα;

Στην μελέτη του συστήματος [Hbet][Tf2N]-H₂O-H₂O₂, ως προς την οξύτητα και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του, παρατηρήθηκε ότι το σύστημα συμπεριφέρεται διαφορετικά όταν η περιεκτικότητα σε νερό είναι 5%κ.ο., σε σύγκριση τις περιεκτικότητες νερού 20%κ.ο. και 40%κ.ο., αλλά και με το υδατικό διάλυμα του υδροχλωρικού οξέος. Αυτή η διαφοροποίηση θα μπορούσε να αποδοθεί στην πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε ιοντικό υγρό [Hbet][Tf2N].

Ένα βασικό ερώτημα που δημιουργείται κατά τη μελέτη συστημάτων που περιέχουν ιοντικό υγρό και νερό είναι το εξής: ποια από τις δυο ουσίες αποτελεί τον διαλύτη του συστήματος και ποια τη διαλυμένη ουσία;

Προκειμένου να απαντηθεί αυτό το ερώτημα στο σύστημα που μελετάται σε αυτήν την Διπλωματική Εργασία η μοριακή αναλογία του νερού με το ιοντικό υγρό συναρτήσει της αύξησης της περιεκτικότητας σε νερό στο σύστημα.



Σχήμα 22. Μεταβολή του λόγου των μορίων νερού/ιοντικού υγρού σε συνάρτηση με τη περιεκτικότητα σε νερό

Όπως φαίνεται στη σκιασμένη περιοχή στο **Σχήμα 22**, υπάρχει ένα μικρό εύρος περιεκτικότητας νερού (0-6,5% κατ' όγκο νερό) που ισχύει

$$\frac{\text{μόρια } H_2O}{\text{μόρια ιοντικού υγρού}} < 1$$

Αυτό σημαίνει ότι για περιεκτικότητες σε νερό μικρότερες από 6,5% κατ' όγκο, τα μόρια του ιοντικού υγρού είναι περισσότερα από τα μόρια του νερού. Έτσι στις περιεκτικότητες αυτές, στο σύστημα [Hbet][Tf₂N]⁻ H₂O διαλύτης θεωρείται το ιοντικό υγρό, ενώ σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες διαλύτης θεωρείται το νερό.

Με τα δεδομένα αυτά, ισχυροποιείται η υπόθεση περί ακαταλληλότητας χρήσης των οργάνων για τις μετρήσεις pH και E_h στα διαλύματα ιοντικού υγρού με περιεκτικότητα νερού 5%κ.ο. Συμπερασματικά λοιπόν, εφόσον τα αναλυτικά όργανα που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση pH και οξειδοαναγωγικού δυναμικού προορίζονται για υδατικά διαλύματα, οι αντίστοιχες μετρήσεις σε διαλύματα ιοντικού υγρού με περιεκτικότητα σε νερό χαμηλότερη από 6,5% κατ' όγκο δεν είναι αξιόπιστες.

2.3 ΜΕΛΕΤΗ ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

2.3.1 Χαρακτηρισμός εξοφλημένου καταλύτη

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας προέρχεται από δυο εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς, έναν αυτοκινήτου και έναν φορτηγού.



Σχήμα 23. Πρώτη ύλη πειραμάτων «RSC»

Τους καταλύτες τους προμήθευσε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π η εταιρία Johnson Matthey, μια μεγάλη εταιρία που ασχολείται με τους καταλυτικούς μετατροπείς οχημάτων. Μετά τη θραύση τους και την ανάμειξή τους, οι δυο καταλύτες λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία -180μm.

Η σκόνη που προέκυψε χωρίστηκε σε αντιπροσωπευτικά δείγματα, χαρακτηρίστηκε ως προς τις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητές της και αποτέλεσε την πρώτη ύλη (Raw Spent Catalyst – RSC) της μελέτης που έγινε σε αυτή τη Διπλωματική Εργασία.

Ο χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης εξοφλημένου καταλύτη RSC περιλαμβάνει την χημική και ορυκτολογική ανάλυσή του:

2.3.1.1 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση του εξοφλημένου καταλύτη (Πίνακας 2) προέκυψε με συνδυασμό των εξής τεσσάρων μεθόδων:

(α) τη μέθοδο φθορισμού με ακτίνες X (XRF), (β) την αναλυτική μέθοδος σύντηξης με $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / διάλυσης σε HNO_3 και έπειτα χημική ανάλυση των παραγόμενων διαλυμάτων με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS) (γ) τη μέθοδο ανάλυσης ολικού θείου και άνθρακα (LECO) (δ) και την απώλεια κατά την πύρωση (Loss On Ignition –LOI).

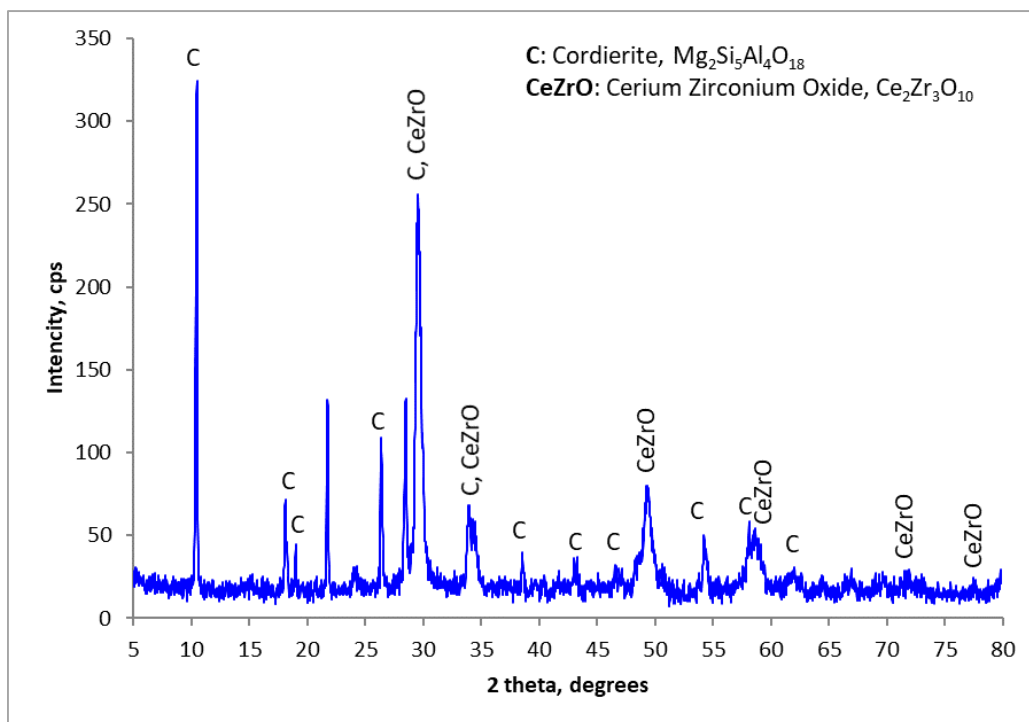
Πίνακας 2. Χημική ανάλυση - RSC

Στοιχείο - οξείδιο	Μάζα, %
Na ₂ O	10,19
MgO	7,38
Al ₂ O ₃	21,49
SiO ₂	26,97
ZrO ₂	9,44
La ₂ O ₃	1,09
CeO ₂	5,00
Pt	0,0047
Pd	0,2466
Rh	0,0172
CaO	0,07
Cr ₂ O ₃	1,48
Fe ₂ O ₃	0,39
MnO	0,15
BaO	1,78
P ₂ O ₅	3,45
SO ₃	0,0439
C	0,1630
Απώλεια Πύρωσης	0,06
Σύνολο	89,41

2.3.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων του εξοφλημένου καταλύτη, έγινε με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών X (XRD). Η κύρια φάση που ταυτοποιείται, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 24**, είναι αναμενόμενα αυτή του κορδιερίτη. Η πρώτη ύλη RSC εξοφλημένου καταλύτη αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από κορδιεριτικό υλικό.

Ταυτοποιείται επίσης μια φάση ενός μικτού οξειδίου του ζirkονίου και δημητρίου, η οποία αποδίδεται στο επίστρωμα του καταλύτη (washcoat) το οποίο είναι πλούσιο στα οξείδια αυτών των μετάλλων και επιβεβαιώνεται και από τη χημική σύσταση της πρώτης ύλης.

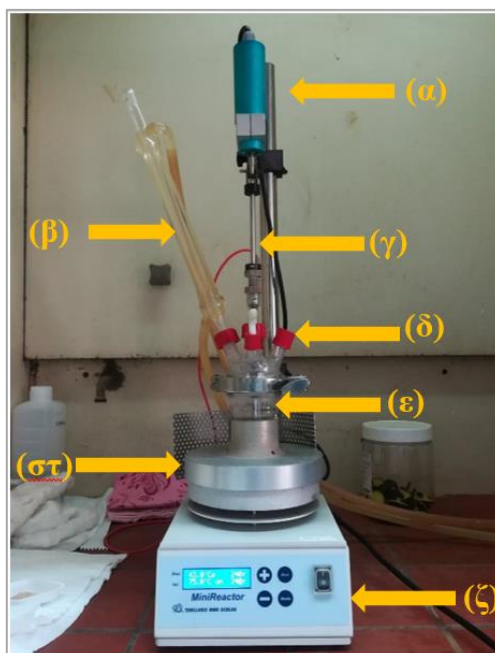


Σχήμα 24. Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων XRD για το “RSC”

2.3.2 Πειραματικές διατάξεις, διαδικασίες και παράμετροι που μελετήθηκαν

Για τα πειράματα εκχύλισης των πολύτιμων μετάλλων της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας mini reactor της εταιρίας Trallero and Schlee.

Παρακάτω, στο **Σχήμα 25** φαίνεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε:



Σχήμα 25. Πειραματική διάταξη: (α)μηχανική ανάδευση, (β)συμπυκνωτής ατμών, (γ) αναδευτήρας, (δ)πεντάλαιμη κεφαλή, (ε) γυάλινο δοχείο αντίδρασης, (στ) θερμαντική πλάκα, (ζ) ρυθμιστής θερμοκρασίας και ταχύτητας ανάδευσης (controller)

Όπως παρουσιάζεται και στο **Σχήμα 25**, η διάταξη αποτελείται από ένα γυάλινο δοχείο συνολικού όγκου 100ml μέσα στον οποίο αναδεύονται οι πρώτες ύλες των πειραμάτων εκχύλισης. Το γυάλινο δοχείο περιβάλλεται από θερμομανδύα και καλύπτεται με γυάλινη πεντάλαιμη κεφαλή. Πάνω στα ανοίγματα της κεφαλής τοποθετούνται: συμπυκνωτής υδρατμών έτσι ώστε να μην διαφεύγουν οι υδρατμοί από το σύστημα κατά τη διάρκεια του πειράματος, μεταλλικός μηχανικός αναδευτήρας και θερμοστοιχείο για την εξασφάλιση επιθυμητής θερμοκρασίας, ενώ από τα άλλα δυο ανοίγματα παρέχεται η δυνατότητα τροφοδοσίας στερεών και αερίων στο δοχείο αντίδρασης. Στη βάση της διάταξης υπάρχει ρυθμιστής θερμοκρασίας και στροφών ανάδευσης, καθώς επίσης και οθόνη για την ένδειξη τους.

Για την διεξαγωγή κάθε πειράματος, ακολουθήθηκε η εξής **πειραματική διαδικασία**:

Προκαθορισμένες ποσότητες ιοντικού υγρού και νερού συνολικού όγκου 50ml τοποθετούνται στο δοχείο του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια τίθεται σε λειτουργία η ανάδευση (200-400rpm) και η θέρμανση της διάταξης (60-90°C). Όταν η θερμοκρασία φτάσει στην επιθυμητή τιμή, προστίθεται αρχικά η προκαθορισμένη ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου (συγκέντρωση στο διάλυμα 0-1M) και ύστερα η προζυγισμένη ποσότητα σκόνης λειοτριβημένου καταλυτικού μετατροπέα μάζας 5g. Η χρονική στιγμή αυτή θεωρείται ως ο χρόνος εκκίνησης κάθε πειράματος.



Σχήμα 26. Διάταξη διήθησης (αριστερά), στερεό υπόλειμμα κατά τη διήθηση (επάνω) και μετά (κάτω)

Μετά την πάροδο 24 ωρών διακόπτεται η λειτουργία του αντιδραστήρα, το δοχείο αφαιρείται από τη συσκευή και οδηγείται για διήθηση του πολφού. Η διήθηση του πολφού γίνεται υπό κενό, σε χωνί πορσελάνης Buchner στο οποίο έχουν τοποθετηθεί δυο προζυγισμένοι ηθμοί μικροδιήθησης ένας στρογγυλός και ένας πτυχωτός για τη συλλογή του στερεού. Στο πέρας της διήθησης έχει διαχωριστεί ο πολφός σε δυο φάσεις, το στερεό υπόλειμμα και το διάλυμα εκχύλισης. Το στερεό υπόλειμμα ξεπλένεται αρκετές φορές με ζεστό, απιονισμένο νερό ώστε να βεβαιωθεί ότι έχει απομακρυνθεί όλο το διάλυμα εκχύλισης και στη συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης όπου παραμένει μια μέρα.

Το ξηρό στερεό υπόλειμμα ζυγίζεται και λαμβάνεται δείγμα ώστε να πραγματοποιηθεί χημική ανάλυση με τη μέθοδο φθορισμού με ακτίνες X (XRF). Από το μεταλλοφόρο διάλυμα, διαχωρίζονται η υδατική φάση με την φάση του ιοντικού υγρού και έπειτα η ιοντική φάση φυλάσσεται.

Λόγο τεχνικών δυσκολιών, που θα εξεταστούν αναλυτικότερα στην επόμενη παράγραφο, δεν ήταν δυνατό να γίνει χημική ανάλυση των μεταλλοφόρων διαλυμάτων που προκύπτουν από τα πειράματα εκχύλισης. Έτσι, η αξιολόγηση των πειραμάτων στηρίζεται στην χημική ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων.

Η μελέτη της εκχυλιστικής ικανότητας του νέου συστήματος εξετάστηκε με τον εξής τρόπο:

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στη Διπλωματική Εργασία περιλαμβάνει συνολικά 6 πειράματα εκχύλισης των PGMs από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων. Αρχικά, επιλέχθηκε η περιεκτικότητα του συστήματος σε νερό 5% κατ' όγκο και μελετήθηκε η επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (χωρίς H₂O₂ και 0,1M H₂O₂) στην ανάκτηση των PGMs.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας του συστήματος σε νερό (5% και 40% κατ' όγκο) και έπειτα η επίδραση της θερμοκρασίας (70°, 80° και 90°C) στις βέλτιστες συνθήκες με βάση τα προηγούμενα πειράματα. Τέλος εξετάστηκε η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην εκχύλιση των PGMs (220 και 400rpm). Κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων παρέμειναν σταθερά ο χρόνος εκχύλισης (24 ώρες) και η πυκνότητα του πολφού (10%). Παρακάτω, στους Πίνακες 4 και 5 παρουσιάζονται οι παράμετροι της εκχύλισης συνοπτικά καθώς και η σειρά των πειραμάτων αντιστοίχως:

Πίνακας 3. Μελετώμενοι παράγοντες εκχύλισης

Παράμετρος	Τιμή
Πυκνότητα πολφού, %	10
Χρόνος, h	24
Συγκέντρωση σε H ₂ O ₂ , M	0, 0,1
Περιεκτικότητα H ₂ O, %κ.ο.	5, 40
Θερμοκρασία, °C	70, 80, 90
Ανάδευση, rpm	220, 400

Πίνακας 4. Σειρές πειραμάτων με τις αντίστοιχες συνθήκες

Παράμετρος	Τιμή					
Πυκνότητα πολφού, %	10	10	10	10	10	10
Χρόνος, h	24	24	24	24	24	24
Συγκέντρωση σε H ₂ O ₂ , M	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Περιεκτικότητα H ₂ O, %κ.ο.	5	5	40	40	40	40
Θερμοκρασία, °C	90	90	90	80	70	90
Ανάδευση, rpm	220	220	220	220	220	400

2.3.3 Δυσκολίες στην αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων

Η αξιολόγηση των πειραμάτων της διπλωματικής εργασίας βασίζεται αποκλειστικά στην χημική ανάλυση εκχύλισης με τη μέθοδο φθορισμού με ακτίνες X (XRF) του στερεού υπολείμματος που προκύπτει από τα πειράματα. Η τελική ανάκτηση μετάλλων σε κάθε πείραμα εκχύλισης προσδιορίζεται λαμβάνοντας υπόψιν, τη χημική ανάλυση του εξοφλημένου καταλύτη (πρώτη ύλη) και τη χημική ανάλυση του στερεού υπολείμματος μετά το πέρας της εκχύλισης.

Ο λόγος που η αξιολόγηση των πειραμάτων στηρίχθηκε στη χημική ανάλυση του στερεού υπολείμματος είναι διότι δεν υπήρχε τρόπος να αναλυθεί το μεταλλοφόρο διάλυμα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής. Αναφορικά, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την χημική ανάλυση διαλυμάτων εκχύλισης σε συστήματα ιοντικών υγρών είναι είτε με την μέθοδο απογύμνωσης (*stripping*), είτε με τη μέθοδο διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό (*aqua regia digestion*). Στη μέθοδο **stripping** το μεταλλοφόρο διάλυμα ιοντικού υγρού αναδεύεται με ένα όξινο διάλυμα με σκοπό τα διαλελυμένα μεταλλικά ιόντα να περάσουν από το διάλυμα εκχύλισης στο όξινο μέσο. Στο πέρας της ανάδευσης, λόγω της υδροφοβίας του ιοντικού υγρού, γίνεται διαχωρισμός δυο φάσεων, μιας φάσης ιοντικού υγρού απογυμνωμένης από μεταλλικά ιόντα και μιας φάσης υδατικού διαλύματος πλούσιας σε μεταλλικά ιόντα. Το υδατικό διάλυμα που προκύπτει από τη μέθοδο *stripping* οδηγείται για χημική ανάλυση. Σχετικά με τη μέθοδο **aqua regia digestion**, αυτή στοχεύει στην καταστροφή της δομής του ιοντικού υγρού προσβάλλοντας το με ισχυρά οξειδωτικά μέσα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Κατά την μέθοδο αυτή, μικρή ποσότητα του μεταλλοφόρου διαλύματος ιοντικού υγρού διαλυτοποιείται σε βασιλικό νερό σε συγκεκριμένες συνθήκες και το τελικό διάλυμα που προκύπτει οδηγείται για χημική ανάλυση.

Το εργαστήριο μεταλλουργίας διαθέτει τα αναλυτικά όργανα ICP-MS και ICP-OES για τη χημική ανάλυση διαλυμάτων που περιέχουν τα μέταλλα Pt, Pd και Rh καθώς και τα μέταλλα Ce, Zr και La. Τα όργανα αυτά όμως λόγω αυστηρών προδιαγραφών για την ανάλυση διαλυμάτων, δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην ανάλυση των διαλυμάτων που προέκυψαν είτε από τη μέθοδο stripping είτε από την aqua regia digestion. Συγκεκριμένα, στο όργανο ICP-MS, το οποίο παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού πλατινοειδών μετάλλων με χαμηλές συγκεντρώσεις (όρια ανίχνευσης: 20-100ppb), δεν επιτρέπεται να αναλυθούν τα διαλύματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία, λόγω υψηλής οξύτητα και περιεκτικότητας οργανικού φορτίου. Επίσης, στο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα διεξαγωγής της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας το όργανο αυτό ήταν εκτός λειτουργίας.

Όσον αφορά το όργανο ICP-OES, το οποίο έχει υψηλότερα όρια ανίχνευσης πλατινοειδών: μετάλλων (0,1-10ppm) έχει αντίστοιχα αυστηρές προδιαγραφές και οι αναλύσεις σε διαλύματα που προέρχονται από διεργασίες με ιοντικά υγρά επιτρέπονται μόνο σε αραιώσεις μεγαλύτερες της 1:10. Σε αραιώσεις 1:10, η χαμηλότερη δυνατή συγκέντρωση πλατινοειδών μετάλλων στα διαλύματα είναι 1ppm (δεκαπλάσια του χαμηλότερου ορίου ανίχνευσης 0,1ppm). Λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε πλατινοειδή μέταλλα της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε, οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών στα διαλύματα stripping κυμαίνονται στα όρια ανίχνευσης του οργάνου. Έτσι, στις προσπάθειες μέτρησης κάποιων διαλυμάτων που προέκυψαν με τη μέθοδο stripping, τα αποτελέσματα ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Στη περίπτωση προετοιμασίας διαλυμάτων για ανάλυση με τη μέθοδο aqua regia, απαιτείται να χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποσότητα διαλύματος ιοντικού υγρού έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις των PGMs στο τελικό διάλυμα προς ανάλυση να είναι μεγαλύτερες από το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης του οργάνου. Η μεγάλη ποσότητα ιοντικού υγρού για διαλυτοποίηση ισοδυναμεί με τη χρήση μεγάλων όγκων ισχυρών οξέων (συν. όγκος οξέων >0,5l για κάθε δείγμα) και παράλληλα, απαιτεί εργαστηριακό εξοπλισμό μεγάλου μεγέθους (υάλινα ποτήρια, ηθμούς, χωνιά διήθησης, κλπ) που δεν είναι διαθέσιμος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας. Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, η ανάλυση των διαλυμάτων εκχύλισης κρίθηκε αδύνατη.

Για την χημική ανάλυση των στερεών δειγμάτων επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το αναλυτικό όργανο του φθορισμού ακτινών X (X-RAY fluorescence - XRF), καθώς παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού των Pt, Pd και Rh σε στερεά δείγματα, μεγάλη ακρίβεια. Στο όργανο αυτό, χρησιμοποιήθηκε μια μέθοδος που είναι βαθμονομημένη με πρότυπα δείγματα καταλυτών αυτοκινήτων, έτσι ώστε να μετρούνται με ακρίβεια τα προαναφερόμενα μέταλλα. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις που βρίσκονται στη γραμμική περιοχή ακρίβειας της μεθόδου για τα μέταλλα αυτά είναι: Rh: 51-300ppm, Pd:160-1600ppm Pt:140-1250ppm. Εάν ληφθεί υπόψιν η χημική ανάλυση της πρώτης ύλης στα μέταλλα αυτά (Rh:172ppm, Pd:2465ppm, Pt:47ppm), η μέθοδος που χρησιμοποιείται μετρά με μεγάλη ακρίβεια το ρόδιο, το οποίο βρίσκεται εντός της γραμμικής περιοχής. Το παλλάδιο, μπορεί να βρίσκεται εκτός της γραμμικής περιοχής, αλλά επειδή βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να μετρηθεί αξιόπιστα με την ίδια μέθοδο. Ενώ αντίθετα, ανάλυση του λευκόχρυσου δεν είναι αξιόπιστη, καθώς αυτό βρίσκεται σε μικρότερη συγκέντρωση από το κάτω όριο της γραμμικής περιοχής. Επίσης, με την μέθοδο αυτή δεν μπορούν να μετρηθούν με μεγάλη αξιοπιστία τα υπόλοιπα μέταλλα ενδιαφέροντος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε (La, Ce, Zr, Mg, Al, Si). Σημειώνεται ότι, με την μέθοδο αυτή, το απόλυτο σφάλμα για τα μέταλλα ενδιαφέροντος είναι $\pm 0,0010\%$ για το Rh και $\pm 0,0029\%$ για το Pd.

Πρέπει να σημειωθεί επίσης, ότι η ευαισθησία των αναλύσεων των στερεών δειγμάτων επηρεάζεται πολύ από τις ζυγίσεις του στερεού που γίνονται πριν και μετά την εκχύλιση. Το ποσοστό σφάλματος που αποδίδεται στις ζυγίσεις θα υπολογιστεί αναλυτικά στην παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, η αξιολόγηση των πειραμάτων της παρούσας Διπλωματικής, Εργασίας έγινε, ως προς τα μέταλλα παλλάδιο και ρόδιο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο XRF, καθώς παρείχε τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 3^ο

Παρουσίαση και Συζήτηση

Αποτελεσμάτων

3.1 ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

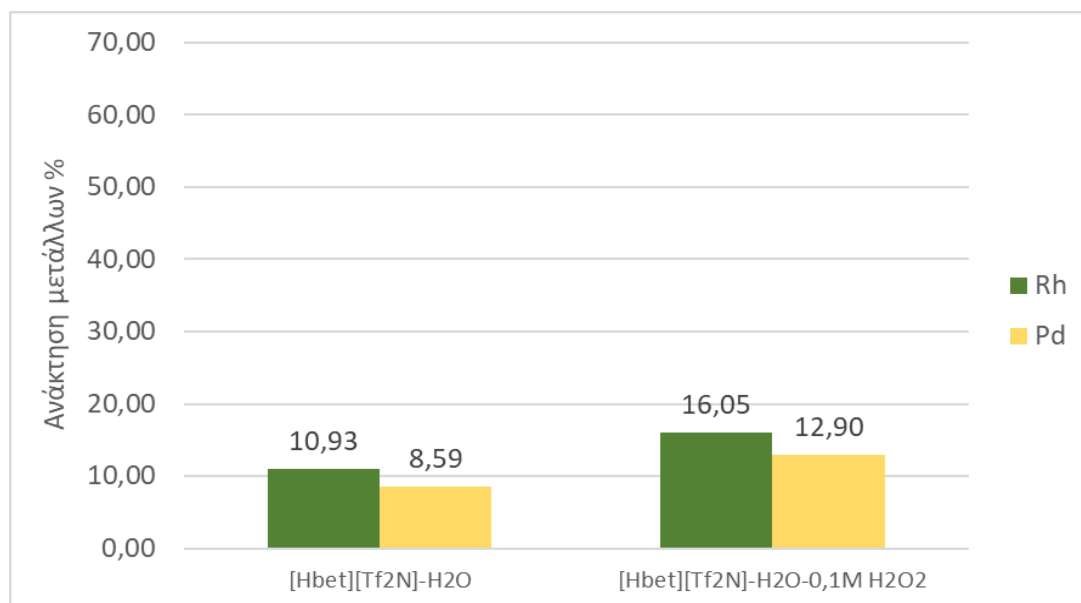
3.1.1 Επίδρασης της συγκέντρωσης σε οξειδωτικό μέσο

Για τη μελέτη της επίδρασης του οξειδωτικού H_2O_2 στην ανάκτηση των PGMs, πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα εκχύλισης στις ίδιες συνθήκες, με τη διαφορά ότι στο πρώτο από αυτά δεν προστέθηκε H_2O_2 , ενώ στο δεύτερο, η συγκέντρωση H_2O_2 ήταν 0,1M.

Πίνακας 5. Συνθήκες πειραμάτων μελέτης συγκέντρωσης οξειδωτικού

Παράμετρος	Πυκνότητα πολφού %	Χρόνος h	Συγκέντρωση H_2O_2 M	Περιεκτικότητα H_2O %	Θερμοκρασία $^{\circ}C$	Ανάδευση rpm
Τιμή	10	24	-	5	90	220
	10	24	0,1	5	90	220

Τα αποτελέσματα των ανακτήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 27:



Σχήμα 27. Ανακτήσεις των μετάλλων Rh (πράσινο χρώμα) και Pd (κίτρινο χρώμα) χωρίς τη προσθήκη H_2O_2 (αριστερά) και με την προσθήκη H_2O_2 , συγκέντρωσης 0,1M (δεξιά). Συνθήκες πειραμάτων: περιεκτικότητα νερού = 5% κατ' όγκο, $T = 90^{\circ}C$, πυκνότητα πολφού=10%, $t=24h$, ταχύτητα ανάδευσης=220rpm.

Με βάση τα αποτελέσματα των δυο πειραμάτων, δεν φαίνεται να επιτεύχθηκε αξιοσημείωτη ανάκτηση των μετάλλων σε κανένα από αυτά. Είτε με τη προσθήκη οξειδωτικού μέσου, είτε χωρίς στην προσθήκη του, οι ανακτήσεις των πολύτιμων μετάλλων είναι πολύ μικρές.

Παρόλα αυτά η προσθήκη H₂O₂ φαίνεται ότι προκάλεσε μια σημαντική αύξηση (περίπου 47 - 50%) στην ανάκτηση και των δύο μετάλλων χωρίς όμως να οδηγήσει τις ανακτήσεις σε αξιοσημείωτα επίπεδα.

Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι το μεγάλο ιξώδες των διαλυμάτων περιεκτικότητας 5% νερού κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, ίσως είναι ένας ανασταλτικός παράγοντας της εκχύλισης.

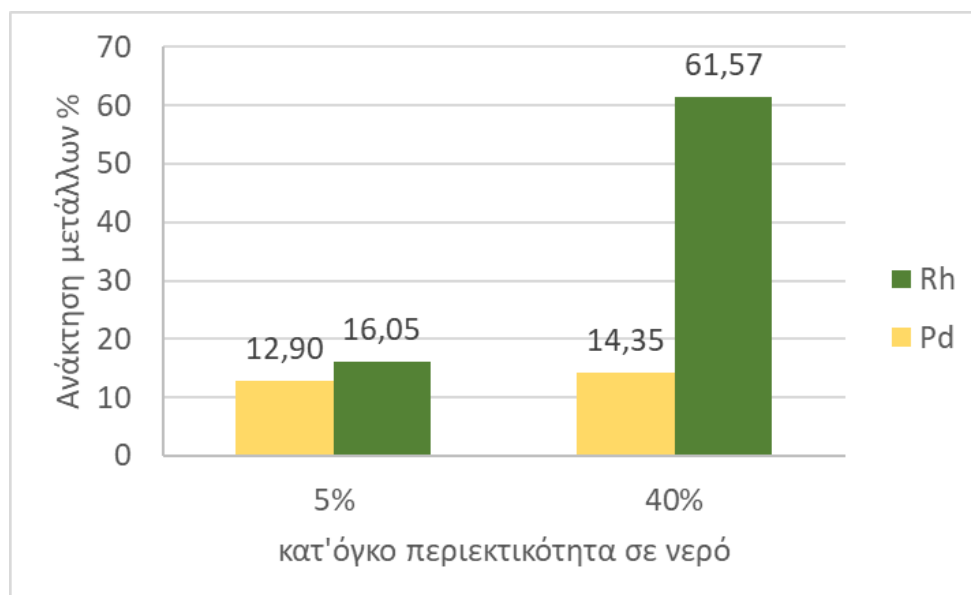
3.1.2 Επίδραση της προσθήκης νερού

Η επίδραση της προσθήκης νερού στην ανάκτηση των PGMs μελετήθηκε με βάση δύο πειράματα με βάση δύο πειράματα με περιεκτικότητα σε νερό 5% κ.ο. και 40% κ.ο. Οι υπόλοιπες πειρατικές συνθήκες ήταν ίδιες και στα δύο πειράματα (Πίνακας 6).

Πίνακας 6. Συνθήκες πειραμάτων μελέτης περιεκτικότητας σε νερό

Παράμετρος	Πυκνότητα πολφού %	Χρόνος h	Συγκέντρωση H ₂ O ₂ M	Περιεκτικότητα H ₂ O %	Θερμοκρασία οC	Ανάδευση rpm
Τιμή	10	24	0,1	40	90	220
	10	24	0,1	5	90	220

Τα αποτελέσματα των δυο πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 28.



Σχήμα 28. Ανακτήσεις των μετάλλων Rh (πράσινο χρώμα) και Pd (κίτρινο χρώμα) για το 5% κατ' όγκο νερό (αριστερά) και για 40% κατ' όγκο νερό (δεξιά). Συνθήκες πειραμάτων: [H₂O₂]=0,1M, T=90°C, πυκνότητα πολφού=10%, t=24h, ταχύτητα ανάδευσης=220rpm.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δυο πειραμάτων φαίνεται ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της ανάκτησης του ροδίου (περίπου 62%) επιλεκτικά έναντι του παλλαδίου (η ανάκτηση του οποίου παραμένει σχεδόν αμετάβλητη).

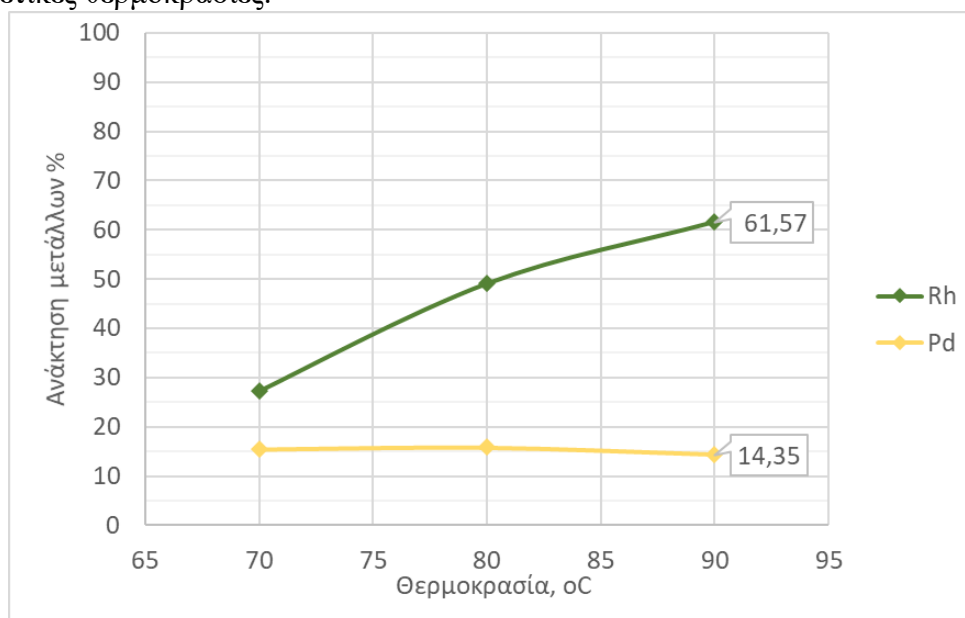
3.1.3 Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης

Εφόσον διαπιστώθηκε ότι σε περιεκτικότητα 40% κατ' όγκο νερό επιτυγχάνεται υψηλή ανάκτηση σε Rh, η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ανάκτηση των μετάλλων, μελετήθηκε με τρία πειράματα που έγιναν με περιεκτικότητα σε νερό 40% κ.ο., σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι υπόλοιπες πειρατικές συνθήκες και στα τρία πειράματα, ήταν ίδιες (Πίνακας 7).

Πίνακας 7. Συνθήκες πειραμάτων μελέτης επίδρασης θερμοκρασίας

Παράμετρος	Ποκνότητα πολφού %	Χρόνος h	Συγκέντρωση H ₂ O ₂ M	Περιεκτικότητα H ₂ O %	Θερμοκρασία οC	Ανάδευση rpm
Τιμή	10	24	0,1	40	90	220
	10	24	0,1	40	80	220
	10	24	0,1	40	70	220

Στο Σχήμα 29 παρουσιάζονται οι ανακτήσεις των μετάλλων που σημειώθηκαν στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 11. Ανακτήσεις των μετάλλων Rh (πράσινο χρώμα) και Pd (κίτρινο χρώμα) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συνθήκες πειραμάτων: περιεκτικότητα νερού = 40% κατ' όγκο, [H₂O₂]=0,1M, πυκνότητα πολφού=10%, t=24h, ταχύτητα ανάδευσης=220rpm

Εξετάζοντας το **Σχήμα 29**, φαίνεται ότι η ανάκτηση του ροδίου εξαρτάται σημαντικά από την θερμοκρασία εκχύλισης, εφόσον μικρή αύξηση της θερμοκρασίας από 70°C στους 90°C προκαλεί μια σημαντική αύξηση της ανάκτησης του μετάλλου από 27% σε 62%. Αντίθετα, η ανάκτηση του παλλάδιου δεν επηρεάζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς η ανάκτησή του είναι σε όλες τις θερμοκρασίες περίπου 15%.

Η συμπεριφορά αυτή του παλλάδιου δείχνει ότι το μέταλλο αυτό είναι μάλλον παθητικοποιημένο σε πολύ μεγάλο βαθμό στον εξοφλημένο καταλύτη (σχηματισμός φάσεων με τα αέρια των μηχανών εσωτερικής καύσης, καθώς επίσης και επικάλυψη με σωματίδια άνθρακα) και για αυτό το λόγο, μη μπορώντας να επανενεργοποιηθεί, οδήγησε στην απόσυρση του καταλύτη. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις C, S και P στην χημική ανάλυση του εξοφλημένου καταλύτη συνηγορούν προς αυτή την κατεύθυνση.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι βάσει των χημικών αναλύσεων που έγιναν για τα μέταλλα La, Ce, Zr, Mg, Al και Si σε διαλύματα, τα οποία ετοιμάστηκαν με τη μέθοδο aqua regia (και στα οποία δεν στάθηκε δυνατόν να προσδιοριστούν τα PGMs), προκύπτει ότι, κατά την διαδικασία της εκχύλισης διαλυτοποιούνται από την πρώτη ύλη και τα μέταλλα La και Al σε σημαντικά ποσοστά (40-47% και 22-43% αντιστοίχως) Ωστόσο, η ανάκτηση αυτών των μετάλλων από τον εξοφλημένο καταλύτη δε μελετήθηκε με λεπτομέρεια, καθώς αυτό δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.

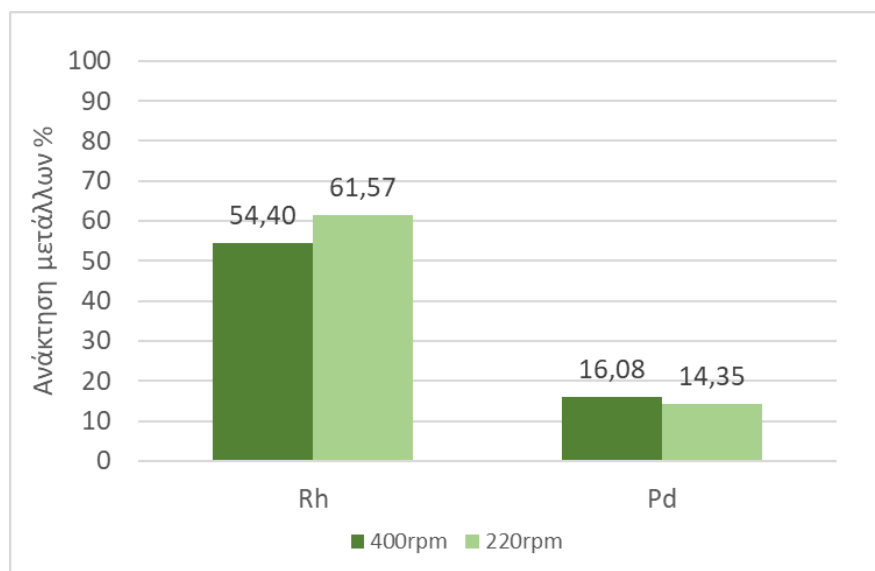
3.1.4 Επίδρασης της ταχύτητας ανάδευσης

Η ταχύτητα ανάδευσης κατά την εκχύλιση μελετήθηκε μέσω δύο πειραμάτων, στα οποία εφαρμόστηκαν ταχύτητες ανάδευσης 220rpm και 400rpm. Όλες οι υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες ήταν ίδιες και στα δύο πειράματα. Τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στο **Σχήμα 30**.

Πίνακας 8. Συνθήκες πειραμάτων μελέτης στροφών ανάδευσης

Παράμετρος	Ποκνότητα πολυφού %	Χρόνος h	Συγκέντρωση H ₂ O ₂ M	Περιεκτικότητα H ₂ O %	Θερμοκρασία οC	Ανάδευση rpm
Τιμή	10	24	0,1	40	90	220
	10	24	0,1	40	90	400

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 30**, οι ανακτήσεις των δύο μετάλλων Rh και Pd έχουν μικρές μεταβολές για τις δυο διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Λαμβάνοντας δε υπόψιν το περιθώριο σφάλματος των αναλύσεων των στερεών υπολειμμάτων της εκχύλισης, οι ανακτήσεις του κάθε μετάλλου στις διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης μπορούν να θεωρηθούν ίδιες.



Σχήμα 30. Ανακτήσεις των μετάλλων Rh (αριστερά) και Pd (δεξιά) για ταχύτητα ανάδευσης 400rpm και 220rpm. Συνθήκες πειραμάτων: περιεκτικότητα νερού = 40% κατ' όγκο, $[H_2O_2]=0,1M$, $T=90^{\circ}C$, πυκνότητα πολφού=10%, $t=24h$.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι, η ταχύτητα ανάδευσης δεν επηρεάζει την εκχύλιση των πολύτιμων μετάλλων.

3.1.5 Μελέτη σφάλματος στον υπολογισμό των ανακτήσεων

Ο υπολογισμός των ανακτήσεων (A%) του Rh και του Pd στα πειράματα, όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 2.3.3, έγινε βάσει των χημικών αναλύσεων που προέκυψαν από την μέθοδο XRF χρησιμοποιώντας την σχέση που παρουσιάζεται στην εξίσωση 12.

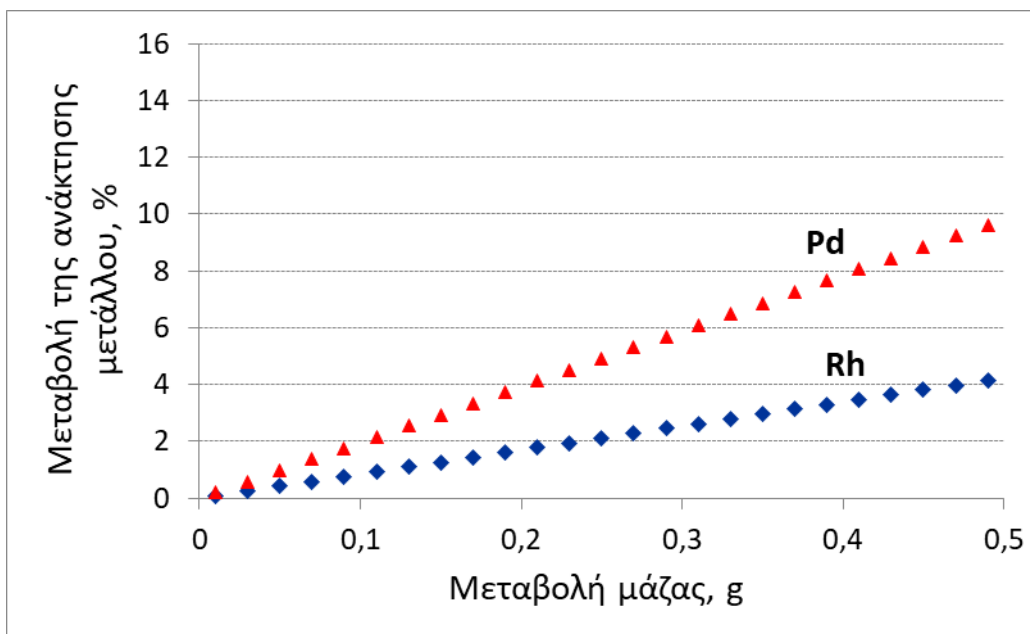
$$A\% = 100\% \cdot \left(1 - \frac{wt\%_{τελική}}{wt\%_{αρχική}} \cdot \frac{m_{τελική}}{m_{αρχική}} \right) \quad (12)$$

Όπως διαπιστώνεται από την εξίσωση (12), η ανάκτηση των μετάλλων επηρεάζεται από τη ζύγιση των στερεών. Κατά τη πειραματική διαδικασία, μπορεί να υπάρξει ποσότητα στερεού το οποίο «χάνεται» και έτσι, βασίζοντας τους υπολογισμούς των πειραμάτων στη ζύγιση των στερεών προκύπτει ένα πειραματικό σφάλμα. Επειδή η περιεκτικότητα του εξοφλημένου καταλύτη σε Rh και Pd είναι πολύ μικρή, το σφάλμα που προκύπτει, ακόμη κι από μικρή μεταβολή της τελικής μάζας, μπορεί να προκαλέσει σημαντική υπερεκτίμηση των τελικών ανακτήσεων των μετάλλων.

Το περιθώριο υπερεκτίμησης της ανάκτησης A% των μετάλλων μπορεί να προσεγγιστεί, υπολογίζοντας τη μεταβολή της ανάκτησης A% συναρτήσει της τελικής μάζας που μετρήθηκε. Παρακάτω, στο **Σχήμα 31**, παρουσιάζεται η μεταβολή της ανάκτησης των μετάλλων Rh και Pd σε σχέση με την μεταβολή της τελικής μάζας του στερεού, χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα.

Από το **Σχήμα 31** φαίνεται, ότι μια μικρή μεταβολή (π.χ. λόγω ζύγισης) στη μάζα του στερεού υπολείματος που λαμβάνεται στο τέλος του πειράματος, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την τελική ανάκτηση Pd και Rh. Στην περίπτωση μεταβολής της τελικής μάζας κατά 0,1 gr η ανάκτηση του Pd από 12,98% μειώνεται σε 11,04% δηλαδή η ανάκτηση του Pd μπορεί να έχει υπερεκτιμηθεί έως και 1,85 εκατοστιαίες μονάδες. Αντίστοιχα για το Rh, για την ίδια μεταβολή μάζας, η ανάκτηση από 63,32% γίνεται 62,44% έχει επομένως υπερεκτιμηθεί κατά τον αρχικό υπολογισμό της κατά 0,88 εκατοστιαίες μονάδες.

Επίσης, συγκρίνοντας τις μεταβολές στην ανάκτηση των δύο μετάλλων για τις ίδιες μεταβολές μάζας, συμπεραίνεται ότι όσο μικρότερη είναι η ανάκτηση, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα υπερεκτίμησης της λόγω σφάλματος στον υπολογισμό της μάζας του τελικού στερεού.



Σχήμα 12. Μεταβολή της ανάκτησης Pd και Rh συναρτήσει της μεταβολής της μάζας του στερεού υπολείμματος

Κεφάλαιο 4^ο

Συμπεράσματα

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της εν λόγω διπλωματικής εργασίας έγινε προσπάθεια να μελετηθεί για πρώτη φορά ένα καινοτόμο σύστημα για την ανάκτηση των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGMs) από τους εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων κάνοντας χρήση του ιοντικού ρευστού [Hbet][Tf₂N]. Αφορμή για την εξέταση του θέματος αυτού, στάθηκε η ανάγκη εξεύρεσης μιας βιώσιμης μεθόδου ανακύκλωσης υλικών με υψηλό περιεχόμενο πολύτιμων μετάλλων, όπως είναι η περίπτωση των εξοφλημένων καταλυτών αυτοκινήτων.

Μετά από τη μελέτη που αναλύθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, έχουν προκύψει αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα, τα σημαντικότερα των οποίων είναι τα ακόλουθα:

- Το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] φαίνεται ότι μπορεί να δράσει ως εκχυλιστικό μέσο επιλεκτικά για την εκχύλιση του Rh έναντι του Pd από εξοφλημένους καταλύτες αυτοκινήτων. Στο σύστημα του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] με 40% περιεκτικότητα κατ' όγκο σε νερό και προσθήκη H₂O₂ σε συγκέντρωση 0,1M επιτυγχάνεται ανάκτηση του Rh σε ποσοστό 62% και του Pd 14%, από τον εξοφλημένο καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη. Ωστόσο η χαμηλή ανάκτηση του Pd αποδίδεται μάλλον στη παθητικοποίηση αυτού του μετάλλου στον εξοφλημένο καταλύτη, παρά στην επιλεκτική εκχυλιστική δράση του ιοντικού υγρού ως προς το Rh.
- Η εκχυλισσιμότητα του Rh στο σύστημα [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂ επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του συστήματος σε νερό αλλά και από τη θερμοκρασία. Στο σύστημα ιοντικού υγρού με 40% κατ' όγκο νερό επιτυγχάνεται 62% ανάκτηση του Rh, ενώ στο σύστημα με 5% κατ' όγκο νερό επιτυγχάνεται 16% ανάκτηση Rh, στις ίδιες συνθήκες. Επίσης, σε θερμοκρασία εκχύλισης 90°C, η ανάκτηση του Rh είναι 62%, ενώ στους 70°C και υπό ίδιες συνθήκες η ανάκτηση του Rh είναι 27%.
- Στο σύστημα [Hbet][Tf₂N]-H₂O-H₂O₂ εκχυλίζονται και άλλα κρίσιμα μέταλλα που περιέχονται στον εξοφλημένο καταλυτικό μετατροπέα (στο κορδιερίτικο υπόστρωμα ή/και στο καταλυτικό επίστρωμα), όπως: La και Al, ενώ τα μέταλλα Ce, Zr, Mg και Si παραμένουν αδιάλυτα. Ωστόσο, δεν έγινε ακριβής υπολογισμός της ανάκτησής τους στα πλαίσια αυτής της Διπλωματικής Εργασίας.

- Η ταχύτητα ανάδευσης (στη περιοχή τιμών που μελετήθηκε) δεν επηρεάζει την εκχυλιστική συμπεριφορά του συστήματος, καθώς στα πειράματα με 220gpm και 400gpm επιτεύχθηκαν σχεδόν ίδιες ανακτήσεις Rh και Pd.

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα, αλλά και τα πειραματικά αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας προκύπτει ότι, το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] αποτελεί ένα υποσχόμενο εκχυλιστικό μέσον για την ανάκτηση των PGMs από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων. Παρόλα αυτά, η παθητικοποίηση των μετάλλων αυτών στους εξοφλημένους καταλύτες αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα για την επιτυχή εφαρμογή του, όπως έγινε με το παλλάδιο στην παρούσα διπλωματική εργασία. Για το λόγο αυτόν, προτείνεται να εφαρμοστούν κατάλληλες μέθοδοι προεργασίας του εξοφλημένου καταλύτη (π.χ. θερμική κατεργασία), ώστε να επιτυγχάνεται η αποπαθητικοποίηση των PGMs, πριν την εφαρμογή του ιοντικού υγρού για την ανάκτησή τους .

Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. Heck, R.M. and R.J. Farrauto, *Automobile exhaust catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **221**(1-2): p. 443-457.
2. Taylor, K.C., *Automobile catalytic converters*, in *Catalysis*. 1984, Springer. p. 119-170.
3. Votsmeier, M., T. Kreuzer, and G. Lepperhoff, *Automobile exhaust control*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2009.
4. Koltsakis, G.C. and A.M. Stamatelos, *Catalytic automotive exhaust aftertreatment*. Progress in Energy and Combustion Science, 1997. **23**(1): p. 1-39.
5. Amatayakul, W. and O. Ramnäs, *Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars*. Journal of Cleaner Production, 2001. **9**(5): p. 395-403.
6. Παπαβασιλείου, Α.Α. and Α.Α. Παπαβασίλειου, *Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπέων με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt*. 2010.
7. Williams, J.L., *Monolith structures, materials, properties and uses*. Catalysis Today, 2001. **69**(1-4): p. 3-9.
8. Ozawa, M., *Role of cerium–zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review I*. Journal of alloys and compounds, 1998. **275**: p. 886-890.
9. Haneda, M., et al., *Three-way catalytic performance and change in the valence state of Rh in Y- and Pr-doped Rh/ZrO₂ under lean/rich perturbation conditions*. Catalysis Communications, 2017. **90**: p. 1-4.
10. Renner, H., et al., *Platinum group metals and compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
11. Shelef, M. and R.W. McCabe, *Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?* Catalysis today, 2000. **62**(1): p. 35-50.
12. Yakoumis, I., et al. *Real life experimental determination of platinum group metals content in automotive catalytic converters*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. IOP Publishing.
13. Butler, J. *PGM loading and recycling rates in autocatalysts*. 2012; Available from: <https://www.technology.matthey.com/resources/view-questions-answers/pgm-loading-recycling-rates-autocatalysts/>.
14. Cowley, A., *PGM Market Report May 2018*. 2018.
15. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1-2): p. 17-60.
16. Angelidis, T. and V. Papadakis, *Partial regeneration of an aged commercial automotive catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **12**(2-3): p. 193-206.
17. Forzatti, P. and L. Lietti, *Catalyst deactivation*. Catalysis today, 1999. **52**(2-3): p. 165-181.
18. Christou, S.Y., et al., *Regeneration of aged commercial three-way catalytic converters*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(13-20): p. 2029.
19. Argyle, M.D. and C.H. Bartholomew, *Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review*. Catalysts, 2015. **5**(1): p. 145-269.
20. Birgersson, H., et al., *Thermal gas treatment to regenerate spent automotive three-way exhaust gas catalysts (TWC)*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **54**(3): p. 193-200.
21. Mishra, R.K., *A Review of Platinum Group Metals Recovery from Automobile Catalytic Converters*. Precious Metals 1993, 1993: p. 449-474.

22. Commission, E.-E., *Report on critical raw materials for the EU-Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials*. European Commission, 2014.
23. Løvik, A.N., C. Hagelüken, and P. Wäger, *Improving supply security of critical metals: Current developments and research in the EU*. Sustainable Materials and Technologies, 2018.
24. Jha, M.K., et al., *Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review*. Hydrometallurgy, 2013. **133**: p. 23-32.
25. Benson, M., et al., *The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems*. Resources, Conservation and Recycling, 2000. **31**(1): p. 1-7.
26. Mpinga, C., et al., *Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review*. Minerals Engineering, 2015. **78**: p. 93-113.
27. Panda, R., M.K. Jha, and D. Pathak. *Commercial Processes for the Extraction of Platinum Group Metals (PGMs)*. in *TMS Annual Meeting & Exhibition*. 2018. Springer.
28. de Aberasturi, D.J., et al., *Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters*. Minerals Engineering, 2011. **24**(6): p. 505-513.
29. Dong, H., et al., *Recovery of platinum group metals from spent catalysts: a review*. International Journal of Mineral Processing, 2015. **145**: p. 108-113.
30. Jafarifar, D., M. Daryanavard, and S. Sheibani, *Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst*. Hydrometallurgy, 2005. **78**(3-4): p. 166-171.
31. Harjanto, S., et al., *Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions*. Materials Transactions, 2006. **47**(1): p. 129-135.
32. Rumpold, R. and J. Antrekowitsch. *Recycling of platinum group metals from automotive catalysts by an acidic leaching process*. in *Proceedings of the 5th International Platinum Conference, Sun City, South Africa, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2012.
33. Muraki, M. and Y. Mitsui, *Method for collecting platinum and palladium from platinum catalyst*. Japanese patent, 1986. **61110731**: p. A2.
34. TZANH, A., *ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ*. 2017.
35. Abbott, A.P. and G. Frisch, *Ionometallurgy: Processing of Metals using Ionic Liquids*. Element Recovery and Sustainability, 2013(22): p. 59.
36. Welton, T., *Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis*. Chemical reviews, 1999. **99**(8): p. 2071-2084.
37. Park, J., et al., *Application of ionic liquids in hydrometallurgy*. International journal of molecular sciences, 2014. **15**(9): p. 15320-15343.
38. Orefice, M., K. Binnemans, and T. Vander Hoogerstraete, *Metal coordination in the high-temperature leaching of roasted NdFeB magnets with the ionic liquid betainium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide*. RSC Advances, 2018. **8**(17): p. 9299-9310.
39. Dupont, D. and K. Binnemans, *Recycling of rare earths from NdFeB magnets using a combined leaching/extraction system based on the acidity and thermomorphism of the ionic liquid [Hbet][Tf₂N]*. Green chemistry, 2015. **17**(4): p. 2150-2163.
40. Davris, P., et al., *Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid*. Hydrometallurgy, 2016. **164**: p. 125-135.

41. Davris, P., et al. *Leaching of rare earths from bauxite residues using imidazolium based ionic liquids*. in *ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece*. 2014.
42. Abbott, A.P., et al., *Processing of metals and metal oxides using ionic liquids*. *Green Chemistry*, 2011. **13**(3): p. 471-481.
43. Nockemann, P., et al., *Polynuclear metal complexes obtained from the task-specific ionic liquid betainium bistriflimide*. *Crystal Growth and Design*, 2008. **8**(4): p. 1353-1363.
44. Nockemann, P., et al., *Task-specific ionic liquid for solubilizing metal oxides*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(42): p. 20978-20992.
45. Dupont, D. and K. Binnemans, *Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of Y 2 O 3: Eu 3+ from lamp phosphor waste*. *Green Chemistry*, 2015. **17**(2): p. 856-868.
46. Vander Hoogerstraete, T., B. Onghena, and K. Binnemans, *Homogeneous liquid-liquid extraction of metal ions with a functionalized ionic liquid*. *The journal of physical chemistry letters*, 2013. **4**(10): p. 1659-1663.
47. Sasaki, K., et al., *Extraction of Pd (ii), Rh (iii) and Ru (iii) from HNO 3 aqueous solution to betainium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid*. *Dalton Transactions*, 2014. **43**(15): p. 5648-5651.
48. Ikeda, S., et al., *Microwave-Assisted Solvent Extraction of Inert Platinum Group Metals from HNO3 (aq) to Betainium-Based Thermomorphic Ionic Liquid*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016. **4**(5): p. 2459-2463.
49. Kono, S., et al., *Significant Acceleration of PGMs Extraction with UCST-Type Thermomorphic Ionic Liquid at Elevated Temperature*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018. **6**(2): p. 1555-1559.