



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ**



**ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:**

**«Αξιολόγηση της βιωσιμότητας της ανάκτησης μετάλλων της ομάδας της πλατίνας από καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με τη χρήση υδρομεταλλουργικής μεθόδου»**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

**ΦΟΙΤΗΤΗΣ: ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ**

**ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ: 05118524**

**ΑΘΗΝΑ 2023**

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική δεν θα είχε έρθει εις πέρας χωρίς την καίρια συνεισφορά μιας ομάδας ατόμων, τα οποία και θα ήθελα να ευχαριστήσω. Ξεκινώντας, δε θα μπορούσα να μην εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη, για την ανάθεση ενός τόσο καινοτόμου θέματος, δίνοντας μου την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Διδακτορικό ερευνητή Γιάννη Αβιζιώτη, για την άψογη συνεργασία και επικοινωνία που είχαμε, καθώς και τις υποδείξεις που μου προσέφερε.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία ΜΟΝΟΛΙΘΟΣ Ε.Π.Ε. και τον κ. Ιάκωβο Γιακουμή για τη δυνατότητα να διεκπεραιώσω τη διπλωματική μου εργασία στα εργαστήρια και γραφεία της εταιρείας, με τη βοήθεια του πλήρους καταρτισμένου προσωπικού της. Πιο συγκεκριμένα, ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ οφείλω να πω στην κ. Σωτηρία Παπαγιάννη για τη συνεχή και ανελλιπή βοήθεια, τις πολύτιμες υποδείξεις και συμβουλές της καθόλη τη διάρκεια της εργασίας. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Αναστασία Μόσχοβη, η οποία με έφερε σε επαφή με την εταιρεία και ήταν δίπλα μου για όποιο προβληματισμό προέκυψε.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της εταιρείας, τα οποία έχουν δημιουργήσει ένα τόσο οικείο και ευχάριστο κλίμα στο εργαστήριο. Τους ευχαριστώ για τον τρόπο που με δέχθηκαν, που έκαναν εύκολη την ένταξη μου στην ομάδα αυτή, την κατανόηση και εμπύχωση τους.

Τίποτα από όλα αυτά δεν θα είχε γίνει πραγματικότητα δίχως την αξιοσημείωτη συμβολή της οικογένειας μου, η οποία όχι μόνο κατά τη διάρκεια της εργασίας, αλλά όλα αυτά τα χρόνια, δε σταμάτησε να πιστεύει σε μένα, να με υποστηρίζει σε κάθε απόφαση και να με ενθαρρύνει συνεχώς να προχωράω μπροστά και να προοδεύω. Περισσότερο από όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μητέρα μου, η οποία 'δυστυχώς' έχει το ρόλο να ακούει όλους μου τους προβληματισμούς και να προσπαθεί να δώσει λύση. Το ενδιαφέρον των καλών μου φίλων για τη διπλωματική μου εργασία, με βοήθησε να συζητά ακατάπαυστα για αυτή και τα προβλήματα που αντιμετώπιζα και να αποφορτίζομαι με τα σχόλια και τις συμβουλές τους.

## Περίληψη

Η ανακύκλωση αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι κάθε τομέα της βιομηχανίας, καθώς οι φυσικοί πόροι τείνουν να εξαντληθούν λόγω της αλόγιστης χρήσης τους. Τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGMs) παρουσιάζουν άριστες καταλυτικές ιδιότητες στη μείωση των ρυπογόνων εκπομπών των αυτοκινήτων, γι' αυτό χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων, σε ποσοστό ίσο με το 63% της συνολικής τους ζήτησης. Έχοντας χαρακτηριστεί ως κρίσιμα μέταλλα λόγω της όλο και αυξανόμενης τιμής τους, αλλά και της περιορισμένης διαθεσιμότητας τους, η ανακύκλωση τους καθίσταται απαραίτητη και έως σήμερα αυτή γίνεται μέσω της πυρομεταλλουργίας. Η μέθοδος αυτή, ωστόσο, καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας και απελευθερώνει εξίσου μεγάλες ποσότητες ρυπογόνων ουσιών καθιστώντας απαραίτητη την εύρεση μιας εναλλακτικής λύσης. Αυτή είναι η μέθοδος της υδρομεταλλουργίας.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η βιωσιμότητα της υδρομεταλλουργίας, ώστε να διερευνηθεί εάν μπορεί να αποτελέσει το μέλλον της ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων από τους καταλύτες των αυτοκινήτων. Αρχικά διενεργήθηκαν πειράματα ανάκτησης των μετάλλων της πλατίνας από διαφορετικά δείγματα καταλυτών αυτοκινήτων πετυχαίνοντας υψηλές ανακτήσεις, όπως 95% Pt. Η ανάκτηση των υπόλοιπων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας έφτασε το 96% για το Pd και το 56% για το Rh. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέθοδος αυτή μπορεί να φτάσει την απόδοση της πυρομεταλλουργίας για το παλλάδιο και την πλατίνα, ωστόσο χρειάζεται βελτίωση στην ανάκτηση του ροδίου. Όσον αφορά την σύγκριση μεταξύ των δύο μεθόδων, μέσω της ανάλυσης του κύκλου ζωής τους και με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού, SimaPro, υπολογίστηκε το περιβαλλοντικό αποτύπωμα τους. Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της πυρομεταλλουργίας ήταν τριπλάσιο σε σχέση με το αντίστοιχο της υδρομεταλλουργίας, κυρίως λόγω της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας. Το συμπέρασμα που προέκυψε από αυτή τη μελέτη, ήταν ότι η υδρομεταλλουργία μπορεί να αποτελέσει το μέλλον της ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων και να αντικαταστήσει την πυρομεταλλουργία με την προϋπόθεση ότι θα αυξηθεί η απόδοση ανάκτησης του ροδίου.

*Λέξεις - Κλειδιά:* Ανακύκλωση, Μέταλλα της πλατίνας, Υδρομεταλλουργία, Πυρομεταλλουργία, Ανάλυση κύκλου ζωής, Ανάκτηση, Καταλύτης

## Abstract

Recycling is an integral and necessary part of every industrial sector as natural resources tend to be depleted due to their reckless use. Platinum group metals (PGMs) show excellent catalytic properties in the reduction of harmful emissions from the exhaust gases thus, they are extensively applied in automotive catalytic converters with their usage reaching 63% of their total demand. Having been characterized as critical metals due to their ever-increasing price, but also their limited availability, their recycling becomes necessary and nowadays this is done through the pyrometallurgical method. This method, however, requires large amounts of energy and releases equally large amounts of polluting substances, making it necessary to find an alternative solution, which can be the hydrometallurgical method.

In the frame of the presented thesis, the viability of hydrometallurgy was studied, to investigate whether it can be the future of the recovery of PGMs. Initially, experiments were conducted to recover the platinum metals from different samples of car catalysts achieving high recovery levels, equal to 95% Pt. The recovery of the remaining platinum metals reached 96% for Pd and 56% for Rh. The results showed that this method can reach the performance of pyrometallurgy for palladium and platinum, however, improvement in the recovery of rhodium is required. Regarding the comparison between the two methods, through their life cycle analysis and using appropriate software, SimaPro, their environmental footprint was calculated. The environmental footprint of pyrometallurgy was three times larger than the corresponding of hydrometallurgy, mainly due to the high energy consumption. The conclusion drawn from this study was that hydrometallurgy can be the future of precious metal recovery and replace pyrometallurgy provided that the recovery efficiency of rhodium will be increased.

**Key – Words:** Recycle, Platinum Group Metals, Hydrometallurgy, Pyrometallurgy, Life Cycle Analysis, Recovery, Catalyst

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	2
Περίληψη.....	3
Abstract.....	4
Συνοτομογραφίες.....	6
Πίνακας Εικόνων.....	7
Λίστα Πινάκων.....	8
Λίστα Διαγραμμάτων.....	9
1. Εισαγωγή.....	10
2. Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	11
2.1. Μέταλλα ομάδας της πλατίνας (PGMs).....	11
2.1.1. Ιστορική αναδρομή.....	11
2.1.2. Εξόρυξη, ανάκτηση και ζήτηση των μετάλλων της πλατίνας.....	12
2.1.3. Ιδιότητες των μετάλλων της πλατίνας.....	14
2.1.4. Εφαρμογές και χρήση των μετάλλων της πλατίνας.....	16
2.1.5. Οικονομική αξία των μετάλλων της πλατίνας.....	18
2.1.6. Πλατίνα (Pt).....	20
2.1.7. Παλλάδιο (Pd).....	21
2.1.8. Ρόδιο (Rh).....	23
2.1.9. Όσμιο (Os).....	24
2.1.10. Ρουθίνιο (Ru).....	25
2.1.11. Ιρίδιο (Ir).....	27
2.2. Καταλύτες.....	28
2.2.1. Τριοδικό καταλύτες (TWC).....	31
2.2.2. Καταλύτες οξείδωσης diesel (DOC).....	33
2.3. Μέθοδοι ανάκτησης PGMs.....	34
2.3.1. Πυρομεταλλουργία.....	35
2.3.2. Υδρομεταλλουργία.....	38
2.4. Ανάλυση κύκλου ζωής (LCA).....	41
3. Πειραματικό μέρος.....	45
3.1. Όργανα και αντιδραστήρια.....	45
3.2. Πειραματική διαδικασία.....	48
3.1.1. Παράγοντες εκχύλισης.....	59

3.1.2. Αποτελέσματα πειραμάτων.....	59
4. Ανάλυση κύκλου ζωής .....	64
4.1. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα πυρομεταλλουργικών μεθόδων .....	66
4.2. Ανάλυση κύκλου ζωής υδρομεταλλουργίας.....	74
4.3. Σύγκριση πυρομεταλλουργίας-υδρομεταλλουργίας.....	86
5. Συμπεράσματα.....	89
6. Μελλοντικές προτάσεις.....	91
7. Βιβλιογραφία.....	92

## Συντομογραφίες

AKZ	Ανάλυση Κύκλου Ζωής
ICP	Inductively Coupled Plasma
Ir	Iridium
LCA	Life Cycle Analysis
Os	Osmium
Pd	Palladium
Pt	Platinum
PGMs	Platinum-Group Metals
Rh	Rhodium
Ru	Ruthenium
XRF	X-Ray Fluorescence

## Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1. Κριτήρια χαρακτηρισμού κρισιμότητας υλικών. [45] .....	16
Εικόνα 2. Χρήσεις των μετάλλων Pt, Pd, Rh. [6] .....	17
Εικόνα 3. Πλατίνα, Pt. [10] .....	20
Εικόνα 4. Παλλάδιο, Pd. [12] .....	22
Εικόνα 5. Ρόδιο, Rh. [14] .....	23
Εικόνα 6. Όσμιο καθαρότητας 99,99%, Os. [16] .....	25
Εικόνα 7. Σκόνη ρουθηνίου, Ru. [17] .....	26
Εικόνα 8. Ιρίδιο, Ir. [19] .....	27
Εικόνα 9. Λειτουργία και δομή ενός καταλύτη. [21] .....	29
Εικόνα 10. Εσωτερική δομή κεραμικού καταλύτη. ....	30
Εικόνα 11. Δομή μεταλλικού καταλύτη. ....	31
Εικόνα 12. Τριοδικός καταλύτης. [24] .....	32
Εικόνα 13. Κεραμικός και μεταλλικός μονόλιθος καταλύτη. [24] .....	33
Εικόνα 14. Η θέση του καταλύτη στο αυτοκίνητο. [25] .....	34
Εικόνα 15. Φούρνος plasma. [39] .....	38
Εικόνα 16. Κινητικές εκχύλισης των μετάλλων της πλατίνας. [27] .....	39
Εικόνα 17. Ανάλυση κύκλου ζωής. [34] .....	42
Εικόνα 18. ΑΚΖ των αυτοκινήτων. [35] .....	43
Εικόνα 19. Κρύσταλλοι χλωριούχου νατρίου. [38] .....	45
Εικόνα 20. Διάταξη XRF .....	46
Εικόνα 21. Τόπος εισαγωγής του δείγματος. ....	47
Εικόνα 22. Διάταξη ICP. ....	47
Εικόνα 23. Καταλύτης. ....	48
Εικόνα 24. Κεραμικός μονόλιθος. ....	48
Εικόνα 25. Μονόλιθος αλεσμένος σε μέγεθος >250 μm .....	49
Εικόνα 26. Αλεσμένος μονόλιθος σε μέγεθος <250 μm. ....	49
Εικόνα 27. Πύρωση του δείγματος. [5] .....	50
Εικόνα 28. Τα δείγματα πριν και μετά την πύρωση (750 °C για 5 h). ....	50
Εικόνα 29. Ομογενοποίηση του δείγματος. ....	51
Εικόνα 30. Ξήρανση του δείγματος στους 110 °C. ....	51
Εικόνα 31. Δοχείο εισαγωγής του δείγματος στο XRF .....	52
Εικόνα 32. Εκχύλιση του δείγματος. ....	53
Εικόνα 33. Διήθηση του δείγματος υπό κενό. ....	53
Εικόνα 34. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από τη διήθηση. ....	54
Εικόνα 35. Το διήθημα (αριστερά) και οι εκπλύσεις (δεξιά). ....	54
Εικόνα 36. Κονιορτοποίηση του δείγματος. ....	55
Εικόνα 37. Προκατεργασία του δείγματος. ....	55
Εικόνα 38. Εκχύλιση του δείγματος. ....	55
Εικόνα 39. Επεξεργασία των προϊόντων της εκχύλισης. ....	56
Εικόνα 40. Εκχύλιση σε βιομηχανική κλίμακα. ....	57
Εικόνα 41. Στερεό υπόλειμμα κατά τη διάρκεια της διήθησης του. ....	57
Εικόνα 42. Στερεό υπόλειμμα με το πέρας της διήθησης. ....	58

Εικόνα 43. Το διήθημα, στο οποίο εμπεριέχεται το μεγαλύτερο ποσοστό PGMs. ....	58
Εικόνα 44. Το λογισμικό του SimaPro. ....	64
Εικόνα 45. Οι εισροές της πυρομεταλλουργίας. ....	67
Εικόνα 46. Τα προϊόντα της πυρομεταλλουργίας. ....	67
Εικόνα 47. Εισροές της υδρομεταλλουργίας. ....	77
Εικόνα 48. Εκροές της υδρομεταλλουργίας. ....	77

## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων της πλατίνας. [3],[4] ....	15
Πίνακας 2. Ιδιότητες στοιχείου πλατίνας. [9] .....	21
Πίνακας 3. Ιδιότητες παλλαδίου. [11] .....	22
Πίνακας 4. Ιδιότητες ροδίου. [13] .....	24
Πίνακας 5. Ιδιότητες οσμίου. [15] .....	25
Πίνακας 6. Ιδιότητες ρουθηνίου. [17] .....	27
Πίνακας 7. Ιδιότητες ιριδίου. [18] .....	28
Πίνακας 8. Οι αρχές της πράσινης χημείας και μηχανικής. ....	35
Πίνακας 9. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πυρομεταλλουργικών μεθόδων. [29]	37
Πίνακας 10. Εξέλιξη της υδρομεταλλουργίας. [30] .....	38
Πίνακας 11. Εκχυλιστικά συστήματα υδρομεταλλουργίας. [32] .....	40
Πίνακας 12. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υδρομεταλλουργίας. [29] .....	41
Πίνακας 13. Ποσοστά ανάκτησης σε καταλύτη TWC (Pd/Rh). ....	60
Πίνακας 14. Ποσοστά ανάκτησης σε καταλύτη DOC (Pt), εργαστηριακή κλίμακα. ..	61
Πίνακας 15. Ποσοστά ανάκτησης TWC (Pt/Pd/Rh), εργαστηριακή κλίμακα. ....	61
Πίνακας 16. Ποσοστά ανάκτησης σε καταλύτη DOC (Pt/Pd). ....	62
Πίνακας 17. Διερεύνηση αποτελεσματικότητας της πύρωσης. ....	62
Πίνακας 18. Αποτελέσματα ανάκτησης βιομηχανικής κλίμακας. ....	63
Πίνακας 19. Δεδομένα πυρομεταλλουργικής μεθόδου. [28] .....	67
Πίνακας 20. Ποσοστιαίο περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών. ....	68
Πίνακας 21. Ποσοτικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών. ....	70
Πίνακας 22. Ποσοστιαίο περιβαλλοντικό αποτύπωμα ηλεκτρικής ενέργειας. ....	71
Πίνακας 23. Ποσοστό επίδρασης προϊόντων. ....	72
Πίνακας 24. Λίστα δεδομένων για την ανάλυση κύκλου ζωής. ....	75
Πίνακας 25. Συνθήκες αντιδραστηρίων της εκχύλισης. ....	76
Πίνακας 26. Συνθήκες μετατροπής. ....	76
Πίνακας 27. Προσδιορισμός των αντιδραστηρίων. ....	76
Πίνακας 28. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών υδρομεταλλουργίας. ....	78
Πίνακας 29. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα χημικών αντιδραστηρίων. ....	80
Πίνακας 30. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα ενέργειας υδρομεταλλουργίας. ....	81
Πίνακας 31. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα προϊόντων. ....	82
Πίνακας 32. Δεδομένα υδρομεταλλουργίας χωρίς πύρωση. ....	84
Πίνακας 33. Σύγκριση επίδρασης πύρωσης στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. ....	85
Πίνακας 34. Σύγκριση υδρομεταλλουργίας-πυρομεταλλουργίας. ....	87
Πίνακας 35. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε μεθόδου. ....	90



## Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Εξόρυξη των μετάλλων της πλατίνας το έτος 2021. [2].....	12
Διάγραμμα 2. Δεδομένα εξόρυξης των μετάλλων της πλατίνας το έτος 2020. [2].....	13
Διάγραμμα 3. Η ζήτηση των Pd και Pt στον κόσμο το 2020. [23].....	14
Διάγραμμα 4. Οικονομική διακύμανση της πλατίνας. [4].....	18
Διάγραμμα 5. Οικονομική διακύμανση του παλλαδίου. [4] .....	19
Διάγραμμα 6. Οικονομική αξία των μετάλλων της πλατίνας κατά το έτος 2021. [8]..	19
Διάγραμμα 7. Διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργίας. [26].....	36
Διάγραμμα 8. Ο λόγος στερεού-υγρού ως παράγοντας της εκχύλισης. ....	60
Διάγραμμα 9. Το υδροχλωρικό οξύ ως παράγοντας της εκχύλισης.....	60
Διάγραμμα 10. Η συνεισφορά της πύρωσης των δειγμάτων.....	63
Διάγραμμα 11. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών. ....	69
Διάγραμμα 12. Κατανομή περιβαλλοντικού αποτυπώματος πυρομεταλλουργίας. ....	73
Διάγραμμα 13. Κατανομή περιβαλλοντικού αποτυπώματος πυρομεταλλουργίας. ....	73
Διάγραμμα 14. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών υδρομεταλλουργίας.....	79
Διάγραμμα 15. Κατανομή περιβαλλοντικού αποτυπώματος υδρομεταλλουργίας.....	83
Διάγραμμα 16. Αναλυτικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα υδρομεταλλουργίας. ....	83
Διάγραμμα 17. Σύγκριση συνεισφοράς της πύρωσης. ....	86
Διάγραμμα 18. Σύγκριση υδρομεταλλουργίας-πυρομεταλλουργίας.....	88

## 1. Εισαγωγή

Η ανακύκλωση αποτελεί την αρχή προστασίας του περιβάλλοντος όντας η λειτουργία, η οποία δίνει την δυνατότητα πλήρους αξιοποίησης των φυσικών πόρων και μείωσης της ρύπανσης και μόλυνσης του. Από την εποχή του Χαλκού, όπου οι άνθρωποι έλιωναν τα μεταλλικά αντικείμενα τους, έτσι ώστε από αυτά να μπορούν να παράγουν νέα προϊόντα, έως και σήμερα, η ανακύκλωση έχει γνωρίσει τεράστια πρόοδο, ενώ υπάρχουν ακόμα πολλά περιθώρια βελτίωσης. Το άλμα της προόδου της ωστόσο, έγινε κατά τη βιομηχανική επανάσταση, η οποία έκανε την ανακύκλωση των υλικών πιο δύσκολη με αποτέλεσμα από το 1970 και έπειτα να αρχίσουν να θεσπίζονται νόμοι για την διευκόλυνση και διεύρυνση της.

Στη σημερινή βιομηχανία, η ανακύκλωση χρησιμοποιείται σε πολλούς κλάδους της με έναν εξ αυτών να είναι στον τομέα των πολύτιμων μετάλλων. Μερικά από αυτά τα πολύτιμα μέταλλα είναι τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGMs), τα οποία χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας με τον σημαντικότερο από αυτούς να είναι η αυτοκινητοβιομηχανία. Αναλυτικότερα, η πλατίνα (Pt), το ρόδιο (Rh) και το παλλάδιο (Pd) χρησιμοποιούνται στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων για την μετατροπή και απομείωση των ρυπογόνων αερίων, που παράγονται κατά τη καύση του καυσίμου, σε λιγότερο ή καθόλου επικίνδυνες για το περιβάλλον ουσίες. Από το 1970 και έπειτα, η χρήση τους έχει γνωρίσει εκθετική αύξηση, ενώ η διαθεσιμότητα τους στο φλοιό της Γης παρέμεινε ίδια. Η κατάσταση αυτή δημιούργησε την ανάγκη ανάκτηση τους από τους καταλύτες μετά το πέρας της λειτουργικότητάς τους, με τις δύο βασικότερες μεθόδους ανάκτησης τους να είναι η πυρομεταλλουργία και η υδρομεταλλουργία.

Η πυρομεταλλουργία έως και σήμερα, λόγω των υψηλών ανακτήσεων των μετάλλων, έχει προβάδισμα σε σχέση με την υδρομεταλλουργία. Ωστόσο αυτό τείνει να αλλάξει με την όλο και αυξανόμενη έρευνα βιωσιμότητας της. Ο ιδανικότερος τρόπος σύγκρισης των δύο μεθόδων αποτελεί την Ανάλυση του Κύκλου Ζωής τους (Life Cycle Analysis/Assessment), η οποία αναλύει κάθε μέθοδο από την αρχή μέχρι το τέλος σε όλους τους τομείς της, όπως η οικονομική επιβάρυνση και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Η διπλωματική αυτή εργασία αναλύει τα αποτελέσματα της υδρομεταλλουργικής μεθόδου τόσο στα ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων της πλατίνας όσο και στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο που έχει και τα συγκρίνει με αυτά της πυρομεταλλουργίας. Η σύγκριση αυτή γίνεται μέσω της ανάλυσης του κύκλου ζωής (AKZ). Αναλυτικότερα, η AKZ των δύο μεθόδων, θα υποδείξει το βαθμό της βιωσιμότητας της υδρομεταλλουργίας σε σύγκριση με την πυρομεταλλουργία.

## 2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

### 2.1. Μέταλλα ομάδας της πλατίνας (PGMs)

Η ομάδα των μετάλλων της πλατίνας αποτελείται από έξι μέταλλα, το ρουθίνιο (Ru), το ρόδιο (Rh), το παλλάδιο (Pd), το όσμιο (Os), το ιρίδιο (Ir) και την πλατίνα (Pt). Όλα τα μέταλλα έχουν ένα ασημί-λευκό χρώμα, εκτός από το όσμιο, το οποίο είναι γαλαζωπό προς λευκό. Η χημική συμπεριφορά αυτών των μετάλλων είναι παράδοξη καθώς δεν επηρεάζονται και δεν αντιδρούν με τα περισσότερα χημικά αντιδραστήρια. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως καταλύτες, επιταχύνοντας ή ελέγχοντας εύκολα το ρυθμό πολλών αντιδράσεων οξειδωσης, αναγωγής και υδρογόνωσης. [1]

#### 2.1.1. Ιστορική αναδρομή

Αν και η ανακάλυψη των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας ξεκίνησε το 1789 όταν ο Γάλλος φυσικός P.F. Chabaneau ανακάλυψε την πλατίνα, υπάρχουν αναφορές που χρονολογούνται από το 700 π.Χ. όπου κάνουν λόγο για ένα γκρίζο βότσαλο, το οποίο δεν μπορούσε να λιώσει μόνο του, αλλά δημιουργούσε κράμα με το χρυσό προσδίδοντας του την ιδιότητα της ευθραυστότητας. Τα βότσαλα αυτά έγιναν γνωστά ως 'platina del Pinto', δηλαδή, κόκκοι ασημί υλικού από τον ποταμό Πίντο (Pinto), έναν παραπόταμο του πffοταμού Σαν Χουάν (San Juan) στην περιοχή Τσόκο (Choco) της Κολομβίας.

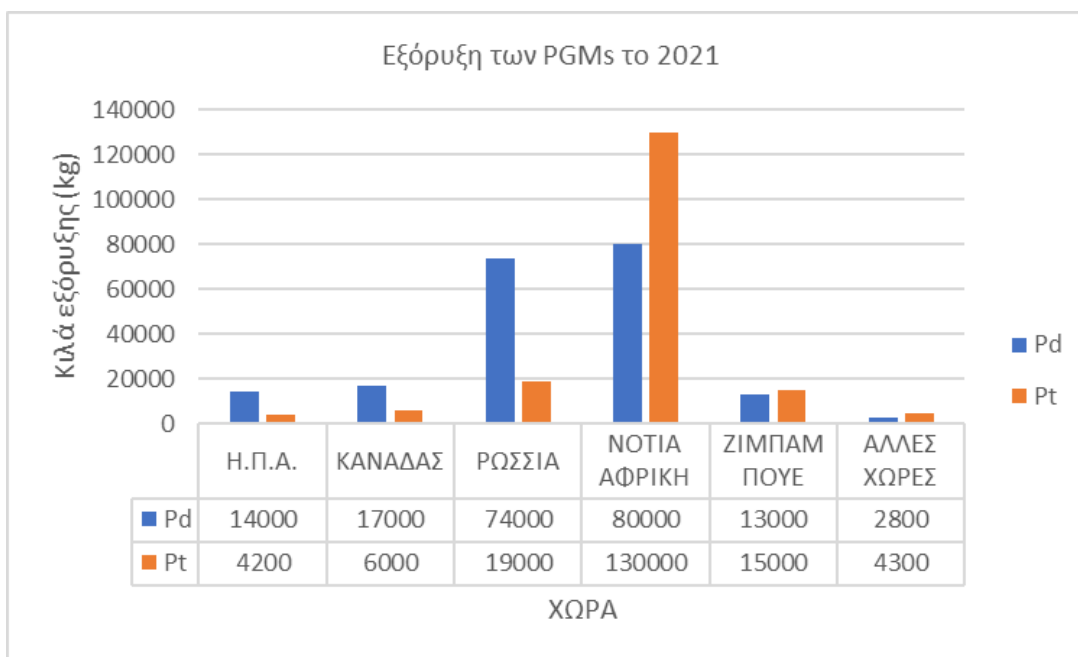
Η ανακάλυψη του παλλαδίου αξιώθηκε το 1802 από τον Άγγλο χημικό Γουίλιαμ Γουόλαστον (William Wollaston), ο οποίος του έδωσε το όνομα του αστεροειδή Παλλάς, ο οποίος είχε πρόσφατα ανακαλυφθεί, ενώ ο ίδιος χημικός ανακάλυψε και το ρόδιο, το οποίο ονομάστηκε έτσι λόγω του ροζ χρώματος που είχαν τα άλατα του. Οι ανακαλύψεις του ιριδίου (που πήρε το όνομά του από την Ίριδα, θεά του ουράνιου τόξου, λόγω του διαφοροποιημένου χρώματος των αλάτων του) και του οσμίου (από την ελληνική λέξη «οσμής», λόγω της οσμής που είχε το πτητικό οξύ του, η οποία ήταν παρόμοια με αυτή του χλωρίου) διεκδικήθηκαν από τον Άγγλο χημικό Σμίθσον Τέναντ (Smithson Tennant) το 1803. Το ρουθίνιο, το τελευταίο στοιχείο που απομονώθηκε και ταυτοποιήθηκε, έλαβε ένα όνομα με βάση τη λατινοποιημένη λέξη για τη Ρωσία από τον Ρώσο χημικό Καρλ Κάρλοβιτς Κλάους (Karl Karlovich Klaus) το 1844.

Η επεξεργασία των μετάλλων αυτών άρχισε περίπου τον 19ο αιώνα καθώς τόσο η ταυτοποίησή τους, η οποία απαιτούσε πολύπλοκη υδατική χημική επεξεργασία, όσο και τα υψηλά σημεία τήξεώς τους δεν επέτρεπαν την έως τότε επεξεργασία και αξιοποίηση τους. Από τη στιγμή που τα μέταλλα αυτά έγιναν διαθέσιμα για αξιοποίηση, άρχισαν να χρησιμοποιούνται αρχικά σε κοσμήματα, αλλά, ενώ αυτή η εφαρμογή παραμένει σημαντική ακόμη και σήμερα, σύντομα επισκιάστηκε από βιομηχανικές χρήσεις. Το παλλάδιο έγινε πολύ επιθυμητό υλικό για σημεία επαφής στα ρελέ των τηλεφωνικών και άλλων ενσύρματων συστημάτων επικοινωνίας, όπου παρείχε μεγάλη διάρκεια ζωής και υψηλό επίπεδο αξιοπιστίας και η πλατίνα, λόγω της αντοχής της στη διάβρωση σπινθήρα, ενσωματώθηκε σε μπουζί για μαχητικά αεροσκάφη κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Μετά τον πόλεμο, η επέκταση των τεχνικών μοριακής μετατροπής στη διύλιση του πετρελαίου δημιούργησε μεγάλη ζήτηση για τις καταλυτικές ιδιότητες των

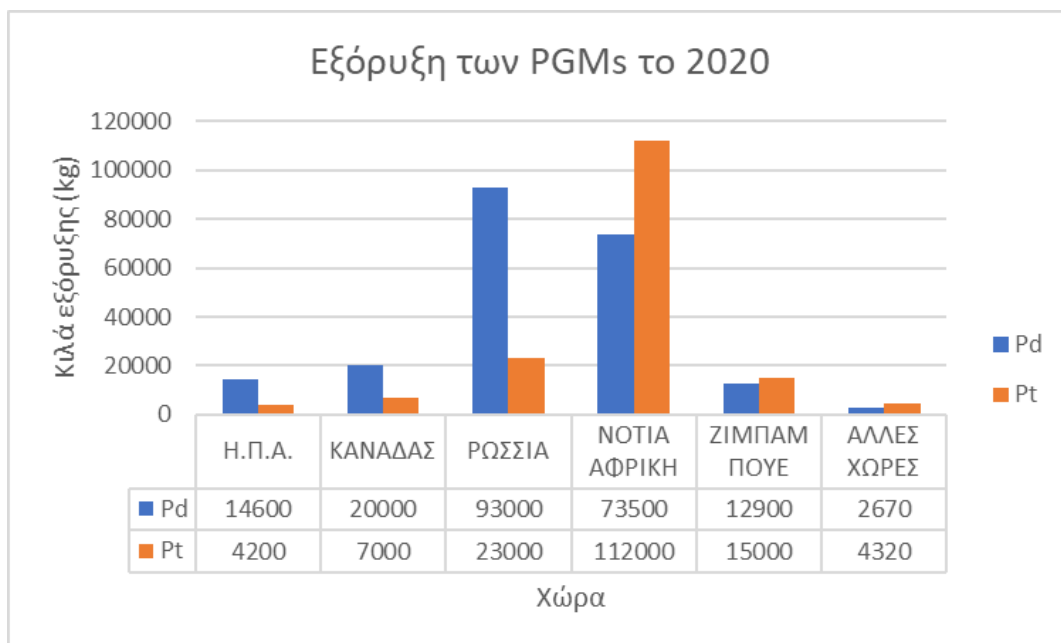
μετάλλων της πλατίνας. Αυτή η ζήτηση αυξήθηκε ακόμη περισσότερο τη δεκαετία του 1970, όταν τα πρότυπα εκπομπών αυτοκινήτων στις Ηνωμένες Πολιτείες και σε άλλες χώρες, οδήγησαν στη χρήση μετάλλων πλατίνας στην καταλυτική μετατροπή των καυσαερίων. Από τα τέλη του 20<sup>ου</sup> προς τις αρχές του 21<sup>ου</sup> αιώνα η ζήτηση των μετάλλων αυτών και κυρίως της πλατίνας, του παλλαδίου και του ροδίου εκτοξεύτηκε ακαριαία λόγω της όλο και αυξανόμενης χρήσης τους στα καταλυτικά συστήματα των αυτοκινήτων. [1]

### 2.1.2. Εξόρυξη, ανάκτηση και ζήτηση των μετάλλων της πλατίνας

Το μεγαλύτερο κοιτάσμα στον κόσμο είναι το συγκρότημα Μπούσβελ (Bushveld) της Νότιας Αφρικής. Άλλα μεγάλα κοιτάσματα περιλαμβάνουν το κοιτάσμα στο Σάντμπερι (Sudbury) του Οντάριο στον Καναδά και το κοιτάσμα στα Νορίλσκ-Τάλνακ (Norilsk-Talnakh) της Σιβηρίας στη Ρωσία. Στις Ηνωμένες Πολιτείες το μεγαλύτερο κοιτάσμα είναι το συγκρότημα Στιλγουότερ (Stillwater) στη Μοντάνα, αλλά αυτό είναι σημαντικά μικρότερο από τα κοιτάσματα που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί πλατίνας στον κόσμο είναι η Νότια Αφρική, η Ρωσία, η Ζιμπάμπουε και ο Καναδάς. Στην Ευρώπη δεν υπάρχουν κοιτάσματα ικανά να την καταστήσουν ισχυρό παραγωγό, ώστε να μπορεί να ανταγωνίζεται τους μεγαλύτερους παραγωγούς. [1]



Διάγραμμα 1. Εξόρυξη των μετάλλων της πλατίνας το έτος 2021. [2]



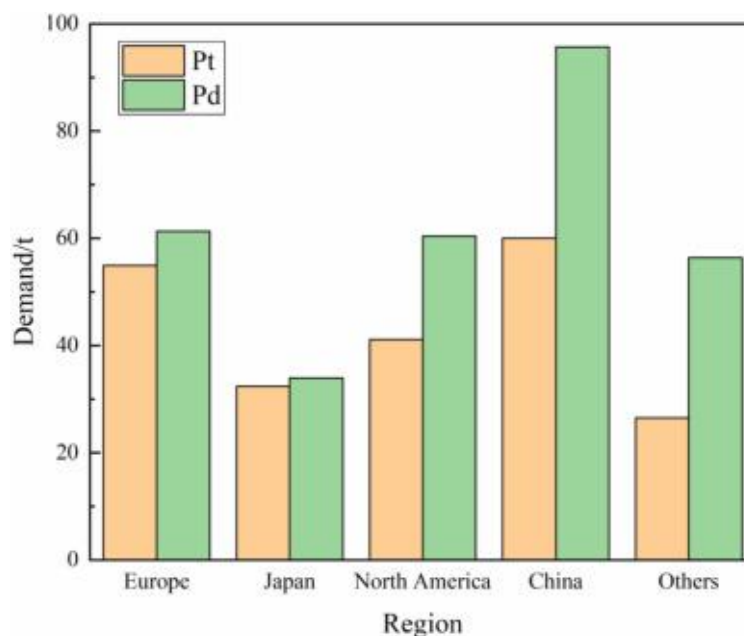
Διάγραμμα 2. Δεδομένα εξόρυξης των μετάλλων της πλατίνας το έτος 2020. [2]

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι ηγέτης στην εξόρυξη των μετάλλων της πλατίνας πρέπει να θεωρείται η Νότια Αφρική με την Ρωσία να κατέχει και αυτή ένα πολύ μεγάλο ποσοστό της παγκόσμιας κατάταξης. Επιπλέον, γίνεται εύκολα αντιληπτή η δυσκολία εντοπισμού και ανάκτησης αυτών των μετάλλων, αφού συνολικά μόνο δύο χώρες κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό της αγοράς. Παράλληλα, παρατηρείται πως με τη ζήτηση συνεχώς να αυξάνεται, αυξάνεται ο ρυθμός εξόρυξη τους και συνάμα ο κίνδυνος έλλειψης τους, οπότε και η ανάγκη για ανακύκλωση.

Τα κοιτάσματα αξιοποιούνται συνήθως μέσω υπόγειας εξόρυξης. Τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας ανακτώνται κυρίως μέσω ορυκτών θειούχων χαλκού και νικελίου. Η περιεκτικότητα του φλοιού της Γης ανέρχεται περίπου στα 5 ppb για το παλλάδιο και την πλατίνα, ενώ το ρόδιο, το ιρίδιο και το ρουθίνιο υπάρχουν σε ακόμα μικρότερη ποσότητα, η οποία ανέρχεται περίπου στο 1 ppb. Για την ανάκτηση καθαρών μετάλλων χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών μεθόδων, καταφέροντας ανάκτηση της τάξης του 99,5% καθαρότητας κυρίως σε μορφή σκόνης. Όλες οι διαδικασίες ανάκτησης των μετάλλων αυτών είναι απαραίτητο να μεγιστοποιούν την απόδοση και το ρυθμό παραγωγής τους, ενώ ταυτόχρονα να ελαχιστοποιούν το χρόνο παραμονής λόγω της τεράστιας οικονομικής αξίας που έχουν, η οποία συνεχώς και αυξάνεται όσο αυξάνεται και η ζήτηση και η διαθεσιμότητα τους. [3]

Αξίζει να αναφερθεί πως το 2012, οι ετήσιες απαιτήσεις για Pt, Pd και Rh, στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, ήταν 97,2 τόνοι (παραπάνω από το 44% της συνολικής ζήτησης), 216,8 τόνοι (72% της συνολικής ζήτησης) και 24,9 τόνοι (78% της συνολικής ζήτησης) αντίστοιχα, ενώ οι ποσότητες ανακύκλωσης στον ίδιο τομέα ήταν 39,7 τόνοι, 57,9 τόνοι και 8,7 τόνοι αντίστοιχα, δηλαδή μόνο το 31% ανακυκλώθηκε. Συνολικά υπολογίζεται ότι η αυτοκινητοβιομηχανία στην Ευρώπη χρησιμοποιεί περίπου το 57% της ευρωπαϊκής προμήθειας. Ωστόσο, το πρόβλημα δεν σταματά εκεί, καθώς η αυτοκινητοβιομηχανία συνεχώς

διευρύνεται απαιτώντας όλο και μεγαλύτερες ποσότητες των μετάλλων αυτών. Χαρακτηριστική είναι η ζήτηση των μετάλλων το 2020 που παρουσιάζεται παρακάτω. [23],[26],[27]



Διάγραμμα 3. Η ζήτηση των Pd και Pt στον κόσμο το 2020. [23]

Αν προστεθεί και το γεγονός ότι τα παγκόσμια αποθέματα το 2020 ήταν 69.000 τόνοι, τότε η ανάγκη ανακύκλωσης των μετάλλων συνεχώς αυξάνεται. Κάθε όχημα μπορεί να περιέχει από 1-15g PGMs, οπότε στο τέλος της ζωής του δύναται η ανάγκη ανάκτησης τους από την οποία υπολογίζεται ότι η επεξεργασία 2 mg καταλύτη, μπορεί να αποτρέψει την εξόρυξη 150 kg μεταλλευμάτων PGMs.

### 2.1.3. Ιδιότητες των μετάλλων της πλατίνας

Τα μέταλλα αυτά διαθέτουν μια ποικιλία τόσο από χημικές όσο και από φυσικές ιδιότητες. Αρχικά, ως προς τις χημικές ιδιότητες παρατηρείται ότι τα μέταλλα της πλατίνας δεν διαλύονται σε όλα τα οξέα, με κάθε ένα ξεχωριστά να διαλύεται σε ένα συγκεκριμένο αντιδραστήριο, όπως το παλλάδιο και η πλατίνα, τα οποία διαλύονται σε υδροχλωρικό οξύ και νιτρικά οξέα χωρίς να επηρεάζονται καθόλου τα υπόλοιπα μέταλλα. Η διαδικασία διάλυσης τους είναι εξαιρετικά χρονοβόρα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες και τα 6 μέταλλα έχουν παρόμοιες συνολικά χημικές ιδιότητες, οι οποίες τους επιτρέπουν τη δημιουργία κραμάτων με σίδηρο, νικέλιο και θείο, ενώ χρησιμοποιούνται ως καταλύτες λόγω του ότι δεν οξειδώνονται. Οι ιδιότητες αυτές είναι που έχουν προωθήσει τη χρήση τους στις πετρελαϊκές, χημικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες, καθώς και στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων. Οι φυσικές ιδιότητες των μετάλλων της πλατίνας είναι παρόμοιες με αυτές των υπόλοιπων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν κράματα, είναι αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, ενώ είναι και όλκιμα. [3],[4]

Και τα έξι μέταλλα της πλατίνας είναι αργυρόλευκα, λαμπερά, αρκετά όλκιμα και εύπλαστα. Μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες σε σύγκριση με το ειδικό βάρος του

χρυσού. Το ρουθίνιο, το ρόδιο και το παλλάδιο είναι ελαφρύτερα από το χρυσό (ειδικά βάρη περίπου 12 έως 12,4 g/cm<sup>3</sup>), ενώ το όσμιο, το ιρίδιο και η πλατίνα (ειδικά βάρη 21 έως 22,5 g/cm<sup>3</sup>) είναι βαρύτερα από το χρυσό (19,32 g/cm<sup>3</sup>). Διαθέτουν φυσικοχημικές ιδιότητες που τα καθιστούν πλέον κατάλληλα υλικά για πολλαπλές εφαρμογές. Παρακάτω παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μετάλλων της πλατίνας:

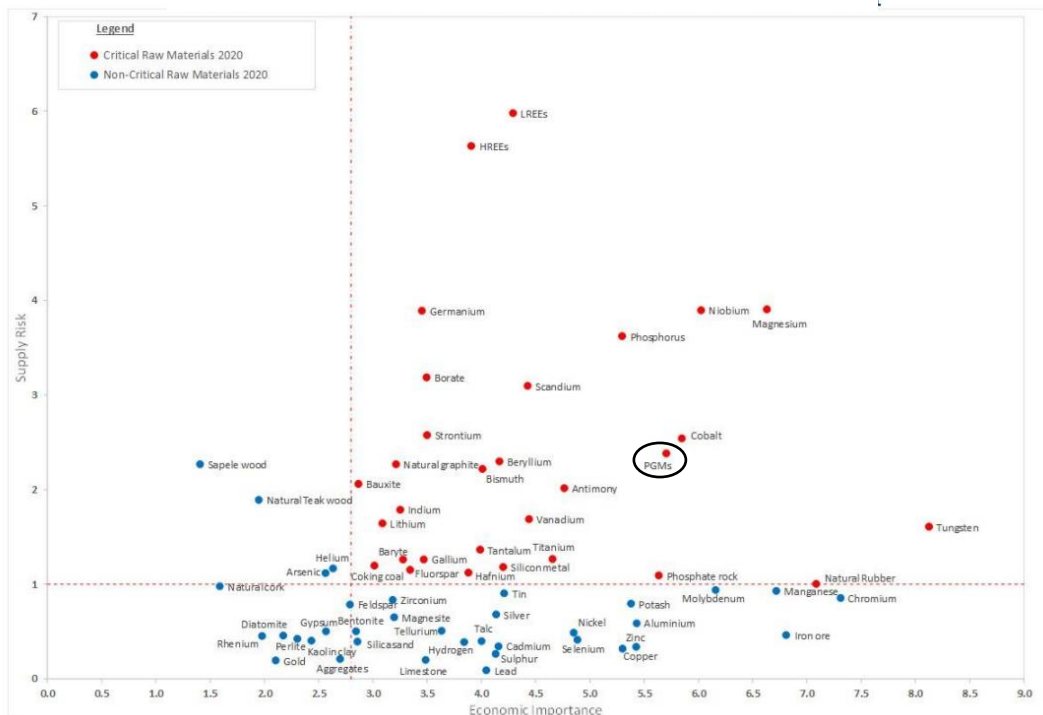
- 1) καταλυτική δράση
- 2) χημική αδράνεια - σταθερότητα
- 3) αντοχή στη διάβρωση - οξειδωση
- 4) υψηλά σημεία τήξης
- 5) θερμοηλεκτρική σταθερότητα (πολύ καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού)
- 6) εντυπωσιακή δομή και χρώμα

Πίνακας 1. Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων της πλατίνας. [3],[4]

Ιδιότητα	Πλατίνα	Παλλάδιο	Ρόδιο	Ιρίδιο	Ρουθénιο	Όσμιο
Σύμβολο	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
Πυκνότητα στους 25 °C (kg/m <sup>3</sup> )	21.450	11.995	12.420	22.550	12.360	22.580
Ηλεκτρική αντίσταση στους 25 °C (nΩ m)	106	105	45	51	71	92
Σκληρότητα	4-4,5	4,75	5,5	6,5	6,5	7
Δομή πλέγματος	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.	h.c.p.	h.c.p.
Σταθερά πλέγματος	3,9231	3,8898	3,8031	3,8394	2,7058	2,7341
Αντοχή σε εφελκυσμό (kN m <sup>-2</sup> x 10 <sup>-3</sup> )	124	172	688	1.100	496	-
Ακτίνα ατόμου (cm <sup>-8</sup> )	1,385	1,373	1,342	1,355	1,336	1,350

Παρατηρείται δηλαδή με βάση τον παραπάνω πίνακα, πως τα μέταλλα αυτά είναι αρκετά σκληρά, με μεγάλη πυκνότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος, καθιστώντας τα κατάλληλα για δημιουργία σκληρών κραμάτων.

Τα μέταλλα αυτά λόγω των πολλαπλών εφαρμογών τους, της δύσκολης διαθεσιμότητας τους και της όλο και αυξανόμενης οικονομικής αξίας τους, χαρακτηρίζονται από το 2011 και έπειτα από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως κρίσιμα υλικά. Ως κρίσιμα υλικά χαρακτηρίζονται επειδή η διαθεσιμότητα τους σε συνδυασμό με την οικονομική τους αξία ξεπερνάει έναν μέσο όρο που ορίζεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Αναλυτικότερα, φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 1. Κριτήρια χαρακτηρισμού κρισιμότητας υλικών. [45]

Παρατηρείται δηλαδή από την παραπάνω εικόνα, πως τόσο η δυσκολία στη διαθεσιμότητα τους, όσο και η οικονομική τους αξία, ξεπερνάνε κατά πολύ τα όρια χαρακτηρισμού τους ως κρίσιμα μέταλλα. Η ανάλυση αυτή γίνεται κάθε 3 χρόνια από την Ευρωπαϊκή Ένωση, οπότε αναμένονται νέα αποτελέσματα κατά το έτος 2023.

#### 2.1.4. Εφαρμογές και χρήση των μετάλλων της πλατίνας

Η κυριότερη χρήση των μετάλλων την πλατίνας και συγκεκριμένα του παλλαδίου, της πλατίνας και του ροδίου είναι στη κατάλυση των αερίων που δημιουργούνται κατά την καύση των καυσίμων, όπου μετατρέπουν τις επιβλαβείς εκπομπές (μονοξειδίο του άνθρακα, οξειδία του αζώτου και υδρογονάνθρακες) του συστήματος εξάτμισης των αυτοκινήτων σε αβλαβή μη τοξικά προϊόντα.

Αξίζει να αναφερθεί ότι:

- Το 40% της ζήτησης της πλατίνας
- Το 81% της ζήτησης του ροδίου και
- Το 67% της ζήτησης του παλλαδίου

Αφορά αποκλειστικά τη χρήση τους στη κατασκευή των καταλυτών αυτοκινήτων.

Λόγω της εξέλιξης της τεχνολογίας και των κυμαινόμενων τιμών, οι ποσότητες και οι αναλογίες πλατίνας και παλλαδίου που χρησιμοποιούνται στους καταλύτες έχουν αλλάξει σημαντικά με την πάροδο του χρόνου. Σήμερα, η πλατίνα συνεχίζει να είναι το κύριο ενεργό συστατικό σε καταλύτες και φίλτρα σωματιδίων που εγκαθίστανται σε οχήματα που κινούνται με ντίζελ, ενώ το παλλάδιο είναι το κύριο συστατικό των καταλυτών που χρησιμοποιούνται

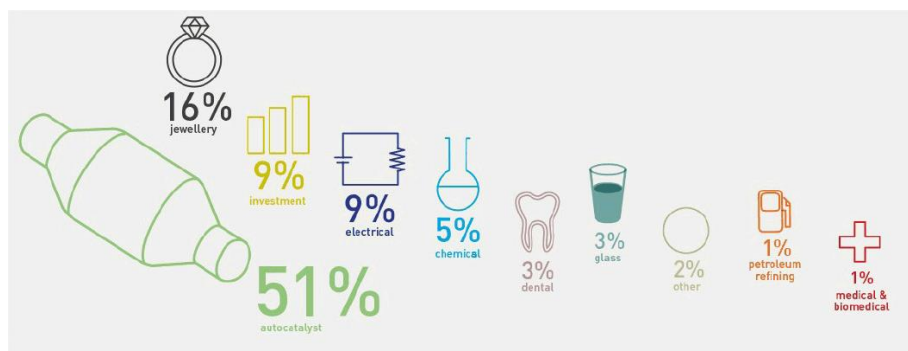


στα βενζινοκίνητα οχήματα. Λόγω του γεγονότος ότι πάνω από το 50% όλων των νέων αυτοκινήτων στην Ευρώπη έχουν κινητήρα ντίζελ, αυτό είναι που οδηγεί πρωτίστως τη ζήτηση για πλατίνα. Το ρόδιο ήταν ελαφρώς περισσότερο σε ζήτηση από το παλλάδιο σε παγκόσμια κλίμακα το 2011, αλλά οι καταλύτες των αυτοκινήτων, που αντιπροσωπεύουν περίπου το 80% της κατανάλωσής τους, αντέστρεψαν την ζήτηση τους.

Η πλατίνα έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στα κοσμήματα για μεγάλο χρονικό διάστημα, ιδιαίτερα στην Ιαπωνία και τα τελευταία χρόνια έχει κερδίσει δημοτικότητα τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Κίνα. Η δεύτερη μεγαλύτερη χρήση πλατίνας το 2011 ήταν για κοσμήματα, τα οποία αντιπροσώπευαν σχεδόν το 31% της συνολικής καθαρής κατανάλωσης. Περίπου το 40% του μετάλλου καταναλώνεται για αυτή τη χρήση. Το παλλάδιο, το ρουθίνιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο χρυσός και το ιρίδιο χρησιμοποιούνται συχνά σε κράματα με τουλάχιστον 85% πλατίνα.

Ο δεύτερος μεγαλύτερος καταναλωτής παλλαδίου είναι ο τομέας των ηλεκτρονικών, όπου έχει σημαντικό πλεονέκτημα κόστους έναντι ανταγωνιστών όπως ο χρυσός. Το παλλάδιο χρησιμοποιείται κυρίως σε πολυστρωματικούς κεραμικούς πυκνωτές (MLCC), αλλά έχει επίσης σημαντικές χρήσεις σε υβριδικά ολοκληρωμένα κυκλώματα, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην επιμετάλλωση συνδέσμων σε υπολογιστές. Η μαγνητική επίστρωση σε σκληρούς δίσκους υπολογιστών, των οποίων η ζήτηση έχει αυξηθεί πρόσφατα, είναι μια άλλη εφαρμογή για την πλατίνα.

Υπάρχουν πολλοί τομείς στους οποίους χρησιμοποιούνται τα μέταλλα αυτά, με το σημαντικότερο όπως προαναφέρθηκε να είναι η αυτοκινητοβιομηχανία. Παρακάτω παρουσιάζονται τα ποσοστά χρήσεις του παλλαδίου και της πλατίνας σε κάθε μία βιομηχανία ξεχωριστά. [3],[4],[5]



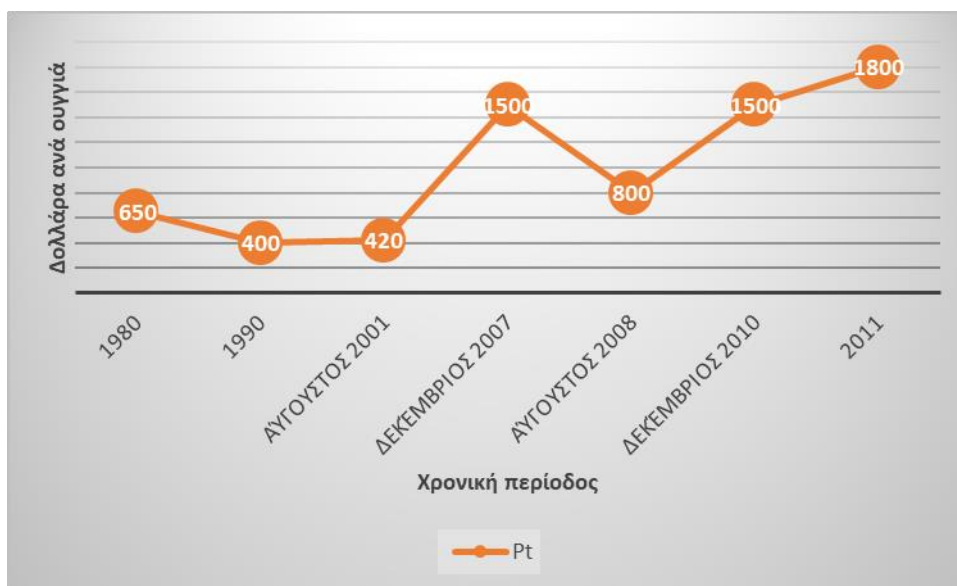
Εικόνα 2. Χρήσεις των μετάλλων Pt, Pd, Rh. [6]

Παρατηρείται δηλαδή, πως τα μέταλλα της πλατίνας πέρα από τη χρήση τους στα καταλυτικά συστήματα των αυτοκινήτων, έχουν σημαντικό ρόλο σε πολλούς ακόμα τομείς της βιομηχανίας, όπως είναι τα κοσμήματα (το οποίο είναι απολύτως λογικό, εάν αναλογιστεί κανείς τόσο την αξία τους, όσο και την εμφάνισή τους), τα ηλεκτρικά εξαρτήματα και η δημιουργία χημικών αντιδραστηρίων. Μικρή αλλά αξιοσημείωτη είναι και η συνεισφορά τους στον τομέα της υγείας όπου χρησιμοποιούνται περίπου σε ένα ποσοστό 4%, ενώ έχουν ρόλο και στον τομέα της ενέργειας μέσω της χρήσης τους στη βιομηχανία του πετρελαίου.

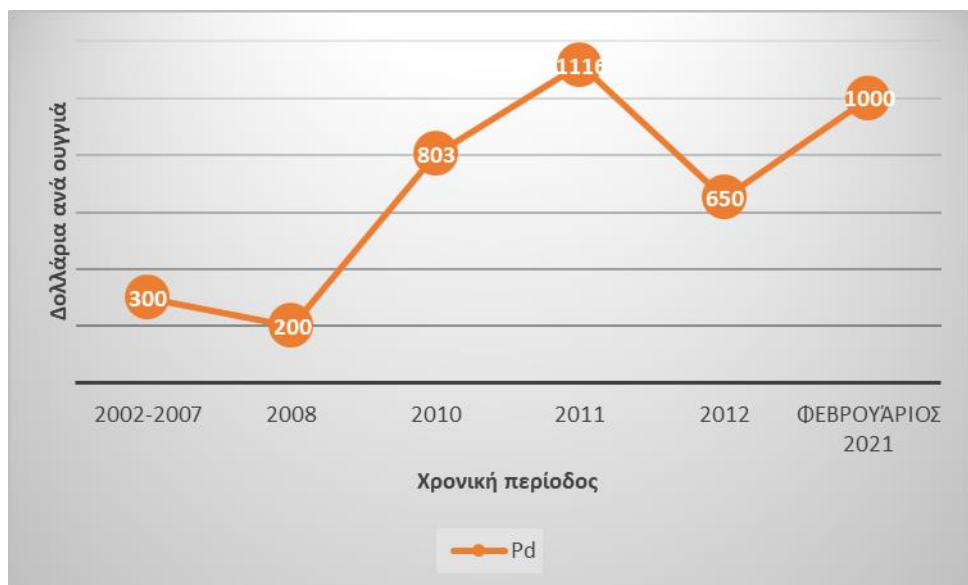
Ωστόσο, πέρα από τη πλατίνα, το παλλάδιο και το ρόδιο, αξίζει να αναφερθούν και οι χρήσεις των υπόλοιπων μετάλλων και συγκεκριμένα του ρουθηνίου, του οσμίου και του ιριδίου. Αναλυτικότερα, η παραγωγή μονάδων σκληρού δίσκου χρησιμοποιεί μια τεχνική κάθετης μαγνητικής εγγραφής, όπου χρησιμοποιείται κυρίως το ρουθίνιο. Στους χημικούς και ηλεκτροχημικούς τομείς, το ρουθίνιο χρησιμοποιείται επίσης ως καταλύτης. Τα χωνευτήρια χημικής βιομηχανίας και τα χωνευτήρια βιομηχανίας ηλεκτρονικών χρησιμοποιούν όλα ιρίδιο. Σε μικρές ποσότητες, το όσμιο χρησιμοποιείται σε ένα κράμα με πλατίνα και ιρίδιο που χρησιμοποιείται σε μύτες στυλό, ηλεκτρικές επαφές, νήματα λαμπτήρων και ιατρικά εμφυτεύματα. [4],[7]

### 2.1.5. Οικονομική αξία των μετάλλων της πλατίνας

Η οικονομική αξία των μετάλλων αυτών έχει υποστεί πολλές διακυμάνσεις στο χρόνο, ωστόσο η αξία τους άρχισε να εκτοξεύεται σταδιακά, ύστερα από τη θέσπιση της νομοθεσίας για εισαγωγή και χρήση αρχικά του παλλαδίου και της πλατίνας και ύστερα και του ροδίου στα καταλυτικά συστήματα των αυτοκινήτων για τον έλεγχο των εκπομπών. Από εκείνο το σημείο και έπειτα οι τιμές του παλλαδίου και της πλατίνας συνεχώς αυξάνονται, με κάποιες εξαιρέσεις, όπου λόγω παγκόσμιων οικονομικών κρίσεων, η τιμή τους μειώθηκε. Παρακάτω παρουσιάζεται η διακύμανση της οικονομικής αξίας του παλλαδίου και της πλατίνας, κυρίως από την εισαγωγή τους στην αυτοκινητοβιομηχανία και μετέπειτα.

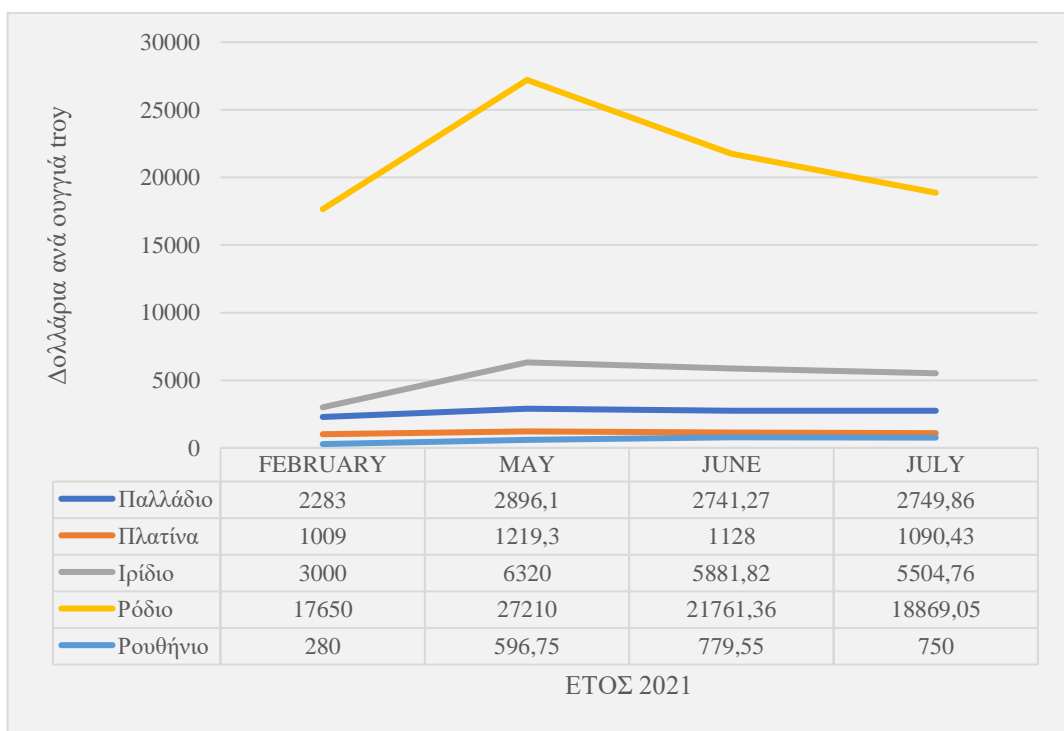


Διάγραμμα 4. Οικονομική διακύμανση της πλατίνας. [4]



Διάγραμμα 5. Οικονομική διακύμανση του παλλαδίου. [4]

Παρατηρείται από τα δύο διαγράμματα, ότι η τιμή τους συνεχώς γνωρίζει μια αύξηση, με εξαίρεση τη μείωση τους σε περιόδους οικονομικής κρίσης ή απρόβλεπτων παραγόντων όπως είναι οι σχέσεις μεταξύ των κρατών. Αξιοσημείωτη είναι η μείωση στην τιμή τους το 2008, όταν και συνέβη η διεθνής χρηματοπιστωτική κρίση. Από το 2012 και έπειτα, η τιμή των μετάλλων κάθε άλλο παρά σταμάτησε να αυξάνεται, με αποτέλεσμα η αξία όλων των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας να εκτοξευθεί. Αναλυτικότερα, στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές τους το έτος 2021.



Διάγραμμα 6. Οικονομική αξία των μετάλλων της πλατίνας κατά το έτος 2021. [8]

Συμπερασματικά, γίνεται σαφές πως η αξία τους τα καθιστούν πλέον ίσως πιο πολύτιμα και από το χρυσό, ενώ αναμένεται η τιμή τους να αυξηθεί περαιτέρω τα επόμενα χρόνια. [4],[8]

#### 2.1.6. Πλατίνα (Pt)

Η πλατίνα (Pt), από την οποία ονομάστηκαν τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας, ανήκει στη 10ή Ομάδα και 6ή Περίοδο του Περιοδικού Πίνακα. Το μέταλλο αυτό είναι εξαιρετικά πολύτιμο, βαρύ, ασημί-λευκό, μαλακό, εύπλαστο με υψηλό σημείο τήξης. Επιπλέον δεν διαβρώνεται εύκολα, ενώ όπως προαναφέρθηκε δύσκολα επηρεάζεται από τα περισσότερα χημικά αντιδραστήρια. Τα κράματα της πλατίνας αποτελούν τα σκληρότερα κράματα που μπορούν να σχηματιστούν συχνά με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ιριδίου. [9]

Λόγω τη υψηλής αντοχής της στις υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται ευρέως, αυτή και τα κράματα της για τη δημιουργία ηλεκτροδίων, χωνευτηρίων, πιάτων και γενικά υλικών τα οποία πρέπει να αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες μέσα σε ένα χημικό εργαστήριο. Το πρωτότυπο του κιλού της μάζας δημιουργήθηκε με ένα κράμα αποτελούμενο από 90% πλατίνα και 10% ιρίδιο. Η ηλεκτρική ειδική αντίσταση της, είναι σχετικά υψηλή και εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Ως καταλύτης, η πλατίνα έχει πολλές εφαρμογές, ιδίως στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων και στη διύλιση πετρελαίου.



Εικόνα 3. Πλατίνα, Pt. [10]

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η πρώτη βέβαιη ανακάλυψη του ήταν στις προσχωσιγενείς αποθέσεις του ποταμού Ρίο Πίντο (Río Pinto), στην Κολομβία. Η περιοχή Τράνσβαλ (Transvaal) της Νότιας Αφρικής φιλοξενεί τα μεγαλύτερα κοιτάσματα στον κόσμο. Πρόσθετα κοιτάσματα μπορούν να βρεθούν στη Μαδαγασκάρη, τη Νέα Νότια Ουαλία, τη Βραζιλία, το Περού, τη Φινλανδία, την Ιρλανδία και το Βόρνεο. Η εγγενής πλατίνα μπορεί να βρεθεί στην Αλάσκα, τη Βρετανική Κολομβία, το Όρεγκον, την Καλιφόρνια και την Αλμπέρτα στη Βόρεια Αμερική. Το πολυξένιο, η πιο κοινή μορφή της φυσικής πλατίνας, περιέχει 80 έως 90 τοις εκατό πλατίνα, 3 έως 11 τοις εκατό σίδηρο, καθώς και άλλα μέταλλα πλατίνας, χρυσό, χαλκό και νικέλιο. Στην περιοχή εξόρυξης χαλκού-νικελίου κοντά στο Σάντμπερι (Sudbury)

του Οντάριο, η πλατίνα βρίσκεται σε συνδυασμό με το αρσενικό ως σπερυλίτης (PtAs<sub>2</sub>) και με το θείο ως κοπερίτης (PtS) στο Τράνσβαλ. [9]

Σε καταστάσεις οξείδωσης +2 και +4, η πλατίνα σχηματίζει μια σημαντική αλληλουχία ενώσεων. Αρκετές από αυτές τις ενώσεις διαθέτουν σύμπλοκα συντονισμού, στα οποία ένα κεντρικό άτομο πλατίνας συνδέεται με άλλες ομάδες, όπως το ιόν χλωρίου (Cl), το ιόν αμμωνίας (NH<sub>3</sub>) ή άλλες ομάδες. Η πλατίνα έχει μια από τις ισχυρότερες τάσεις να αλληλοεπιδρά απευθείας με τον άνθρακα μεταξύ των μετάλλων μετάπτωσης. Όταν θερμαίνονται, τα μη μεταλλικά στοιχεία φώσφορος, αρσενικό, αντιμόνιο, πυρίτιο, θείο και σελήνιο αναμιγνύονται επίσης με την πλατίνα.

Έξι ισότοπα αποτελούν τη φυσική πλατίνα: πλατίνα-190 (0,012%), πλατίνα-192 (0,782%), πλατίνα-194 (32,86%), πλατίνα-195 (33,78%), πλατίνα-196 (25,21%) και πλατίνα-198 (7,36%). Με εξαίρεση την πλατίνα-190, η οποία έχει περιγραφεί ως εκπομπός άλφα με μεγάλη διάρκεια ζωής, όλα τα άλλα ισότοπα είναι σταθερά. [9]

Πίνακας 2. Ιδιότητες στοιχείου πλατίνας. [9]

Ιδιότητες Στοιχείου	
Ατομικός αριθμός	78
Ατομικό βάρος	195,09
Σημείο τήξης	1.769 °C
Σημείο βρασμού	3.827 °C
Ειδικό βάρος	21,45 (20 °C)
Καταστάσεις οξείδωσης	+2, +4
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>

### 2.1.7. Παλλάδιο (Pd)

Το παλλάδιο (Pd), είναι το λιγότερο πυκνό και λιγότερο εύφλεκτο από τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας και ανήκει στην Ομάδα 5, Περίοδο 6 του περιοδικού πίνακα. [11]

Το μέταλλο αυτό είναι ανεκτίμητο, γκρι-λευκό, απίστευτα όλκιμο και απλό στον χειρισμό. Μεταξύ άλλων, το παλλάδιο και τα κράματα του χρησιμοποιούνται κυρίως σε κοσμήματα και ηλεκτρικές επαφές, αντικαθιστώντας την πλατίνα. Στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων, δρα ως καταλύτης και μετατρέπει τους επιβλαβείς υδρογονάνθρακες, το μονοξείδιο του άνθρακα και το οξείδιο του αζώτου που βρίσκονται στα καυσαέρια, σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο αντίστοιχα. [11]

Τα κύρια κοιτάσματα του εντοπίζονται στα Ουράλια Όρη, τη Βραζιλία, τη Νότια Αφρική, την επαρχία Τσόκο (Chocó) της Κολομβίας και το Αϊταμπίρα (Itabira) της Κολομβίας, ενώ είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας βρισκόμενο σε συγκέντρωση 0,015 ppm στον φλοιό της Γης. Παρόλο που ανακαλύφθηκε το 1802 από τον Άγγλο χημικό William Wollaston, ήταν το 1803 όταν απομονώθηκε για πρώτη φορά από τη πλατίνα, από τον Άγγλο επιστήμονα και φυσικό William Hyde Wollaston. Η Ρωσία, η Νότια Αφρική, ο Καναδάς και οι Ηνωμένες Πολιτείες ήταν οι κορυφαίοι παραγωγοί παλλαδίου στον κόσμο στις αρχές του 21ου αιώνα.



Εικόνα 4. Παλλάδιο, Pd. [12]

Για χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν υδρογόνο και οξυγόνο, συμπεριλαμβανομένης της υδρογόνωσης ακόρεστων οργανικών μορίων, οι επιφάνειες παλλάδιου λειτουργούν άριστα ως καταλύτες. Το παλλάδιο μπορεί να απορροφήσει περισσότερο υδρογόνο από 900 φορές τον όγκο του όταν πληρούνται οι κατάλληλες συνθήκες (80 °C και 1 ατμόσφαιρα). Οι θερμαινόμενοι σωλήνες παλλάδιου που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του υδρογόνου ή για τη μεταφορά του μέσα και έξω από κλειστά συστήματα αερίου λειτουργούν ως ημιπερατές μεμβράνες επειδή το υδρογόνο ταξιδεύει μέσα από το μέταλλο γρήγορα σε υψηλές θερμοκρασίες. [11]

Σε σύγκριση με τα άλλα μέταλλα πλατίνας, το παλλάδιο είναι πιο αντιδραστικό. Για παράδειγμα, καταστρέφεται πιο εύκολα από τα οξέα από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο πλατίνας. Το παλλάδιο έχει μια από τις ισχυρότερες τάσεις σύνδεσης με άνθρακα μεταξύ των μετάλλων μετάπτωσης. Όλα τα σύμπλοκα παλλάδιου μπορούν εύκολα να διασπαστούν ή να μετατραπούν στην ελεύθερη κατάσταση του μετάλλου. Ένα υδατικό διάλυμα τετραχλωροπαλλαδικού καλίου (II),  $K_2PdCl_4$ , χρησιμεύει ως ανιχνευτής για μονοξείδιο του άνθρακα ή αέρια ολεφίνης επειδή εμφανίζεται ένα μαύρο ίζημα του μετάλλου παρουσία εξαιρετικά μικρών ποσοτήτων αυτών των αερίων. Το παλλάδιο-102 (1,02 %), το παλλάδιο-104 (11,14 %), το παλλάδιο-105 (22,33 %), το παλλάδιο-106 (27,33 %), το παλλάδιο-108 (26,46 %) και το παλλάδιο-110 (11,72 %) αποτελούν την πλειοψηφία των σταθερών ισότοπων στο φυσικό παλλάδιο. [11]

Πίνακας 3. Ιδιότητες παλλαδίου. [11]

Ιδιότητες Στοιχείου	
Ατομικός αριθμός	46
Ατομικό βάρος	106,40
Σημείο τήξης	1.554,9 °C
Σημείο βρασμού	2.963 °C
Ειδικό βάρος	12,02 (0 °C)
Καταστάσεις οξείδωσης	+2, +4
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Kr]4d <sup>10</sup>

### 2.1.8. Ρόδιο (Rh)

Το ρόδιο, το οποίο ανήκει στην Περίοδο 5 και Ομάδα 9 του περιοδικού πίνακα, χρησιμοποιείται κυρίως για την σκλήρυνση της πλατίνας, αλλά και σε κοσμήματα λόγω της υψηλής ανακλαστικότητας του στο φως, αλλά και της αντίστασης του στη διάβρωση από το περιβάλλον σε θερμοκρασία δωματίου. [13]

Τα κράματα πλατίνας που περιέχουν ρόδιο είναι πιο σκληρά από την καθαρή πλατίνα και ο ρυθμός μείωσης του βάρους τους είναι πιο μικρός σε υψηλές θερμοκρασίες. Το ρόδιο προστίθεται στην πλατίνα σε μέτριες ποσότητες για να παραχθούν αυτά τα κράματα. Σε εξαιρετικά θερμαινόμενες χημικές συνθήκες, τέτοια κράματα χρησιμοποιούνται για καταλύτες, ηλεκτρόδια μπουζί και χωνευτήρια κλιβάνων εργαστηρίου (συμπεριλαμβανομένων των καταλυτών αυτοκινήτων). Ένα σύρμα από καθαρή πλατίνα και ένα σύρμα από κράμα 10% ρόδιο-90% πλατίνα συνδεδεμένα μεταξύ τους παρέχουν ένα εξαιρετικό θερμοστοιχείο για την παρακολούθηση των υψηλών θερμοκρασιών σε ένα οξειδωτικό περιβάλλον.



Εικόνα 5. Ρόδιο, Rh. [14]

Το ρόδιο είναι ένα σπάνιο στοιχείο που περιλαμβάνει έως και 4,6 % των εγγενών κραμάτων πλατίνας. Μπορεί να βρεθεί σε εγγενή κράματα ιριδίου και οσμίου, ενώ εμφανίζεται στη φύση σε συνδυασμό με τα άλλα μέταλλα της πλατίνας και ο διαχωρισμός και η τελειοποίησή του αποτελούν μέρος της συνολικής μεταλλουργικής επεξεργασίας της ομάδας των μετάλλων. Το ρόδιο γενικά λαμβάνεται στο εμπόριο ως υποπροϊόν της εξόρυξης νικελίου και χαλκού από τα μεταλλεύματά τους. [13]

Το σταθερό ισότοπο ρόδιο-103 αποτελεί το σύνολο του φυσικού ροδίου. Το στοιχείο διαχωρίστηκε αρχικά από την ακατέργαστη πλατίνα το 1803 από τον Άγγλο επιστήμονα και φυσικό Γουίλιαμ Χάιντ Γουόλαστον (William Hyde Wollaston), ο οποίος του έδωσε την ελληνική ονομασία rhodon («ρόδο») προς τιμήν ορισμένων κοκκινωπών αποχρώσεων των ενώσεων. Το ρόδιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στο οξύ. Ακόμη και το βασιλικό νερό (aqua regia) και τα ισχυρά, συμπυκνωμένα νιτρικά ή υδροχλωρικά οξέα δεν μπορούν να το διαλύσουν. Το μέταλλο διαλύεται σε θερμό πυκνό θειικό οξύ, θερμό πυκνό υδροχλωρικό οξύ και θερμό πυκνό υδροχλωρικό οξύ με υπερχλωρικό νάτριο στους 125°-150° C για να παραχθεί ένα σύμπλοκο, υδατοδιαλυτό θειικό,  $K_3Rh(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ . [13]

Οι καταστάσεις οξείδωσης +1 και +3 είναι το κύριο επίκεντρο της χημείας του ροδίου, ωστόσο ορισμένες ενώσεις στις άλλες θετικές καταστάσεις οξείδωσης έως το +6 είναι επίσης γνωστές. Στην κατάσταση οξείδωσης +2, το ρόδιο σχηματίζει το τετραοξικό διρόδιο,  $Rh_2(O_2CCH_3)_4$  και πολυάριθμα παράγωγα με δύο επιπλέον συνδέτες, όπως νερό, πυριδίνη ή τριφαινυλφωσφίνη. Οι κύριοι υποκαταστάτες που βρίσκονται σε σύμπλοκα με κατάσταση οξείδωσης +1 είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, οι ολεφίνες και οι φωσφίνες. Η θερμότητα μειώνει ή διασπά εύκολα όλες τις ενώσεις του ροδίου.

Πίνακας 4. Ιδιότητες ροδίου. [13]

Ιδιότητες Στοιχείου	
Ατομικός αριθμός	45
Ατομικό βάρος	102,905
Σημείο τήξης	1.966° C
Σημείο βρασμού	3.727° C
Ειδικό βάρος	12,4 (20° C)
Καταστάσεις οξείδωσης	+1, +2, +3, +4, +5, +6
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	$[Kr]4d^85s^1$

### 2.1.9. Όσμιο (Os)

Το όσμιο (Os), ένα από τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας ανήκει στην Ομάδα 8 και Περίοδο 6 του περιοδικού πίνακα. Από τις ιδιότητες του ξεχωρίζει το γεγονός ότι είναι σκληρό, εύθραυστο και δύσκολα επεξεργάσιμο ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, το οποίο οφείλεται στο πολύ υψηλό σημείο ζέσεως που παρουσιάζει. Χρησιμοποιείται κυρίως ως μέσω σκλήρυνσης των κραμάτων των μετάλλων της πλατίνας. [15]

Ανακαλύφθηκε το 1804 από τον Άγγλο επιστήμονα Σμίθσον Τέναντ (Smithson Tennant) μαζί με ιρίδιο στα υπολείμματα μεταλλευμάτων πλατίνας και του έδωσε αυτό το όνομα λόγω της δυσάρεστης μυρωδιάς ορισμένων συστατικών του (οσμής). Στη φύση δεν υπάρχει καθαρό όσμιο, το οποίο εντοπίζεται μόνο σε φυσικά κράματα με άλλα μέταλλα της πλατίνας και σε πολύ μικρές ποσότητες της τάξης των 0,001 ppm. Για να αποκτηθεί είναι απαραίτητη η απομόνωση του από τα υπόλοιπα μέταλλα.

Από τα μέταλλα της πλατίνας, το όσμιο είναι το πιο γρήγορα προσβαλλόμενο από τον αέρα. Το κονιοποιημένο μέταλλο, ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, αποπνέει τη χαρακτηριστική οσμή του δηλητηριώδους πτητικού τετροξειδίου,  $OsO_4$ . Είναι μαζί με το ρουθίνιο, τα πιο ευγενή από τα μέταλλα της πλατίνας. Μπορεί να διαλυθεί από τηγμένα αλκάλια, ειδικά εάν υπάρχει ένας οξειδωτικός παράγοντας όπως το χλωρικό νάτριο. Το όσμιο αντιδράει στους 200 °C με αέρα ή οξυγόνο για να σχηματίσει  $OsO_4$ . [15]





Εικόνα 6. Όσμιο καθαρότητας 99,99%, Os. [16]

Εκτός από το +1, το όσμιο εμφανίζει επίπεδα οξειδωσης από 0 έως 8 στις ενώσεις του. Οι καλά ερευνημένες και σταθερές ενώσεις περιέχουν το στοιχείο σε καταστάσεις οξειδωσης +2, +3, +4, +6 και +8. Οι καρβονυλικές και οργανομεταλλικές ενώσεις υπάρχουν επίσης στις καταστάσεις χαμηλής οξειδωσης 2, 0 και 1. Το μόνο άλλο στοιχείο με κατάσταση οξειδωσης 8 είναι το ρουθίνιο. Η θερμότητα μπορεί να μειώσει ή να διαλύσει γρήγορα όλες τις ενώσεις του οσμίου, απελευθερώνοντας το στοιχείο ως σκόνη.

Το φυσικό όσμιο αποτελείται από ένα μείγμα επτά σταθερών ισοτόπων: όσμιο-184 (0,02 %), όσμιο-186 (1,59 %), όσμιο-187 (1,96 %), όσμιο-188 (13,24 %), όσμιο-189 (16,15 %), όσμιο-190 (26,26 %) και όσμιο-192 (40,78 %). [15]

Πίνακας 5. Ιδιότητες οσμίου. [15]

Ιδιότητες Στοιχείου	
Ατομικός αριθμός	76
Ατομικό βάρος	190,23
Σημείο τήξης	3.000 °C
Σημείο βρασμού	περίπου 5.000 °C
Ειδικό βάρος	22,59 (20 °C)
Καταστάσεις οξειδωσης	+2, +3, +4, +6, +8
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>

### 2.1.10. Ρουθίνιο (Ru)

Το ρουθίνιο (Ru) αποτελεί και αυτό μέλος της ομάδας των μετάλλων της πλατίνας και ανήκει στην Περίοδο 5 και Ομάδα 8 του περιοδικού πίνακα. Είναι και αυτό με τη σειρά του ασημί-γκρι στο χρώμα, εύθραυστο και μοιάζει κατά πολύ στην πλατίνα με τη διαφορά ότι αυτό είναι πιο σπάνιο στην εύρεση του.

Ο Καρλ Κάρλοβιτς Κλάους, ένας Ρώσος χημικός, το ανακάλυψε το 1844 και κράτησε το όνομα που είχε προτείνει ο συμπατριώτης του Γκότφριντ Βίλχελμ Όσανν (1828) για ένα στοιχείο της ομάδας πλατίνας του οποίου η ανακάλυψη μέχρι στιγμής είχε αποδειχθεί ασαφής.

Με αφθονία φλοιού μόνο 0,001 ppm, το ρουθίνιο είναι εξαιρετικά σπάνιο. Το στοιχειώδες ρουθίνιο εμφανίζεται σε φυσικά κράματα ιριδίου και οσμίου, μαζί με τα άλλα μέταλλα της πλατίνας: έως και 14,1 % στην ιριδοσμίνη και 18,3 % στον σισερσκήτη. [17]



Εικόνα 7. Σκόνη ρουθηνίου, Ru. [17]

Λόγω του υψηλού σημείου τήξης του, το ρουθίνιο χυτεύεται δύσκολα και είναι εξαιρετικά δύσκολο να κυλήσει ή να μετασχηματιστεί σε σύρματα λόγω της ευθραυστότητάς του. Έτσι, η βιομηχανική χρήση του μεταλλικού ρουθηνίου περιορίζεται σε κράματα με πλατίνα και άλλα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας. Σκληραίνει την πλατίνα με τον ίδιο τρόπο όπως το ιρίδιο, και επίσης σκληραίνει το παλλάδιο όταν συνδυάζεται με ρόδιο. Κατά την κατασκευή λεπτών κοσμημάτων και ηλεκτρικών επαφών, τα κράματα πλατίνας και παλλαδίου που έχουν σκληρύνει με ρουθίνιο υπερτερούν των καθαρών μετάλλων όσον αφορά την αντοχή στη φθορά. [17]

Το ρουθίνιο βρίσκεται μεταξύ των προϊόντων σχάσης του ουρανίου και του πλουτωνίου στους πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το ραδιενεργό ρουθίνιο-106 (χρόνος ημιζωής ενός έτους) και η βραχύβια θυγατρική του, ρόδιο-106, συμβάλλουν σε σημαντικό κλάσμα της υπολειπόμενης ακτινοβολίας στα καύσιμα των αντιδραστήρων ένα χρόνο μετά τη χρήση τους. Η ανάκτηση του αχρησιμοποίητου σχάσιμου υλικού καθίσταται δύσκολη λόγω του κινδύνου ακτινοβολίας και της χημικής ομοιότητας μεταξύ ρουθηνίου και πλουτωνίου. [17]

Το φυσικό ρουθίνιο αποτελείται από ένα μείγμα επτά σταθερών ισοτόπων: ρουθίνιο-96 (5,54 %), ρουθίνιο-98 (1,86 %), ρουθίνιο-99 (12,7 %), ρουθίνιο-100 (12,6 %), ρουθίνιο-101 (17,1 %), ρουθίνιο-102 (31,6 %) και ρουθίνιο-104 (18,6 %). Έχει τέσσερις αλλοτροπικές μορφές και υψηλή αντοχή στη χημική επίθεση. Το μέταλλο αυτό δεν αμαυρώνεται στον αέρα σε συνηθισμένες θερμοκρασίες και αντιστέκεται στα ισχυρά οξέα.

Οι καταστάσεις  $-2$  και  $0$  έως  $+8$  είναι γνωστές, αλλά οι  $+2$ ,  $+3$ ,  $+4$ ,  $+6$  και  $+8$  είναι οι πιο σημαντικές. Εκτός από τις καρβονυλικές και οργανομεταλλικές ενώσεις σε καταστάσεις χαμηλής οξειδωσης  $-2$ ,  $0$  και  $+1$ , το ρουθίνιο σχηματίζει ενώσεις σε κάθε κατάσταση οξειδωσης από  $+2$  έως  $+8$ . Το πολύ πτητικό τετροξείδιο του ρουθηνίου,  $\text{RuO}_4$ , που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του ρουθηνίου από άλλα βαρέα μέταλλα, περιέχει το στοιχείο σε κατάσταση οξειδωσης  $+8$ .

Πίνακας 6. Ιδιότητες ρουθηνίου. [17]

Ιδιότητες Στοιχείου	
Ατομικός αριθμός	44
Ατομικό βάρος	101,07
Σημείο τήξης	2.250 °C
Σημείο βρασμού	3.900° C
Ειδικό βάρος	12,30 (20° C)
Σθένος	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	2-8-18-15-1 ή (Kr)4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>

### 2.1.11. Ιρίδιο (Ir)

Το ιρίδιο (Ir), το τελευταίο από τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας ανήκει στην Ομάδα 9 και Περίοδο 6 του περιοδικού πίνακα. Χαρακτηρίζεται από το ασημί-λευκό χρώμα, τη σκληρότητα και ευθραυστότητα του, ενώ σε αντίθεση με άλλα μέταλλα της πλατίνας, μπορεί να υποστεί επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες, από 1.200 έως 1.500 °C. [18]

Λόγω δυσκολιών στην προετοιμασία και την κατασκευή, το καθαρό ιρίδιο έχει λίγες εφαρμογές. Χρησιμοποιείται κυρίως με τη μορφή κραμάτων πλατίνας. Τα κράματα πλατίνας-ιριδίου (5 έως 10 % ιρίδιο) είναι εύκολα επεξεργάσιμα μέταλλα που είναι πολύ πιο σκληρά, άκαμπτα και ανθεκτικά στη χημική προσβολή από τη μαλακή καθαρή πλατίνα. Τέτοια κράματα χρησιμοποιούνται για κοσμήματα, στυλό, χειρουργικές καρφίτσες, στροφείς, ηλεκτρικές επαφές και σημεία σπινθήρα. Όπως προαναφέρθηκε, το διεθνές πρωτότυπο πρότυπο κιλό μάζας είναι κατασκευασμένο από κράμα που περιέχει 90 % πλατίνα και 10 % ιρίδιο. [18]



Εικόνα 8. Ιρίδιο, Ir. [19]

Το καθαρό ιρίδιο πιθανότατα δεν υπάρχει στη φύση, η αφθονία του στον φλοιό της Γης είναι πολύ χαμηλή, περίπου 0,001 ppm. Αν και σπάνιο, υπάρχει σε φυσικά κράματα με άλλα ευγενή μέταλλα: στην ιριδοσμίνη έως και 77 %, στο πλατινιρίδιο έως 77 %, στο αουροσμιρίδιο 52 % και στη φυσική πλατίνα έως και 7,5 %.

Τα μεταλλεύματα που περιέχουν ιρίδιο βρίσκονται στη Νότια Αφρική, την Αλάσκα των ΗΠΑ, καθώς και στη Μιανμάρ (Βιρμανία), τη Βραζιλία, τη Ρωσία και την Αυστραλία. Στα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα η Νότια Αφρική ήταν ο μεγαλύτερος παραγωγός ιριδίου στον κόσμο. [18]

Το στοιχείο ανακαλύφθηκε το 1803 στα μη διαλυτά στο οξύ υπολείμματα μεταλλευμάτων πλατίνας από τον Άγγλο χημικό Σμίθσον Τέναντ (Smithson Tennant), τους Γάλλους χημικούς H.-V. Collet-Descotils, A.-F. Fourcroy και N.-L. Το όνομα ιρίδιο, που προέρχεται από την ελληνική λέξη ίριδα («ουράνιο τόξο»), αναφέρεται στα διάφορα χρώματα των ενώσεων του. Το φυσικό ιρίδιο αποτελείται από ένα μείγμα δύο σταθερών ισotόπων, του ιριδίου-191 (37,3 %) και του ιριδίου-193 (62,7 %). Η χημεία του ιριδίου επικεντρώνεται σε καταστάσεις οξειδωσης +1, +3 και +4, αν και οι ενώσεις όλων των καταστάσεων από 0 έως +6 είναι γνωστές με ίσως την εξαίρεση του +2. Τα σύμπλοκα σε κατάσταση οξειδωσης +1 περιέχουν κυρίως μονοξειδίο του άνθρακα, ολεφίνες και φωσφίνες ως συνδέτες. Τα εξαχλωροϊριδικά ανιόντα,  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ , και εξαβρωμοϊριδικά,  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ , είναι τα μόνα αξιολογικά χημικά είδη που περιέχουν ιρίδιο σε κατάσταση οξειδωσης +4. Το ιρίδιο είναι κάπως πιο δραστικό από το ρουθίνιο και το όσμιο. [18]

Πίνακας 7. Ιδιότητες ιριδίου. [18]

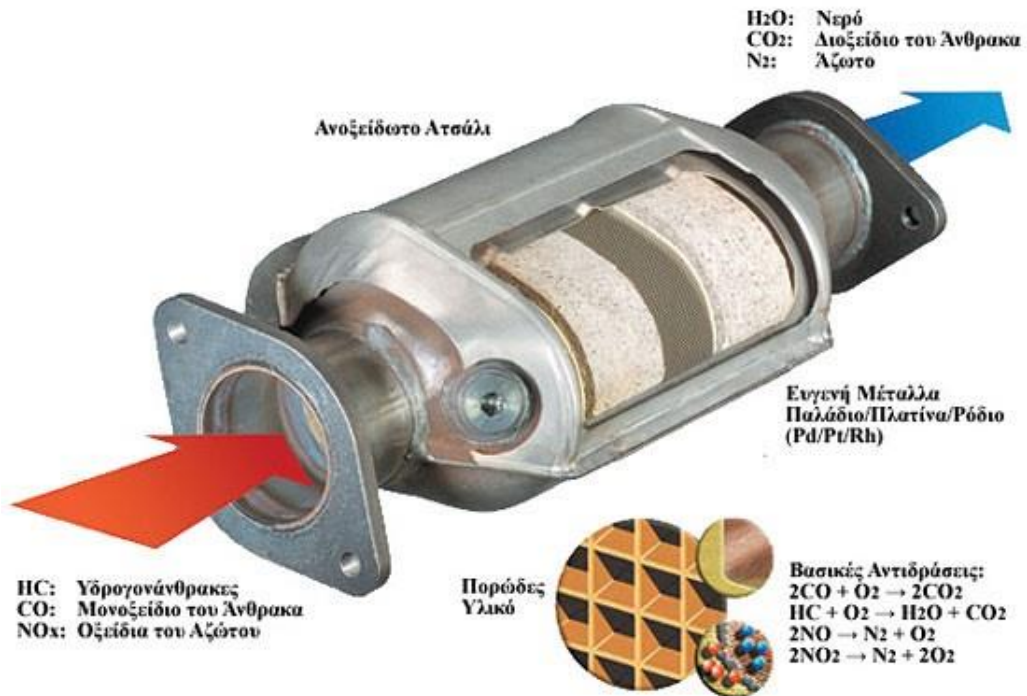
Ιδιότητες Στοιχείου	
Ατομικός αριθμός	77
Ατομικό βάρος	192,2
Σημείο τήξης	2.410° C (4.370° F)
Σημείο βρασμού	4.527° C (8.181° F)
Ειδικό βάρος	22,4 (20° C)
Καταστάσεις οξειδωσης	+1, +3, +4
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^9$

## 2.2. Καταλύτες

Η βιομηχανική επανάσταση και ακολούθως η όλο και αυξανόμενη παραγωγή και χρήση αυτοκινήτων που ξεκίνησε περίπου από το 1940 οδήγησε σε πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα με το βασικότερο εξ αυτών να είναι η δημιουργία φωτοχημικών νεφών στις πόλεις. Η ανάγκη για περιορισμό αυτού του είδους των μολύνσεων οδήγησε το 1975 στη θέσπιση νόμων για προσθήκη καταλυτικών συστημάτων στην εξάτμιση των αυτοκινήτων. Κάπως έτσι καθιερώθηκαν τα καταλυτικά συστήματα και με την πάροδο του χρόνου εξελίχθηκαν ακόμα περισσότερο, με τα δύο σημαντικότερα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται έως και σήμερα να είναι οι Τριοδικόι Καταλύτες (TWC) και οι Καταλύτες Οξειδωσης Diesel (DOC). Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί πως οι πρώτοι νόμοι που θεσπίστηκαν το 1970 περί αέριων εκπομπών, δημιουργήθηκαν λόγω κυρίως αύξησης των οχημάτων, καθώς μέχρι εκείνη την εποχή ότι αέριο παραγόταν από την μηχανή του αυτοκινήτου, απελευθερωνόταν στην ατμόσφαιρα, χωρίς να αποτελεί πρόβλημα για την τότε κοινωνία. [20]

Ο καταλυτικός μετατροπέας χρησιμοποιείται τις τελευταίες τρεις δεκαετίες ως μια αποτελεσματική και οικονομική λύση για τη μείωση/οξείδωση (οξειδοαναγωγή) των ρύπων που εκπέμπονται από τον κινητήρα εσωτερικής καύσης. Αυτή η συσκευή μετεπεξεργασίας αποτελείται από ένα μονόλιθο που περικλείεται σε ένα μέταλλο που έχει σχεδιαστεί για να κατανέμει ομοιόμορφα τη ροή των καυσαερίων. Το ενεργό καταλυτικό υλικό που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των ρυπογόνων εκπομπών κατανέμεται σε μεγάλη επιφάνεια, προκειμένου τα χαρακτηριστικά μεταφοράς μάζας μεταξύ της αέριας φάσης και της ενεργού καταλυτικής επιφάνειας να είναι αρκετά για την εξασφάλιση υψηλής καταλυτικής

μετατροπής. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μέταλλα ως καταλυτικές επιφάνειες είναι η πλατίνα, το ρόδιο και το παλλάδιο. Τα μέταλλα αυτά παρουσίασαν καλή απόδοση οξείδωσης μαζί με καλή θερμική αντοχή, και ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται σε καταλυτικούς μετατροπείς από τότε.

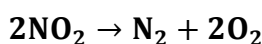
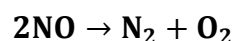


Εικόνα 9. Λειτουργία και δομή ενός καταλύτη. [21]

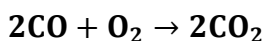
Αξίζει να αναφερθεί πως ο τομέας αυτός έχει γνωρίσει τέτοια πρόοδο όπου περίπου το 42 % της πλατίνας που παράγεται στον δυτικό κόσμο χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Από αυτό, το 90 % εφαρμόζεται σε συστήματα εξάτμισης αυτοκινήτων, όπου πυρίμαχα σφαιρίδια ή δομές κηρήθρας επικαλυμμένες με πλατίνα (καθώς και παλλάδιο και ρόδιο) προάγουν τη μετατροπή των άκαυστων υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο.

Στους καταλύτες αυτοκινήτων, τα Pt, Pd και Rh μετατρέπουν ταυτόχρονα τα τρία επιβλαβή αέρια CO, HC και NO<sub>x</sub> στα αβλαβή για το περιβάλλον CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και N<sub>2</sub> με τα Pt και Pd να οξειδώνουν τα CO και HC σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, αντίστοιχα, ενώ το Rh μετατρέπει τα NO<sub>x</sub> σε N<sub>2</sub> με αντίδραση αναγωγής. Αναλυτικότερα, οι αντιδράσεις μετατροπής αυτών των εκπομπών παρουσιάζονται παρακάτω: [1],[22],[23],[24]

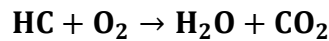
- Αναγωγή των οξειδίων του αζώτου σε στοιχειακό άζωτο και οξυγόνο:



- Οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα:



- Οξείδωση υδρογονανθράκων σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό:

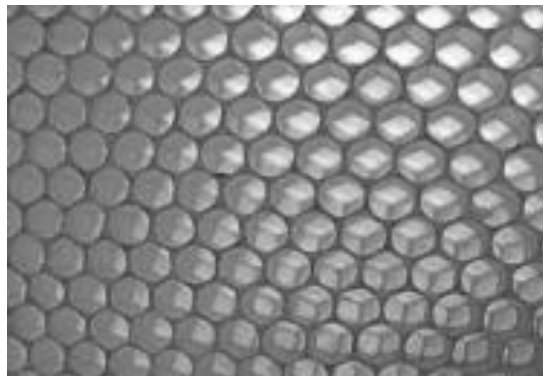


Υπάρχουν δύο τύποι μονόλιθων: 1) κεραμικός και 2) μεταλλικός:

### **Κεραμικός**

Το κεραμικό εσωτερικό στοιχείο ενός καταλυτικού μετατροπέα έχει δομή κηρήθρας κατασκευασμένη από εξωθημένο κορδιερίτη ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ). Σε αυτή τη δομή εφαρμόζεται επίστρωση (washcoat) και καταλυτική επίστρωση. Το κάλυμμα είναι κατασκευασμένο από αλουμίνα και/ή πυρίτιο με οξείδιο μετάλλων σπάνιων γαιών (συντά οξείδιο του δημητρίου και συνεργάζεται με τον καταλύτη για να βοηθήσει στη μετατροπή των εκπομπών) και η επικάλυψη του καταλύτη, η οποία περιέχει PGMs (Pt και Pd για τις οξειδωτικές αντιδράσεις και Rh για τις αντιδράσεις αναγωγής).

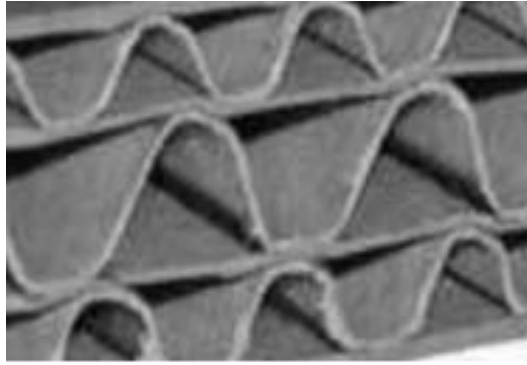
Γύρω από αυτήν την κεραμική κατασκευή υπάρχει ένα διαστελλόμενο στρώμα για να παρέχει μόνωση. Γύρω από αυτό είναι ένα περίβλημα από ανοξείδωτο χάλυβα (το πιο συνηθισμένο είναι ο ανοξείδωτος σίδηρος τύπου 409). Η κατασκευή του καταλυτικού μετατροπέα γίνεται σε τρεις φάσεις: 1) κεραμική δημιουργία, 2) επίστρωση καταλύτη και 3) περίβλημα.



Εικόνα 10. Εσωτερική δομή κεραμικού καταλύτη.

### **Μεταλλικός**

Ο μεταλλικός μονόλιθος είναι κατασκευασμένος από κυματοειδές και επίπεδα μεταλλικά φύλλα, τα οποία στοιβάζονται σε στρώσεις σε ελλειπτικό σχήμα. Το εξωτερικό μεταλλικό περίβλημα συγκρατεί ολόκληρη τη δομή μαζί. Εάν απαιτείται, μπορεί να εφαρμοσθεί ένα φύλλο θερμομόνωσης μεταξύ του μονόλιθου και του εξωτερικού περιβλήματος. Τα PGMs επικαλύπτουν τη δομή του φύλλου και μπορούν να ανακτηθούν μέσω τεμαχισμού ολόκληρης της μονάδας.



Εικόνα 11. Δομή μεταλλικού καταλύτη.

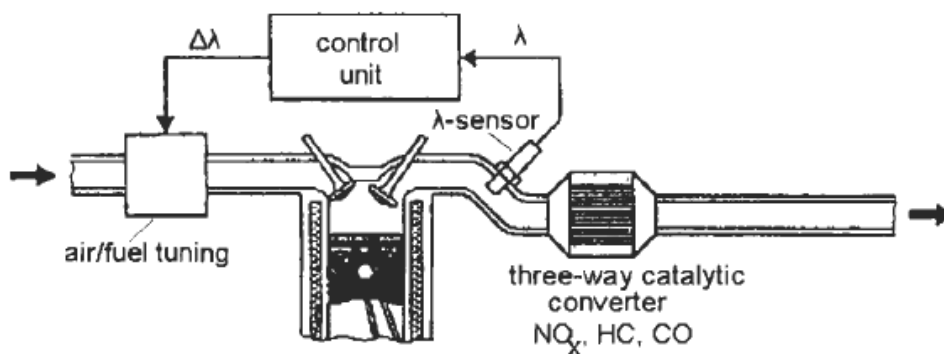
### 2.2.1. Τριοδικοί καταλύτες (TWC)

Οι τριοδικοί καταλύτες έχουν τη δυνατότητα να περιέχουν και τα τρία μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (Pd, Pt, Rh) που χρησιμοποιούνται στα καταλυτικά συστήματα των αυτοκινήτων με αποτέλεσμα να μπορεί να μετατρέψει και τα τρία ρυπογόνα στοιχεία. Ωστόσο, για να φτάσουν σε αυτό το σημείο χρειάστηκε τεράστια τεχνολογική πρόοδος από το 1979 που χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά έως και σήμερα που θεωρούνται κάτι κοινό στον τομέα. [22]

Η βάση λειτουργίας των τριοδικών καταλυτών βασίζεται στην μείωση των μονοξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) με ταχύτερους και μεγαλύτερους ρυθμούς. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι όταν ο κινητήρας λειτουργεί κοντά στη στοιχειομετρική αναλογία αέρα-καυσίμου και χρησιμοποιείται ένας καταλύτης επιλεκτικός για τη μείωση του NO (π.χ. Rh ή Pd), και οι τρεις κύριοι ρύποι μπορούν να μετατραπούν ταυτόχρονα. Είναι προφανές ότι η μείωση των  $\text{NO}_x$  συμβαίνει εύκολα, όταν η εξάτμιση είναι πλούσια σε καύσιμο ( $A/K < 14,6$ ), ενώ οι μετατροπές CO και HC είναι μεγαλύτερες, όταν τα καυσαέρια είναι φτωγά σε καύσιμο ( $A/K > 14,6$ ) και παράλληλα η μετατροπή του  $\text{NO}_x$  μεγιστοποιείται όταν  $A/K = 14,6$ . Αναλυτικότερα, ο λόγος  $A/K$  παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\frac{A}{K} = \frac{\text{Καταναλισκόμενη μάζα αέρα από τη μηχανή}}{\text{Καταναλισκόμενη μάζα καυσίμου από τη μηχανή}}$$

Χρησιμοποιώντας αυτή τη διατύπωση, οι τριοδικοί καταλύτες κατάφεραν να εξελιχθούν ελέγχοντας την αναλογία αέρα-καύσιμο στο στοιχειομετρικό σημείο. Η δυνατότητα διατήρησης της αναλογίας αέρα προς καύσιμο σε αυτό το στενό εύρος ελέγχου διευκόλυνε την ανάπτυξη ενός καταλύτη που επιτρέπει τον ταυτόχρονο καταλυτικό έλεγχο των HC, CO και  $\text{NO}_x$ . Αυτός ο καταλύτης ονομάστηκε καταλύτης τριών κατευθύνσεων ή τριοδικός καταλύτης (TWC). Ως αποτέλεσμα πολλών και διαφορετικών ερευνών, αναπτύχθηκε ένας διμεταλλικός καταλύτης, που περιείχε Pt-Rh, με τον βέλτιστο συνδυασμό επιλεκτικότητας, σταθερότητας και κόστους.



Εικόνα 12. Τριοδικός καταλύτης. [24]

Ωστόσο, η εξέλιξη του τριαδικού καταλύτη δεν σταμάτησε εκεί. Τα όλο και αυξανόμενα περιβαλλοντικά πρότυπα, οδήγησε τόσο στην αύξηση χρήσης τους, όσο και στην βελτίωση των ορίων τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ότι από το 1997 και μετά ο χρόνος ζωής των καταλυτών αυξήθηκε από τα 50.000 μίλια στα 100.000. Αυτά τα όρια αναμένεται να αυξηθούν περαιτέρω, καθιστώντας επιτακτική την ανάγκη εξέλιξης των καταλυτών.

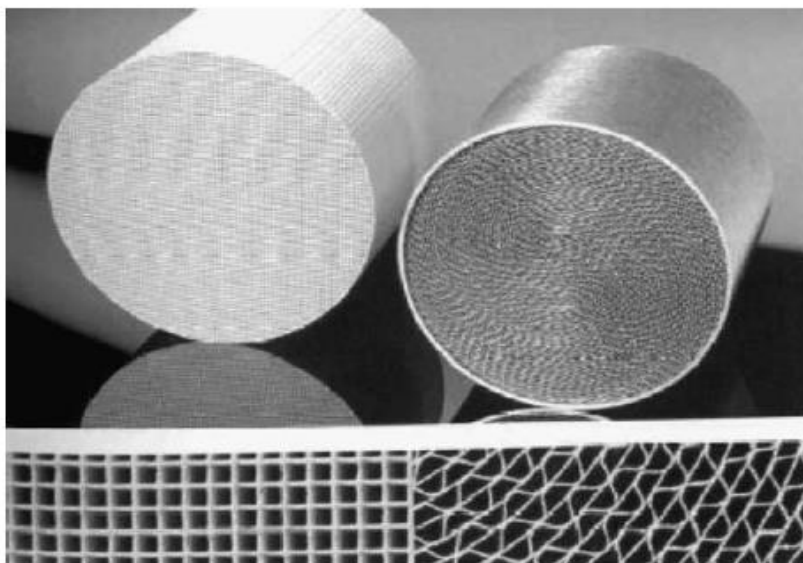
Ο σύγχρονος TWC αποτελείται από (i) ένα ή περισσότερα πορώδη, υψηλής επιφάνειας, θερμικά-σταθερά υλικά (συνήθως αλουμίνα σταθεροποιημένης με La σε ένα στρώμα και σταθεροποιημένο  $ZrO_2$  σε άλλο), (ii) πλατίνα, οξειδίο του παλλαδίου, και/ή νανοκρύσταλλοι μετάλλου/οξειδίου του μετάλλου, (iii) έναν ή περισσότερους προαγωγούς συμπεριλαμβανομένων των υλικών αποθήκευσης οξυγόνου, και (iv) ένα συνδετικό υλικό όπως η ένυδρη αλουμίνα.

Ο καταλύτης είναι σχηματισμένος από πολλά υλικά, ωστόσο το κύριο υπόστρωμα του μπορεί να είναι είτε κεραμικό, είτε μεταλλικό. Τα κεραμικά υποστρώματα κατασκευασμένα από κορδιερίτη ( $2MgO \cdot 5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$ ) ή μουλλίτη ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), είναι ικανά να αντέχουν τα κεραμικά υψηλού καυστήρα όπως καρβίδιο του πυριτίου, νιτρίδιο του πυριτίου και τιτανικό αλουμίνιο και είναι σταθερά έως και τους  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ - $1800\text{ }^\circ\text{C}$ . Το κύριο μειονέκτημα των κεραμικών μονόλιθων σε εφαρμογές αεριοστρόβιλων είναι η σχετικά χαμηλή αντοχή τους σε θερμικό σοκ. Τα περισσότερα κεραμικά θα σπάσουν κατά τη διάρκεια της πολύ γρήγορης πτώσης θερμοκρασίας.

Μονόλιθοι από μεταλλικά φύλλα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα σε καταλύτες καύσης. Το μέταλλο είναι γενικά ένας χάλυβας με βάση το σίδηρο ή το νικέλιο που περιέχει μικρές ποσότητες αλουμινίου. Το στρώμα αλουμινίου προσδίδει στο κράμα υψηλή αντοχή στην οξείδωση, ενώ παρέχει επίσης καλή πρόσφυση για το κάλυμμα αλουμίνιας. Οι μεταλλικοί μονόλιθοι έχουν μια σειρά από πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα κεραμικά. Είναι πιο στιβαροί από τους κεραμικούς μονόλιθους και έχουν εξαιρετική αντοχή στο θερμικό σοκ, με την προϋπόθεση ότι το μέταλλο δεν οξειδώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το φύλλο αλουμινίου που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των τοιχωμάτων του μεταλλικού μονόλιθου είναι πολύ πιο λεπτό από τα τοιχώματα ενός κεραμικού μονόλιθου (συνήθως 0,05 mm στο μέταλλο έναντι 0,25 mm στο κεραμικό). Τα λεπτότερα τοιχώματα δίνουν μια



μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, η οποία παράγει μικρότερη πτώση πίεσης για μια δεδομένη περιορισμένη απόδοση μεταφοράς μάζας. [24]



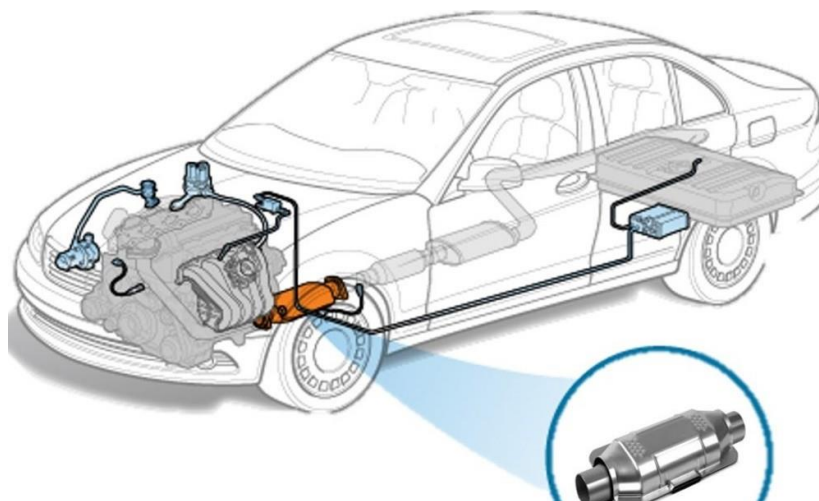
Εικόνα 13. Κεραμικός και μεταλλικός μονόλιθος καταλύτη. [24]

### 2.2.2. Καταλύτες οξείδωσης diesel (DOC)

Οι καταλύτες οξείδωσης diesel ή αλλιώς DOC χρησιμοποιούνται από τα πετρελαιοκίνητα οχήματα και έχουν παρόμοια λειτουργία με τους TWC. Λόγω της υψηλής αναλογίας A/K που έχουν οι κινητήρες πετρελαίου, οι TWC δεν μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται οι DOC. Οι DOCs χρησιμοποιούνται από το 1967, όπου χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά για περνοφόρα ανυψωτικά εσωτερικού χώρου και οχήματα υπόγειας εξόρυξης όπου η ποιότητα του αέρα για τους εργαζόμενους ήταν μείζον ζήτημα. Όπως υποδηλώνει το όνομα, αντιδράσεις οξείδωσης CO, υδρογονάνθρακων και NO συμβαίνουν με το DOC, αν και οι συνολικές εκπομπές NO<sub>x</sub> δεν αλλοιώνονται σημαντικά. Οι DOC παρέχουν υψηλή οξειδωτική δράση για το CO και τους υδρογονάνθρακες. Επιπλέον, αυτοί οι καταλύτες δείχνουν πολύ καλή απόδοση οξείδωσης του SO<sub>2</sub> κάτι που ωστόσο είναι ανεπιθύμητο και γίνονται προσπάθειες αποτροπής του.

Η πρώτη προσθήκη στους καταλύτες οξείδωσης στα αυτοκίνητα ήταν τα πέλλετ (pellets) σε ένα κάνιστρο ή μια διάταξη συσκευασμένης κλίνης, καθώς αυτός ο τύπος συστήματος ήταν άμεσα διαθέσιμος και ήδη χρησιμοποιούταν σε βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, η συνεχής κίνηση προκαλεί υψηλή τριβή του καταλύτη και επομένως μηχανική υποβάθμιση, προκαλώντας δραματική μείωση της καταλυτικής απόδοσης με το χρόνο. Τα τρέχοντα DOC βασίζονται κυρίως σε μονόλιθους «κυψελών» κορδιερίτη (κεραμικά), αν και μερικές φορές χρησιμοποιούνται και μεταλλικοί μονόλιθοι. [20]

Παρακάτω απεικονίζεται η θέση ενός καταλύτη σε ένα αυτοκίνητο:



Εικόνα 14. Η θέση του καταλύτη στο αυτοκίνητο. [25]

### 2.3. Μέθοδοι ανάκτησης PGMs

Τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας χρησιμοποιούνται εκτενώς σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας λόγω των ιδιαίτερων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Ωστόσο, αυτή η τόσο εκτενής χρήση τους σε τόσους πολλούς τομείς, η οποία οδηγεί στην όλο και αυξανόμενη ζήτηση τους, καθώς και η περιορισμένη διαθεσιμότητα τους, καθιστούν απαραίτητη την ανακύκλωση τους που όχι μόνο μπορεί να καλύψει τις μεγάλες απαιτήσεις για PGMs, αλλά και να λύσει το πρόβλημα της επεξεργασίας των απορριμμάτων.

Λόγω της δυσκολίας εφοδιασμού τους και της οικονομικής τους αξίας, τα PGMs ανακηρύχτηκαν ως κρίσιμες πρώτες ύλες το 2017. Τα PGMs κατά τη διάρκεια λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα, απορροφούν βαρέα μέταλλα (Pb, Cr), οργανική ύλη και άλλες επικίνδυνες ουσίες που μπορούν να μολύνουν τόσο το περιβάλλον όσο και την ανθρώπινη υγεία. Γενικά, η ανάκτηση PGMs από απόβλητα καταλυτών αυτοκινήτων όχι μόνο μπορεί να μετριάσει την αντίφαση προσφοράς έναντι ζήτησης των PGMs και να αποφέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη, αλλά μπορεί επίσης να μειώσει τη ρύπανση του περιβάλλοντος και να επιτύχει βιώσιμη ανάπτυξη. Λαμβάνοντας υπόψη τις προαναφερθείσες ιδιότητες των πόρων, τα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη ανακύκλωσης των αποβλήτων, πολλές χώρες έχουν θεσπίσει μια σειρά νόμων και κανονισμών για τη διαχείριση των αποβλήτων. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα είναι αυτό της Κίνας, της οποίας η βιομηχανία ανάκτησης αυτών των μετάλλων φτάνει τα 10 δις γιουάν (yuan) (περίπου 1,4 δις ευρώ). [23],[27]

Η ανάκτηση των PGMs από χρησιμοποιημένους καταλύτες αποτελεί πρόκληση λόγω των διαφορετικών ειδών καταλυτών, καθώς και των μετάλλων που περιέχουν. Οι χρησιμοποιημένοι καταλύτες περιέχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: υψηλή περιεκτικότητα σε PGMs, περίπου αρκετά κιλά ανά τόνο, ενώ οι κύριες ακαθαρσίες είναι το  $Al_2O_3$ , ο κορδιερίτης και ο ενεργός άνθρακας. Επομένως, ο χρησιμοποιημένος καταλύτης πρέπει να προετοιμαστεί κατάλληλα προκειμένου να ληφθεί ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα για να ανάλυση της σύνθεσης του. Η επιλογή αποτελεσματικών και οικονομικών τεχνικών ανακύκλωσης, δεν εξαρτάται μόνο από το υλικό του καταλύτη, αλλά και το περιεχόμενο φόρτισης PGM, καθώς και άλλων βασικών μετάλλων. Η διαδικασία ανακύκλωσης PGM από

τον καταλύτη μπορεί να χωριστεί σε πέντε βασικά στάδια: άλεση, ομογενοποίηση/δειγματοληψία, διάλυση και απομόνωση μετάλλου ή απομάκρυνση ακαθαρσιών. Οι κυριότερες μέθοδοι βασίζονται στην υδρομεταλλουργία και την πυρομεταλλουργία, ενώ έχουν αναπτυχθεί και μέθοδοι βιομεταλλουργίας. Από βιομηχανική άποψη, η πυρομεταλλουργία είναι η κυρίαρχη τεχνική ανάκτησης σε βιομηχανικό επίπεδο, δεύτερη επιλέγεται η υδρομεταλλουργία, ενώ η βιομεταλλουργία (βιοαπόπλυση, βιοαπορρόφηση) εφαρμόζεται σε εργαστηριακή κλίμακα. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως πλέον οι μέθοδοι ανάκτησης στοχεύουν τόσο στο να έχουν αυξημένη απόδοση, καθώς και να είναι πιο οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον, ακολουθώντας τις αρχές της πράσινης χημείας και μηχανικής. [23],[26],[27]

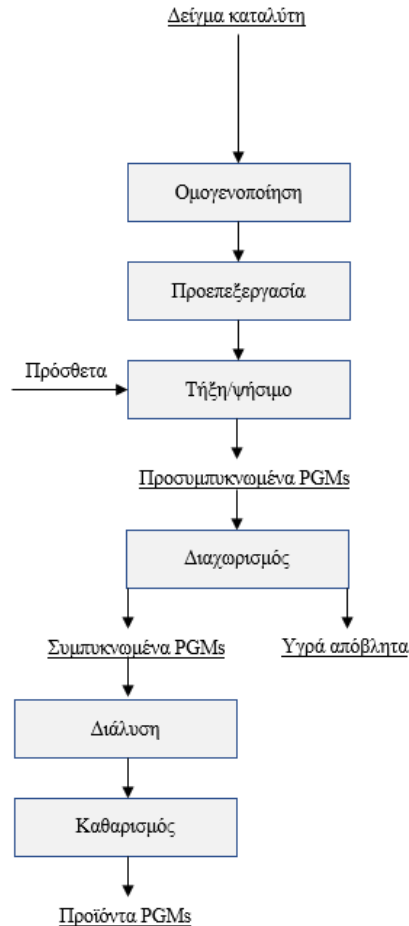
Πίνακας 8. Οι αρχές της πράσινης χημείας και μηχανικής.

ΟΙ 12 ΑΡΧΕΣ	
ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
Πρόληψη.	Εγγενώς και όχι περιστασιακά.
Οικονομία ατόμων.	Πρόληψη/μείωση αντί επεξεργασία
Λιγότερο επικίνδυνες συνθετικές μεθοδολογίες.	Σωστός σχεδιασμός διεργασιών διαχωρισμού.
Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων.	Μεγιστοποίηση αποδοτικότητας.
Ασφαλέστεροι διαλύτες και αντιδραστήρια.	Σχεδιασμός με κριτήριο τη σχέση παραγωγής τροφοδοσίας.
Ενεργειακά αποδοτικός σχεδιασμός χημικών διεργασιών.	Αξιοποίηση της ενσωματωμένης εντροπίας – πολυπλοκότητας.
Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών.	Σχεδιασμός προϊόντων με στοχευμένο ωφέλιμο χρόνο ζωής.
Ελαχιστοποίηση χημικών τροποποιήσεων.	Ικανοποίηση πραγματικών αναγκών και αποφυγή περίσσειας.
Κατάλυση.	Ελαχιστοποίηση ποικιλομορφίας.
Σχεδιασμός για αποικοδόμηση.	Ολοκλήρωση ροών υλικών και ενέργειας.
Ανάλυση ρύπων σε πραγματικό χρόνο.	Σχεδιασμός για χρησιμότητα και μετά την ολοκλήρωση του χρόνου ζωής.
Ασφαλέστερες χημικές διεργασίες για την πρόληψη ατυχημάτων.	Χρησιμοποίηση ανανεώσιμων υλικών και πηγών ενέργειας.

Οι υπάρχουσες βιομηχανικές διεργασίες για την ανακύκλωση PGM βασίζονται σε μεθόδους πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας. Παρά τα πολυάριθμα πλεονεκτήματα που έχει η υδρομεταλλουργία έναντι της πυρομεταλλουργίας, η υιοθέτησή της στην ανακύκλωση PGM είναι αρκετά αργή.

### 2.3.1. Πυρομεταλλουργία

Η πυρομεταλλουργία αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο ανάκτησης PGMs έως και σήμερα. Τα PGMs συγκεντρώνονται με φυσική ή χημική μετατροπή σε υψηλές θερμοκρασίες, με τις διαδικασίες είτε της τήξης μετάλλων, είτε της εξάτμισης με χλωρίωση. Ωστόσο, για να επιτευχθούν τα παραπάνω είναι απαραίτητος ειδικός εξοπλισμός, πολύ υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλες ποσότητες ενέργειας, καθιστώντας τη μέθοδο αυτή αρκετά ακριβή οικονομικά, ενώ παράγονται και σημαντικές ποσότητες αποβλήτων. [23],[26],[27]



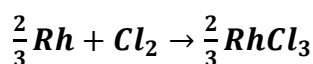
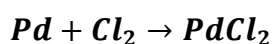
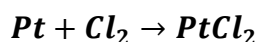
Διάγραμμα 7. Διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργίας. [26]

Από τις προαναφερθείσες πυρομεταλλουργικές μεθόδους, η πιο διαδεδομένη είναι αυτή της τήξης των μετάλλων. Σε αυτή τη διαδικασία, ο καταλύτης αναμιγνύεται με fluxes (υλικά ή ουσίες που προστίθενται προκειμένου να συνδεθούν με τις περιεχόμενες ακαθαρσίες), συλλέκτη (collector), υλικά ή ουσίες που συνδέονται με τα PGMs και με ένα αναγωγικό μέσο, τα οποία τήκονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η σκωρία (slag) είναι το κύριο απόβλητο που λαμβάνεται από το συνδυασμό του gangue (εμπορικά άχρηστο προϊόν που περιβάλλει ένα ορυκτό) με τα fluxes), συλλέκτη (collector) και με ένα αναγωγικό μέσο και λιώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες (1600 °C). Έτσι, λαμβάνεται κράμα συλλέκτης-PGM, το οποίο απαιτεί περαιτέρω καθαρισμό για τη λήψη καθαρού μετάλλου, ενώ οι κύριες ακαθαρσίες απομακρύνονται με τα fluxes δημιουργώντας τη σκωρία. Το πιο σημαντικό μέρος αυτής της διαδικασίας είναι η επιλογή του συλλέκτη, η οποία γίνεται με βάση το σημείο τήξης, τις χημικές ιδιότητες και τη διαλυτότητα που παρουσιάζει με τα PGMs. Οι πιο διαδεδομένοι συλλέκτες είναι ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο σίδηρος και το matte (θειούχο λιωμένο μέταλλο). Στο βιομηχανικό τομέα, η χρήση χαλκού ως συλλέκτη έχει το προβάδισμα λόγω της χαμηλής ή λιγότερης ρύπανσης, της υψηλής απόδοσης, της χαμηλής θερμοκρασίας τήξης, της δυνατότητας ανακύκλωσης του χαλκού και της εύκολης εκβιομηχάνισης του. [23],[26],[27]

Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διαδικασία τήξης των μετάλλων, τα fluxes, ο συλλέκτης (συνήθως σκόνη σιδήρου) και το αναγωγικό μέσο (συνήθως σκόνη άνθρακα) αναμιγνύονται

με το δείγμα του καταλύτη. Τα κύρια fluxes που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> και CaF<sub>2</sub>. Ο άνθρακας χρησιμοποιείται αποκλειστικά ως αναγωγικό μέσο, ώστε να εμποδισθεί η οξείδωση του σιδήρου (collector). Τα αντιδραστήρια αναμιγνύονται και προθερμαίνονται σε φούρνο στους 400-500 °C για περίπου 20 min, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξάνεται μεταξύ 1300-1600 °C, μέχρι το αναμεμιγμένο δείγμα να τηχθεί. Τέλος, η σκωρία και το κράμα τηγμένου σιδήρου διαχωρίζονται μέσω χύτευσης. [28]

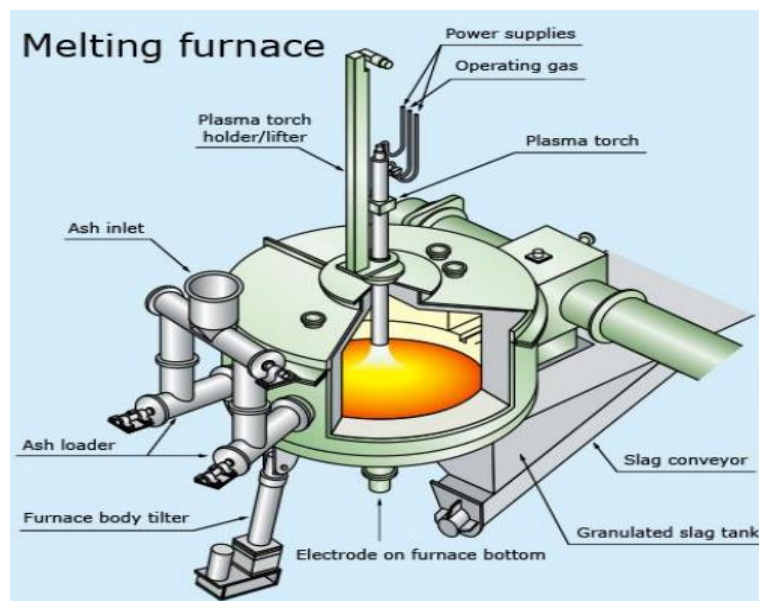
Στη μέθοδο της χλωρίωσης, ο καταλύτης αναμιγνύεται με Cl<sub>2</sub>, θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, στις οποίες τα PGMs σχηματίζουν χλωριούχα άλατα σε αέρια φάση και εξατμίζονται. Στη συνέχεια διαχωρίζονται μέσω συμπύκνωσης τους σε χαμηλές θερμοκρασίες (250-700 °C) και λαμβάνονται τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας. Παρόλο που τα ποσοστά ανάκτησης είναι υψηλά (περίπου 85-95%), η διαδικασία είναι εξαιρετικά διαβρωτική και παράγει τοξικά αέρια (Cl<sub>2</sub> και COCl<sub>2</sub>) περιορίζοντας έτσι τη βιομηχανική τους χρήση. Οι αντιδράσεις που παίρνουν μέρος κατά τη διάρκεια διαχωρισμού των μετάλλων είναι οι εξής: [23],[26],[27]



Πέρα από τις παραπάνω δύο κύριες πυρομεταλλουργικές μεθόδους, έχουν αναπτυχθεί και άλλες, οι οποίες εμφανίζουν τόσο μειονεκτήματα όσο και πλεονεκτήματα (Πίνακας 9)

Πίνακας 9. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πυρομεταλλουργικών μεθόδων. [29]

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	
<b>Πυρομεταλλουργία</b>	Αποτέφρωση.	Απλή διαδικασία, χωρίς χημικά πρόσθετα, υψηλά ποσοστά ανάκτησης.	Ανάγκη ελέγχου του ποσοστού αποτέφρωσης.
	Τήξη πλάσματος.	Σύντομη ροή διαδικασίας, δεν παράγει υγρά και αέρια παραπροϊόντα, υψηλός εμπλουτισμός πλατίνας.	Δεν ενδείκνυται για δείγματα που περιέχουν SiO <sub>2</sub> , μικρή διάρκεια ζωής πιστολιών πλάσματος σε υψηλές θερμοκρασίες.
	Απομόνωση μετάλλων.	Υψηλή προσαρμοστικότητα των πρώτων υλών, χαμηλό λειτουργικό κόστος, υψηλή απόδοση, μεγάλη κλίμακα.	Η ανάκτηση του Rh είναι χαμηλή (περίπου 65-70 %).
	Εξαέρωση.	Απλή διαδικασία, χαμηλή κατανάλωση αντιδραστηρίων και ενέργειας.	Διαβρωτική, υψηλές απαιτήσεις εξοπλισμού, εκπομπές τοξικών αερίων.



Εικόνα 15. Φούρνος plasma. [39]

### 2.3.2. Υδρομεταλλουργία

Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι χρονολογούνται από τον 7ο αιώνα μ.Χ., ωστόσο ο όρος της υδρομεταλλουργικής γεννήθηκε το 1887, όταν ανακαλύφθηκαν η διαδικασία επεξεργασίας χρυσού μέσω κυανίωσης και η διαδικασία Bayer για την παραγωγή αλουμίνας. Έκτοτε, ο τομέας της υδρομεταλλουργίας γνώρισε τεράστια πρόοδο και αποτέλεσε μαζί με αυτόν της πυρομεταλλουργίας τους βασικούς πυλώνες ανάκτησης μετάλλων. Από το 1975 και έπειτα, όπου θεσπίστηκε νόμος, για την μείωση των εκπομπών των απαερίων, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των PGMs στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων, η υδρομεταλλουργία αναπτύχθηκε με ραγδαίο ρυθμό. Η ανάκτηση των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας κατέχει καταλυτικό ρόλο στην ανάπτυξη της μεθόδου, ενώ πλέον λόγω του μεγάλου κόστους και των αποβλήτων της πυρομεταλλουργίας, την καθιστά μία πολύ ελπιδοφόρα μέθοδο προς εξέλιξη (Πίνακας 10). [30]

Πίνακας 10. Εξέλιξη της υδρομεταλλουργίας. [30]

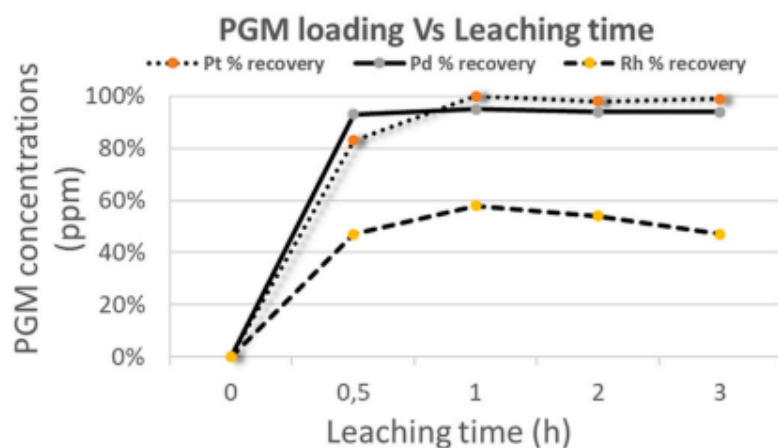
Χρονική Περίοδος	Ανακάλυψη
1887	Κυανίωση χρυσού, Διαδικασία Bayer.
1916	Ανάκτηση χαλκού μέσω εκχύλισης με υδροξείδιο αμμωνίου.
1927	Διεργασία Henglein
1940	Ανάπτυξη τεχνολογίας ουρανίου που συνέβαλε στη δημιουργία της ατομικής βόμβας.
1980	Περαιτέρω ανάπτυξη της ανάκτησης χρυσού.

Τα κύρια προβλήματα των υδρομεταλλουργικών μεθόδων είναι η χρήση ήπιων θερμοκρασιών που μειώνοντας το κόστος της ενέργειας, ο έλεγχος των απορριμμάτων της διαδικασίας, η δυνατότητα ανάκτησης παραπάνω του ενός μετάλλου ή η επιλεκτική ανάκτηση ενός μετάλλου, καθώς και η υψηλή ανάκτηση καθαρών μετάλλων, δηλαδή το πλεονέκτημα ότι είναι ενεργειακά αποδοτική και εξαιρετικά αποτελεσματική. Επιπλέον, ο χειρισμός των

παραγόμενων υγρών αποβλήτων είναι ευκολότερος σε σύγκριση με τα πτητικά προϊόντα καύσης των εγκαταστάσεων της πυρομεταλλουργίας. Τυπικά, μια υδρομεταλλουργική διαδικασία περιλαμβάνει τα στάδια της εκχύλισης, απογύμνωσης ή καθαρισμού (απομάκρυνση προσμίξεων) και ανάκτηση του μετάλλου σε μεταλλική μορφή ή ως άλας. Ως εκ τούτου, ο στόχος τα τελευταία χρόνια είναι να γίνει η διαδικασία πιο φιλική προς το περιβάλλον και ασφαλέστερη. [27],[31],[32],[33]

Στο στάδιο της εκχύλισης τα μέταλλα της πλατίνας διαλυτοποιούνται σε ένα υδατικό μέσο, ενώ στο στάδιο του διαχωρισμού τα εκχυλισμένα μεταλλικά σύμπλοκα εξάγονται από το διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, η εκχύλιση είναι η διαδικασία κατά την οποία το δείγμα, στη συγκεκριμένη περίπτωση τα PGMs, αντιδρούν με κατάλληλα οξέα και οξειδωτικά μέσα, ώστε να διαλυτοποιηθούν. Όπως προαναφέρθηκε, σημαντική ιδιότητα που ξεχωρίζει τα μέταλλα της πλατίνας από τα υπόλοιπα μέταλλα είναι η ανθεκτικότητά τους σε χημικά αντιδραστήρια. Κάτι τέτοιο καθιστά την εύρεση οξέων που θα τα διαλυτοποιήσουν εξαιρετικά δύσκολη και χρονοβόρα. [27],[31]

Για την εκχύλιση υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί χημικών αντιδραστηρίων που έχουν μελετηθεί, με το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο σύστημα εκχύλισης να συνδυάζει διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης υδροχλωρικού οξέος, έναν οξειδωτικό παράγοντα όπως είναι το νιτρικό οξύ ή το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τη χρήση χλωριούχου νατρίου. Τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα PGMs-χλωρίου είναι σταθερά σε όξινο περιβάλλον. Επειδή τα PGM διαλύονται εν μέρη σε διάλυμα HCl υψηλής συγκέντρωσης, απαιτείται η προσθήκη οξειδωτικών παραγόντων για τη βελτίωση της συμπεριφοράς εκχύλισης των PGM σε HCl. Μερικά επιπλέον συστήματα εκχύλισης είναι το βασιλικό νερό (HCl/HNO<sub>3</sub>), το κυάνιο (CN), ανόργανα οξέα (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>), χλωριούχες ενώσεις (NH<sub>4</sub>Cl, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>), υδροξείδια (NaOH, NH<sub>4</sub>OH) και ανθρακικές ενώσεις (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Οι βασικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας είναι η αναλογία στερεού-υγρού, το μέγεθος των κόκκων του δείγματος, το pH του διηθήματος, η θερμοκρασία, η ανάδευση και ο χρόνος. [32]



Εικόνα 16. Κινητικές εκχύλισης των μετάλλων της πλατίνας. [27]

Σύμφωνα με τη κινητική μελέτη που πραγματοποιήθηκε [33], το παλλάδιο εκχυλίζεται πρώτο, ύστερα η πλατίνα και τελευταίο το ρόδιο. Η πλατίνα μπορεί να ανακτηθεί έως και

100%, το παλλάδιο έως 92% και το ρόδιο έως 60%. Αυτό είναι και το κύριο μειονέκτημα της υδρομεταλλουργίας σε σχέση με την πυρομεταλλουργία, ότι δηλαδή ο διαχωρισμός του ροδίου κυμαίνεται σε μικρότερα ποσοστά.

Παρατηρείται σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα, πως η υδρομεταλλουργία μπορεί να προσφέρει εξαιρετικά υψηλά ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων της πλατίνας, ανάλογα και με τις συνθήκες της διεργασίας. Για αυτό το λόγο εξάλλου καθίσταται απαραίτητη και η συνεχής διερεύνηση αυτής της μεθόδου, καθώς δύναται να αναπτυχθεί ακόμα παραπάνω. Παρατηρείται πως η υδρομεταλλουργία μπορεί να προσφέρει εξαιρετικά υψηλά ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων ανάλογα με τις συνθήκες τις διεργασίας

Πίνακας 11. Εκχυλιστικά συστήματα υδρομεταλλουργίας. [32]

Σύστημα	Πειραματικές συνθήκες	S/L	Ανάκτηση	Πηγή
HCl+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3 h, 20 °C, 4,79 M HCl, 1,67 M C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , 0,98 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 %	Pt>89%, Pd=100 %	[40]
HCl+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 h, 55 °C, 3% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 8 M HCl	8 %	Pt=90%, Pd=94%	[41]
HCl+NaCl+Fe <sup>3+</sup>	1,5 h, 80 °C, 2 M HCl, 4 M NaCl, 0,67 M Fe <sup>3+</sup>	20%	Pd=99,5%	[42]
HCl+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 h, 60 °C, 11,6 M HCl, 1% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50%	Pt=90-98%, Pd=99%, Rh=70-96%	[43]
Οξαλικό οξύ (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	24 h, 60 °C, 0,15 M C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5%	Pt=98,7%, Pd=99,9%	[44]
HCl+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NaCl	3 h, 70 °C, 3 M HCl, 1% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 4,5 M NaCl	70%	Pt=100%, Pd=92%, Rh=61%	[33]

Επομένως, ο κύριος στόχος της μελέτης των υδρομεταλλουργικών συστημάτων είναι η μείωση των παραγόμενων αποβλήτων, η αύξηση των ποσοστών ανάκτησης και η μείωση χρόνου και κόστους της διεργασίας.

Μέθοδοι μετεπεξεργασίας είναι όλες οι τεχνολογίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μετά την εκχύλιση για την περαιτέρω βελτίωση των ανακτήσεων των μετάλλων ή την μείωση της ρύπανσης, του κόστους κ.λπ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή εμπορεύσιμων υποπροϊόντων και τη βέλτιστη διαχείριση αποβλήτων, βελτιώνοντας έτσι την οικονομία της διαδικασίας. Οι αυτοκαταλυτικοί μετατροπείς περιέχουν και άλλα μέταλλα, όπως δημήτριο, ζirkόνιο και αλουμίνιο που βοηθούν στην αποτελεσματική καταλυτική δραστηριότητα των PGMs. Κατά την εκχύλιση, μέρος των μετάλλων αυτών μπορεί να εκχυλιστεί εμφανίζοντας πιθανές οδούς ανάκτησης συν-μετάλλων μαζί με τα προϊόντα ενδιαφέροντος, τα PGMs. Η χρήση μεθόδων μετα-επεξεργασίας για την ανάκτηση τέτοιων μετάλλων αξίας, αν και έχει τη δυνατότητα να βελτιώσει σημαντικά την οικονομία της διαδικασίας, δεν έχει διερευνηθεί διεξοδικά.



Πίνακας 12. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υδρομεταλλουργίας. [29]

Μέθοδος		Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υδρομεταλλουργία	Εκχύλιση	Καλή απόδοση διαχωρισμού, απλή λειτουργία, ασφαλής, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.	Απαιτεί μεγάλες ποσότητες χημικών αντιδραστηρίων, τα αντιδραστήρια είναι τοξικά.
	Συγκαταβύθιση	Απλός εξοπλισμός, χαμηλό κόστος, μεγάλη ικανότητα επεξεργασίας.	Άβολο στη λειτουργία, αργή αντίδραση, εύκολο να παραχθεί δευτερογενής ρύπανση.
	Προσρόφηση	Υψηλή απόδοση διαχωρισμού, χαμηλό κόστος, απλός εξοπλισμός και λειτουργία.	Το ρόδιο δύσκολα διαχωρίζεται στη ρητίνη, υψηλό κόστος αποτέφρωσης της ρητίνης, σοβαρή δευτερογενής μόλυνση.

## 2.4. Ανάλυση κύκλου ζωής (LCA)

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ, το LCA είναι ένα εργαλείο για την αξιολόγηση των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων ενός προϊόντος, υλικού, διαδικασίας ή δραστηριότητας. Κυρίως, το LCA είναι μια ολοκληρωμένη μέθοδος για την αξιολόγηση όλων των άμεσων και έμμεσων περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε όλο τον κύκλο ζωής ενός συστήματος προϊόντος, από την απόκτηση υλικών, την κατασκευή, τη χρήση και την τελική διάθεση (απόρριψη ή επαναχρησιμοποίηση). [34]

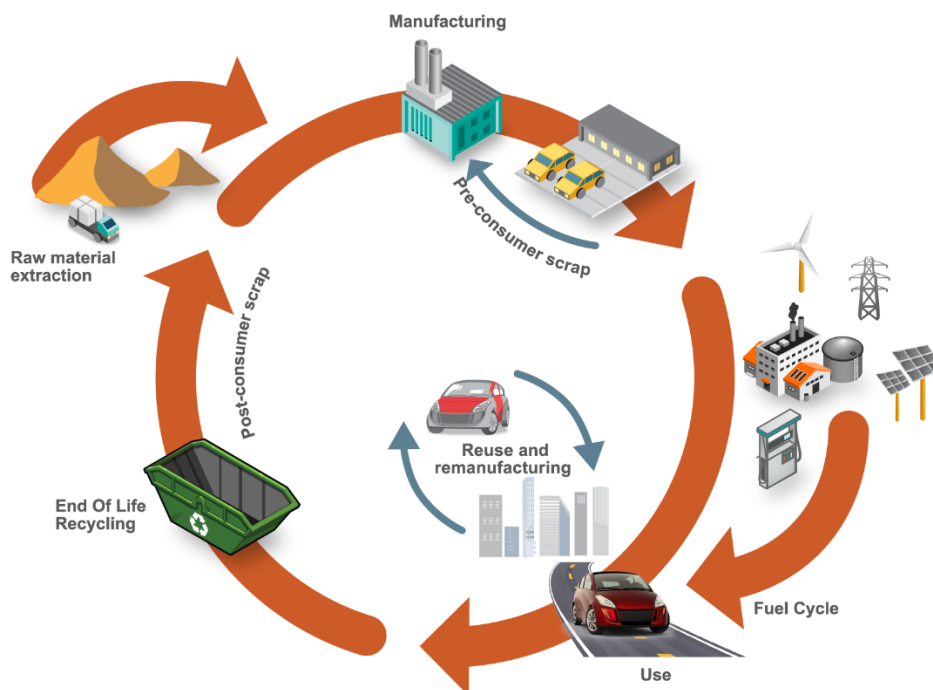
Η αξιολόγηση του κύκλου ζωής είναι μια τεχνική ανάλυσης «cradle-to-grave» ή «cradle-to-cradle» για την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με όλα τα στάδια της ζωής ενός προϊόντος, η οποία ξεκινάει από την εξόρυξη πρώτης ύλης μέσω της επεξεργασίας, της κατασκευής, της διανομής και της χρήσης υλικών, έως και το πέρας της ζωής τους και συνάμα τη διαχείριση τους ως απόβλητα. Πιο συγκεκριμένα, ο όρος «cradle-to-grave» αναφέρεται στην ανάλυση του κύκλου ζωής ενός προϊόντος από ένα στάδιο επεξεργασίας του, έως το τέλος της ζωής και χρησιμότητας του, ενώ ο όρος «cradle-to-cradle» αναλύει από ένα στάδιο επεξεργασίας μέχρι ένα άλλο στάδιο, το οποίο διαλέγει ο εκάστοτε ερευνητής. Με αυτό το τρόπο, αναλύονται τόσο ολόκληρη η πορεία του προϊόντος, όσο και ένα συγκεκριμένο στάδιο επεξεργασίας ή λειτουργίας του.



Εικόνα 17. Ανάλυση κύκλου ζωής. [34]

Η εφαρμογή της AKZ συμβάλλει στην προώθηση του βιώσιμου σχεδιασμού και επανασχεδιασμού προϊόντων και διαδικασιών, οδηγώντας σε μειωμένες συνολικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και στη μειωμένη χρήση και απελευθέρωση μη ανανεώσιμων ή τοξικών υλικών. Οι μελέτες AKZ εντοπίζουν βασικά υλικά και διαδικασίες εντός του κύκλου ζωής των προϊόντων που είναι πιθανό να έχουν τις μεγαλύτερες επιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένης της ζήτησης πόρων και των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Αυτές οι αξιολογήσεις οριοθετούν τα πλήρη οφέλη και το κόστος ενός προϊόντος ή μιας διαδικασίας, γεγονός που επιτρέπει στους λήπτες αποφάσεων να επιλέξουν την πιο αποτελεσματική λύση.

Πιο συγκεκριμένα, περιλαμβάνει τον εντοπισμό των πηγών, τη μεταφορά και τις επεξεργασίες των υλικών, την ενέργεια, τα απόβλητα και τις εκπομπές σε κάθε στάδιο της παραγωγής, από «την κούνια μέχρι τον τάφο» (cradle-to-grave). Με αυτό το τρόπο ποσοτικοποιεί τις ποικίλες επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία, το κλίμα και τα οικοσυστήματα, ενώ υπολογίζει και τον οικονομικό αντίκτυπο που έχουν. Η ευελιξία για τον ποσοτικό προσδιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε όλη την αλυσίδα παραγωγής έχει οδηγήσει πολλές εταιρείες στην υιοθέτηση του LCA για την προώθηση των προϊόντων τους. Επιπλέον, η μελέτη αυτή δίνει τη δυνατότητα και για βελτιστοποίηση των μεθόδων είτε για μείωση του κόστους είτε για μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης είτε και για τα δύο. Αυτό καθίσταται δυνατό, αφού μέσω της μελέτης κάθε σταδίου ξεχωριστά, αναλύεται το κόστος και τα απόβλητα τους, υποδεικνύοντας που υπάρχει το πρόβλημα. Αυτή η εκτίμηση ωστόσο δεν μπορεί να εγγραφεί ότι κάθε διαδικασία δύναται να βελτιστοποιηθεί, αφού ρόλο σε αυτό το κομμάτι παίζουν πολλοί παράγοντες.



Εικόνα 18. AKZ των αυτοκινήτων. [35]

Η διαδικασία AKZ είναι μια συστηματική, σταδιακή προσέγγιση και αποτελείται από τέσσερα στάδια: ορισμός στόχων και πεδίου εφαρμογής, ανάλυση αποθέματος, εκτίμηση επιπτώσεων και ερμηνεία. Αναλυτικότερα, κάθε στοιχείο εμπεριέχει τους εξής στόχους και βήματα:

1. **Σκοπός ανάλυσης:** Αρχικά, περιγράφεται το προϊόν, ο στόχος και το πεδίο εφαρμογής της μελέτης («cradle-to-grave» ή «cradle-to-cradle»), ώστε να διασαφηνιστεί ο σκοπός και η έκταση της μελέτης. Τα κριτήρια που χρησιμεύουν για τη σύγκριση του συστήματος παρουσιάζονται σε αυτό το στάδιο.
2. **Ανάλυση αποθέματος:** Σε αυτό το στάδιο, γίνεται ο προσδιορισμός και η ποσοτικοποίηση των πρώτων υλών, της ενέργειας που χρησιμοποιείται και των εκπομπών προς το περιβάλλον (π.χ. εκπομπές αέρα, διάθεση στερεών αποβλήτων, απορρίψεις λυμάτων).
3. **Εκτίμηση επιπτώσεων:** Γίνεται αξιολόγηση των πιθανών ανθρώπινων και οικολογικών επιπτώσεων της χρήσης ενέργειας, νερού και υλικών, καθώς και των περιβαλλοντικών εκλύσεων που προσδιορίζονται στην ανάλυση απογραφής.
4. **Ερμηνεία:** Το στάδιο αυτό περιέχει την αξιολόγηση της ανάλυσης των αποθεμάτων και των επιπτώσεων, έτσι ώστε να γίνει επιλογή του κατάλληλου προϊόντος, διαδικασίας ή υπηρεσίας με σαφή κατανόηση της αβεβαιότητας και των παραδοχών που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία των αποτελεσμάτων.

[36]

Οι επιβαρύνσεις που επιβάλλονται στο περιβάλλον από τις ανθρώπινες δραστηριότητες μπορούν να εξακριβωθούν λαμβάνοντας υπόψη τους πόρους και την ενέργεια (εισροές) που καταναλώνονται σε κάθε στάδιο του κύκλου ζωής ενός προϊόντος και τους ρύπους και τα απόβλητα (εκροές) που προκύπτουν. Στη συνέχεια, οι εισροές και οι εκροές αξιολογούνται για τις δυσμενείς επιπτώσεις τους στη μακροπρόθεσμη βιωσιμότητα των ανανεώσιμων και μη ανανεώσιμων πόρων, στην ανθρώπινη υγεία και στη βιοποικιλότητα, μεταξύ άλλων. Μόλις γίνουν γνωστά, ενδέχεται να ληφθούν μέτρα για τον μετριασμό των επιπτώσεων των εκροών (ή των αποθεμάτων) στο περιβάλλον, βελτιστοποιώντας με αυτόν τον τρόπο την διαδικασία.

Η ανάλυση αυτή μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον βαθμό διερεύνησης και τις λεπτομέρειες που αναλύει. Πιο συγκεκριμένα οι κατηγορίες αυτές διαχωρίζονται ως εξής:

- **Εννοιολογική AKZ:** Η εννοιολογική AKZ είναι το πρώτο επίπεδο της AKZ και βασίζεται στα περιβαλλοντικά στοιχεία ενός μικρού αριθμού φάσεων του κύκλου ζωής, όπου ο κατασκευαστής έχει ακόμη κάποιο περιθώριο βελτίωσης. Αν και τα αποτελέσματα δεν είναι κατάλληλα για εταιρικό μάρκετινγκ ή για την πλήρη δημοσίευση μιας έρευνας AKZ, μπορεί να είναι επωφελής για την ποιοτική αναφορά των αποτελεσμάτων αξιολόγησης.
- **Απλοποιημένη AKZ:** Αυτό το είδος ενδεδειγμένης ανάλυσης χρησιμοποιεί γενικά σύνολα δεδομένων για να εξετάσει ολόκληρο τον κύκλο ζωής ενός προϊόντος ή ενός συστήματος λειτουργιών. Αυτή είναι μια μεγάλη απόκλιση από την αναλυτική AKZ, καθώς απαιτεί σημαντικά λιγότερο χρόνο και χρήμα. Αυτό περιλαμβάνει την ανασκόπηση των πολλών σταδίων του κύκλου ζωής, τη συλλογή των ευρημάτων της AKZ για συστάσεις στο μέλλον και την εγγύηση της ακρίβειας των ευρημάτων της ανάλυσης. Αυτό αναφέρεται συχνά ως "Βελτιωμένη LCA".
- **Αναλυτική AKZ:** Αυτό το είδος AKZ είναι διεξοδικό, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα στάδια του κύκλου ζωής μαζί με στατιστικά στοιχεία για το σύστημα και σε βάθος ανάλυση για περαιτέρω ανάπτυξη της διαδικασίας. [37]

Με αυτό το τρόπο καθίσταται πλέον δυνατή η διεξοδική ανάλυση μιας διεργασίας τόσο σε οικονομικό όσο και περιβαλλοντικό επίπεδο, βοηθώντας στην βελτιστοποίηση τους.

### 3. Πειραματικό μέρος

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε πειράματα υδρομεταλλουργίας για την ανάκτηση μετάλλων της ομάδας της πλατίνας από χρησιμοποιημένους καταλύτες. Τα πειράματα αυτά έγιναν τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα όσο και βιομηχανική. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μετρήθηκαν τόσο οι εισροές (α' ύλες, ενέργεια) όσο και οι εκροές (εκπομπές) και με βάση αυτές αναλύθηκε ο κύκλος ζωής των υδρομεταλλουργικών μεθόδων για την ανάκτηση των μετάλλων της πλατίνας από καταλυτικά συστήματα αυτοκινήτων και έγινε η σύγκριση με την αντίστοιχη ανάλυση των πυρομεταλλουργικών.

#### 3.1. Όργανα και αντιδραστήρια

Για την διεκπεραίωση της πειραματικής διαδικασίας που θα αναλυθεί παρακάτω, είναι απαραίτητη η παρουσίαση των αντιδραστηρίων και οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν. Αναλυτικότερα:

##### *HCl*

Υδροχλωρικό οξύ (HCl) καθαρότητας 37%, 3 M. Μελετήθηκαν διάφορες συγκεντρώσεις HCl.

##### *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) καθαρότητας 35%, 1% v/v.

##### *NaCl*

Χλωριούχο νάτριο (NaCl) καθαρότητας 99,5%, 4,5 M.



Εικόνα 19. Κρύσταλλοι χλωριούχου νατρίου. [38]

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω :

- Κόσκινο

- Αντλία
- Πλάκα θέρμανσης/ανάδευσης
- Φούρνος
- Ξηραντήρας
- XRF
- ICP

### ***XRF***

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ακτινών X κατά την ακτινοβόληση του δείγματος με πρωτογενείς ακτίνες X. Χαρακτηρίζεται από υψηλή διακριτική ικανότητα και από ικανότητα ανίχνευσης πολλών χημικών στοιχείων. Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι τα εξής:

- *Μη καταστροφική:* Οι ακτίνες X, στις οποίες υπόκεινται τα δείγματα δεν τα καταστρέφουν ή αλλάζουν τη σύνθεσή τους, με αποτέλεσμα να μπορούν να αναλυθούν πολλές φορές ή να χρησιμοποιηθούν για την βαθμονόμηση του.
- *Γρήγορη:* Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του δείγματος μπορεί να διαρκέσει από λίγα δευτερόλεπτα έως λίγα λεπτά, ανάλογα με τον διαχειριστή.
- *Οικονομική:* Το κόστος μιας ανάλυσης είναι πολύ χαμηλό, ενώ η εφαρμογή του διευρύνεται στην ανάλυση πολλών υλικών, όπως ορυκτά, κεραμικά, πλαστικά κ.α.



Εικόνα 20. Διάταξη XRF.



Εικόνα 21. Τόπος εισαγωγής του δείγματος.

### *ICP*

Η επαγωγική συζευγμένη πλάσμα ή η ανάλυση ICP είναι μια ισχυρή μέθοδος χημικής ανάλυσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό τόσο των ποσοτήτων ιχνών όσο και των μεγάλων συγκεντρώσεων σχεδόν όλων των στοιχείων σε ένα δείγμα. Στη παρακάτω πειραματική διαδικασία το ICP χρησιμοποιείται για την ανίχνευση των PGMs στο διήθημα και τις εκπλύσεις του δείγματος μετά την εκχύλιση και διήθηση του. Με αυτό το τρόπο, επαληθεύονται τα ισοζύγια μάζας της διαδικασίας.



Εικόνα 22. Διάταξη ICP.

### 3.2. Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία ανάκτησης μετάλλων της ομάδας της πλατίνας μέσω υδρομεταλλουργικής μεθόδου αποτελεί μια απλή διαδικασία.

Αρχικά, αφού γίνει η παραλλαγή του καταλυτικού συστήματος του αυτοκινήτου, είναι απαραίτητη η αποσυναρμολόγηση του, ώστε να διαχωριστεί ο καταλύτης από το μεταλλικό του περιτύλιγμα (Εικόνα 23). Η αφαίρεση αυτή γίνεται μέσω τροχού κατά μήκος και των δύο πλευρών του καταλύτη.



Εικόνα 23. Καταλύτης.

Αφού αφαιρεθεί το μεταλλικό περιτύλιγμα, παραλαμβάνεται ο μονόλιθος (Εικόνας 24) που βρισκόταν στο εσωτερικό του. Αξίζει να αναφερθεί πως ανάλογα το όχημα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε, το μεταλλικό περιτύλιγμα μπορεί να περιέχει ένα, δύο ή τρεις μονόλιθους στο ίδιο σύστημα.



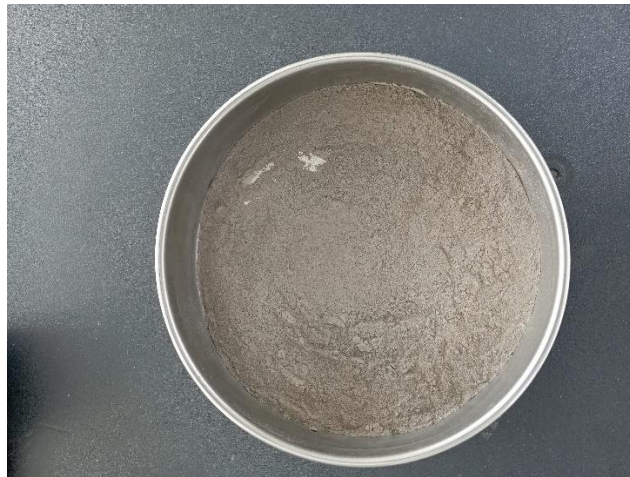
Εικόνα 24. Κεραμικός μονόλιθος.

Στη συνέχεια, ο μονόλιθος αυτός αλέθεται σε μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 250 μm, έτσι ώστε τα χημικά αντιδραστήρια που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια να μπορούν να αντιδράσουν πιο εύκολα και γρήγορα με το δείγμα σκόνης του καταλύτη. Η άλεση αυτή γίνεται με κατάλληλο μύλο, ενώ στη συνέχεια μέσω κοσκινίσματος παραλαμβάνεται το δείγμα σε μέγεθος <math><250 \mu\text{m}</math> (Εικόνα 26).



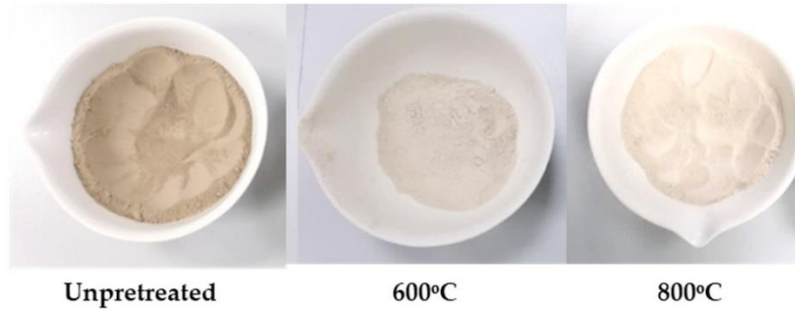


Εικόνα 25. Μονόλιθος αλεσμένος σε μέγεθος  $>250 \mu\text{m}$ .



Εικόνα 26. Αλεσμένος μονόλιθος σε μέγεθος  $<250 \mu\text{m}$ .

Αφού αλεστεί, το δείγμα πυρώνεται σε θερμοκρασία  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  για 5 h (μόνο τα δείγματα που δεν περιέχουν ρόδιο), έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι οργανικές ουσίες που περιέχει το δείγμα αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τα ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων. Κατά την πύρωση απομακρύνονται διαφορετικές ενώσεις σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη, τα οποία χωρίζονται σε τέσσερις θερμοκρασιακές περιοχές. Αναλυτικότερα, μεταξύ των θερμοκρασιών  $25\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $120\text{-}390 \text{ }^\circ\text{C}$  απομακρύνονται το νερό και οι πτητικές οργανικές ενώσεις. Μεταξύ  $390\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$  γίνεται η αποσύνθεση και η καύση των οργανικών ουσιών, απελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, στην τελευταία περιοχή απώλειας μάζας, μεταξύ  $600\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$ , γίνεται η καύση του άνθρακα απελευθερώνοντας και θερμότητα.



Εικόνα 27. Πύρωση του δείγματος. [5]



Εικόνα 28. Τα δείγματα πριν και μετά την πύρωση (750 °C για 5 h).

Στη συνέχεια, το δείγμα αφήνεται να κρυώσει έως τη θερμοκρασία δωματίου και ομογενοποιείται (Εικόνα 29).



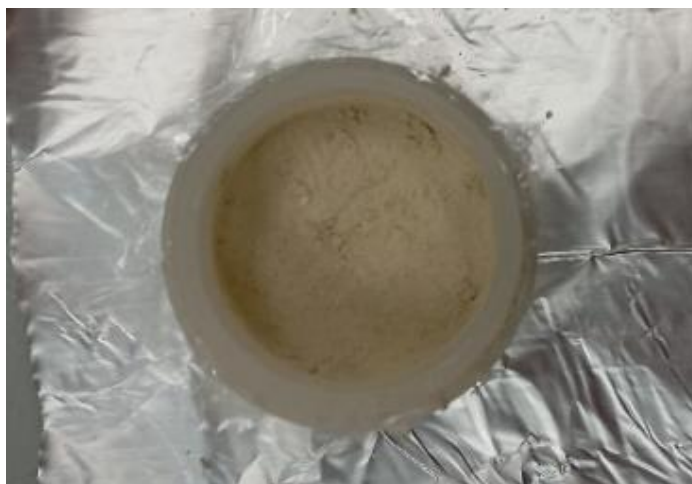
Εικόνα 29. Ομογενοποίηση του δείγματος.

Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο για την απομάκρυνση της υγρασίας, για 24 h στους 90-110 °C (Εικόνα 30).



Εικόνα 30. Ξήρανση του δείγματος στους 110 °C.

Αφού απομακρυνθεί η υγρασία, πραγματοποιείται ανάλυση XRF για τον προσδιορισμό των PGMs στο δείγμα. Αναλυτικότερα, το XRF εντοπίζει τα μέταλλα που εμπεριέχονται στο δείγμα, ύστερα από κατάλληλη βαθμονόμηση και δίνει τα αποτελέσματα σε ppm (mg/kg).



Εικόνα 31. Δοχείο εισαγωγής του δείγματος στο XRF.

Στη συνέχεια ξεκινά η διαδικασία εκχύλισης (leaching). Πιο συγκεκριμένα, ζυγίζεται δείγμα του μονόλιθου και αναμιγνύεται με HCl (37%) που χρησιμοποιείται ως παράγοντας εκχύλισης, δηλαδή διαλυτοποιεί τα μέταλλα, 1 % v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%) ως οξειδωτικός παράγοντας, NaCl (99,5%) για να παρέχει επιπλέον ανιόντα Cl<sup>-</sup>, ώστε να σχηματιστούν ενώσεις χλωρίου και απιονισμένο νερό για να συμπληρωθεί ο λόγος Στερεού/Υγρό. Η αναλογία Στερεού/Υγρό είναι 70% w/v. Η διαδικασία της εκχύλισης πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία (70 °C) υπό ανάδευση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (3h). Κατά τη διάρκεια ανάμιξης του, το δείγμα υπόκειται σε θέρμανση και ανάδευση στους 70 °C για 3 h αντίστοιχα (Εικόνα 32). Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

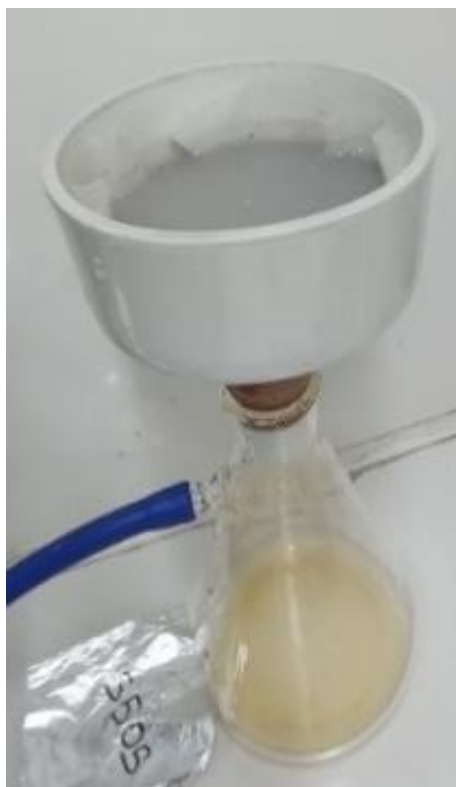
- $Pt_{(s)} + 6HCl_{(aq)} + 2H_2O_{2(aq)} \leftrightarrow PtCl_6^{-2} + 2H^+ + 4H_2O$
- $Pd_{(s)} + 4HCl_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \leftrightarrow PdCl_4^{2-} + 2H^+ + 2H_2O$
- $Rh_{(s)} + 12HCl_{(aq)} + 3H_2O_{2(aq)} \leftrightarrow 2RhCl_6^{3-} + 6H^+ + 6H_2O$

Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης είναι απαραίτητος ο συνεχής έλεγχος της θερμοκρασίας και ανάδευσης του δείγματος, καθώς σε θερμοκρασίες μικρότερες των 70 °C υπάρχει ο κίνδυνος να μην γίνει ο κατάλληλος διαχωρισμός των μετάλλων, ενώ η πολύ καλή ανάδευση απαιτείται, ώστε να αντιδρά το δείγμα σε όλη την έκταση του.



Εικόνα 32. Εκχύλιση του δείγματος.

Με το πέρας των τριών ωρών, το δείγμα διηθείται υπό κενό (Εικόνα 33) με τη βοήθεια αντλίας, το στερεό υπόλειμμα εκπλένεται με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθούν όλα τα διαλυμένα στοιχεία που περιέχει και το στερεό υπόλειμμα (Εικόνα 34), το οποίο οδηγείται για ξήρανση για περίπου 15 ώρες. Τόσο το διήθημα όσο και το υγρό υπόλειμμα (Εικόνα 35) συλλέγονται και αναλύονται με ICP, ώστε να διερευνηθούν τα ισοζύγια μάζας της διεργασίας. Το μεγαλύτερο ποσοστό των μετάλλων της πλατίνας θα εμπεριέχονται στο διήθημα, ενώ ένα μικρότερο ποσοστό θα περιέχεται στο διάλυμα των εκπλύσεων που γίνεται με το πέρας της διήθησης. Εάν έχει επιτευχθεί 100% διαχωρισμός των μετάλλων, το στερεό υπόλειμμα μπορεί να απορριφθεί, αλλιώς αποθηκεύεται και οδηγείται προς περαιτέρω επεξεργασία.



Εικόνα 33. Διήθηση του δείγματος υπό κενό.



Εικόνα 34. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από τη διήθηση.



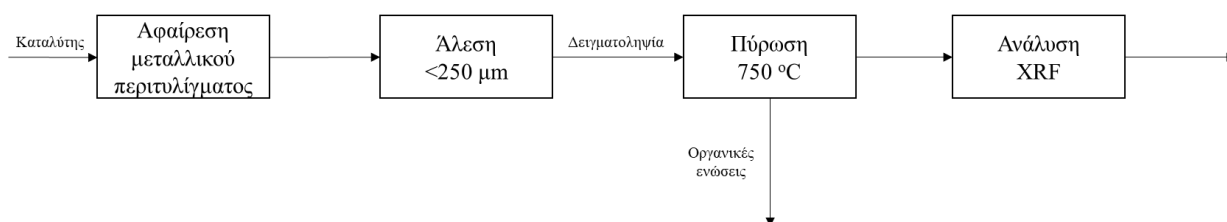
Εικόνα 35. Το διήθημα (αριστερά) και οι εκπλύσεις (δεξιά).

Τέλος, το στερεό υπόλειμμα ζυγίζεται και κονιορτοποιείται με γουδί (Εικόνα 36), ώστε να αναλυθεί στο XRF, το οποίο θα προσδιορίσει τις τελικές συγκεντρώσεις των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας.



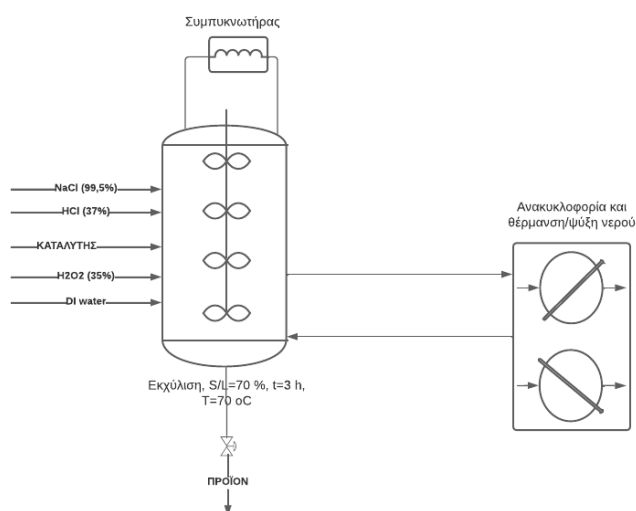
Εικόνα 36. Κονιορτοποίηση του δείγματος.

Επομένως, η πειραματική διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη, τη προκατεργασία και την εκχύλιση/διήθηση του δείγματος. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής όλης της διεργασίας.



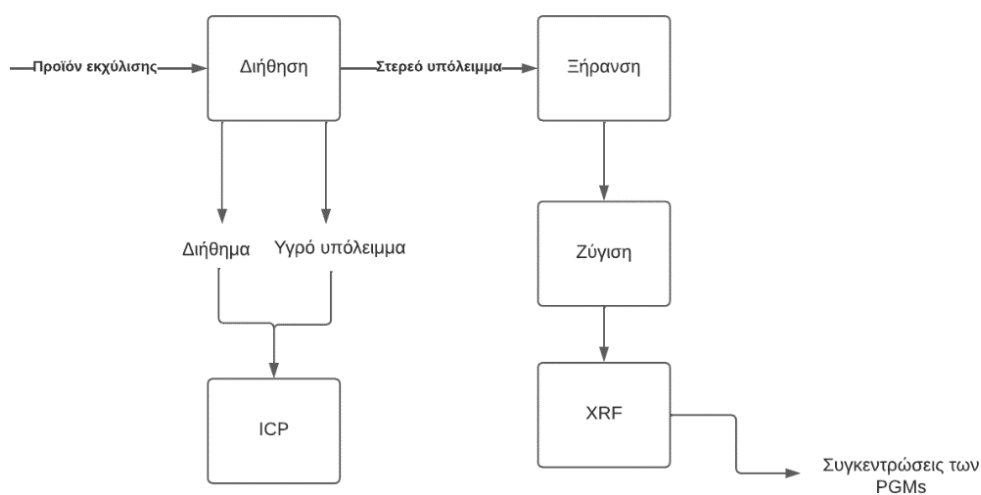
Εικόνα 37. Προκατεργασία του δείγματος.

Κατά την προκατεργασία του δείγματος, όπως προαναφέρθηκε, στόχος είναι η προετοιμασία του δείγματος και επεξεργασία του, ώστε να μπορεί να επεξεργαστεί κάτω από βέλτιστες συνθήκες, επιτυγχάνοντας τα βέλτιστα αποτελέσματα.



Εικόνα 38. Εκχύλιση του δείγματος.

Όσον αφορά τη πειραματική διαδικασία της προ-βιομηχανικής κλίμακας, στη διαδικασία της εκχύλισης, το δείγμα μαζί με τα αντιδραστήρια του εισάγονται στον αντιδραστήρα, ο οποίος βρίσκεται υπό θέρμανση, και αναδεύονται για 3 h στους 70 °C (Εικόνα 40). Ο συμπυκνωτής προστίθεται στο σύστημα, έτσι ώστε να του προσδώσει την ιδιότητα του κλειστού, αφού τα αέρια που εξατμίζονται επιστρέφουν ξανά στον αντιδραστήρα, αφού συμπυκνωθούν. Η θέρμανση του αντιδραστήρα γίνεται μέσω θέρμανσης του νερού που ανακυκλοφορεί στο χιτώνα του αντιδραστήρα, ενώ με το πέρας των 3 h το νερό ψύχεται, ώστε να διακοπεί η διαδικασία, η οποία εάν συνέχιζε θα προκαλούσε ανακρίβειες στο χρόνο διαχωρισμού των PGMs.



Εικόνα 39. Επεξεργασία των προϊόντων της εκχύλισης.

Αφού ολοκληρωθεί η εκχύλιση, συλλέγεται το δείγμα και διηθείται υπό κενό (Εικόνα 41), ώστε να διαχωριστεί η στερεά από την υγρή φάση του δείγματος. Η υγρή φάση χωρίζεται σε δύο μέρη στη διήθηση, το πρώτο είναι το διήθημα (Εικόνα 43), το οποίο προκύπτει από τον αρχικό διαχωρισμό, στο οποίο περιέχεται η κύρια ποσότητα των διαχωρισμένων PGMs και οι εκπλύσεις, οι οποίες προκύπτουν από τον μετέπειτα καθαρισμό του στερεού υπολείμματος με απιονισμένο νερό και οι οποίες πραγματοποιούνται για την μεγιστοποίηση της ανάκτησης των PGMs. Το διήθημα και οι εκπλύσεις αποθηκεύονται και αναλύονται με το ICP, ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωση των PGMs, ενώ το στερεό υπόλειμμα (Εικόνα 42) υπόκειται ξήρανση, ζύγισμα και κονιορτοποίηση ώστε να πραγματοποιηθεί μέτρηση των PGMs στο XRF.





Εικόνα 40. Εκχύλιση σε βιομηχανική κλίμακα.



Εικόνα 41. Στερεό υπόλειμμα κατά τη διάρκεια της διήθησης του.



Εικόνα 42. Στερεό υπόλειμμα με το πέρας της διήθησης.



Εικόνα 43. Το διήθημα, στο οποίο εμπεριέχεται το μεγαλύτερο ποσοστό PGMs.

### 3.1.1. Παράγοντες εκχύλισης

Σε αυτή τη μέθοδο εκχύλισης ενός σταδίου, πραγματοποιείται οξείδωση και διάλυση ευγενών μετάλλων και σχηματίζονται συμπλέγματα χλωρίου-PGMs. Τα πιο σταθερά είδη που σχηματίζονται είναι  $PtCl_6^{2-}$ ,  $PdCl_4^{2-}$ ,  $RhCl_6^{3-}$ . Τα συμπλέγματα αυτά αραιώνονται στο διάλυμα χλωριούχου οξέος με τη χρήση  $H_2O_2$  ως οξειδωτικού παράγοντα. Το  $H_2O_2$  βοηθά στη χρήση ηπιότερων συγκεντρώσεων οξέος και συγκεκριμένα  $HCl$ . Στα πειράματα που διεκπεραιώθηκαν χρησιμοποιήθηκε κυρίως 3 M  $HCl$ , ωστόσο χρησιμοποιήθηκαν και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κυρίως για λόγους σύγκρισης. Η βέλτιστη προσθήκη  $H_2O_2$  είναι 1%, ωστόσο η διαβρωτική του φύση πρέπει να ληφθεί υπόψη σε περίπτωση περαιτέρω ανάκτησης. Η χρήση του  $NaCl$  αποδείχθηκε ότι διευκολύνει το σχηματισμό σταθερών χλωροσυμπλεγμάτων που λειτουργούν ως πρόσθετη πηγή χλωριδίων. Επιπλέον, το άλας αυτό μειώνει τις εκπομπές τοξικών αερίων που σχηματίζονται λόγω εξάτμισης του  $HCl$ . Διαφορετικές πειραματικές συνθήκες εξετάστηκαν όπως προαναφέρθηκε, ώστε να εξεταστούν όλες οι παράμετροι της μεθόδου. Αναλυτικότερα, οι παράμετροι της εκχύλισης παρουσιάζονται παρακάτω:

#### *Οξύτητα διαλύματος εκχύλισης (HCl molarity)*

Κατά τη διενέργεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος (3, 3.5, 4, 6 M). Με την εναλλαγή αυτή παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση στην ανάκτηση του Rh, ειδικότερα κατά τη χρήση 6 M  $HCl$ . Ωστόσο, η ανάγκη εφαρμογής πιο πράσινων μεθόδων οδήγησε στην καθιέρωση των 3 M.

#### *Συγκέντρωση $H_2O_2$*

Ο οξειδωτικός παράγοντας του  $H_2O_2$  έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει αποτελεσματικά τη διαδικασία της εκχύλισης σε ποσοστό >0,5 %. Στα πειράματα αυτά δεν εξετάστηκε ο παράγοντας αυτός, ωστόσο λόγω της παραπάνω διαπίστευσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $H_2O_2$  1 % v/v.

#### *Αναλογία στερεού-υγρού (S/L)*

Η αναλογία S/L είναι κρίσιμος παράγοντας στον βιομηχανικό σχεδιασμό της διεργασίας καθώς όσο υψηλότερη είναι η αναλογία του, τόσο λιγότερο χρησιμοποιούνται οι διαλύτες, προσφέροντας οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Μέσα από βιβλιογραφικές πηγές, η βέλτιστη αναλογία μετρήθηκε στο 70 %, στην οποία το μέγιστο ποσοστό ανάκτησης των μετάλλων επετεύχθη. Τέλος, όταν το S/L > 70 % το στερεό δεν μπορεί να αντιδράσει σωστά με τον διαλύτη.

### 3.1.2. Αποτελέσματα πειραμάτων

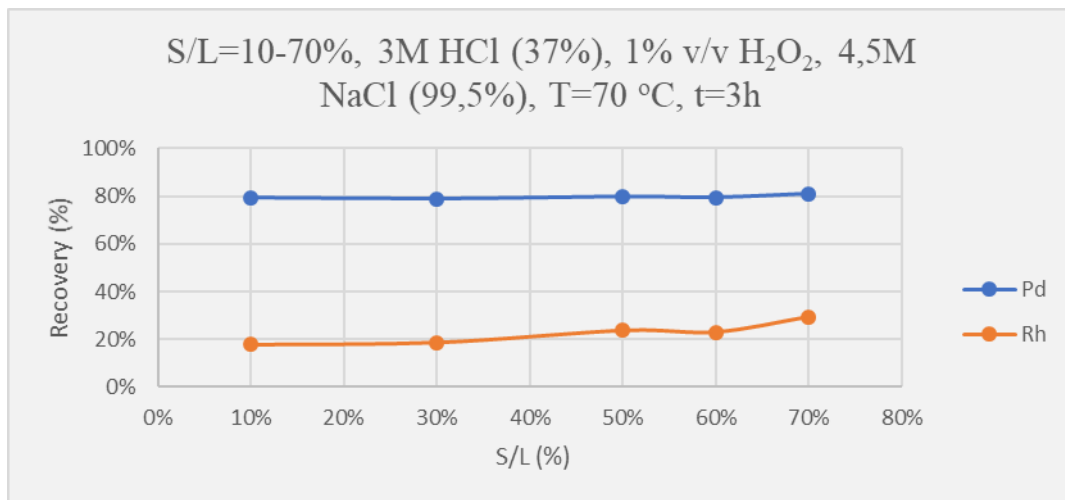
Αρχικά, αξίζει να αναφερθεί πως τα πειράματα της εκχύλισης διενεργήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα για να διαπιστωθεί η ορθότητα τους, έτσι ώστε να εφαρμοστούν στη συνέχεια σε προ-βιομηχανική κλίμακα. Στα πειράματα ανάκτησης σε πιλοτική κλίμακα, χρησιμοποιήθηκαν εξαντλημένοι καταλύτες με διάφορους συνδυασμούς περιεκτικότητας των PGMs (Pt, Pt/Pd, Pd/Rh, Pt/Pd/Rh). Τα ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας υπολογίστηκαν από την παρακάτω σχέση:

$$\% \text{Ανάκτηση} = \frac{\text{Συγκέντρωση}_{\text{αρχική}} - \text{Συγκέντρωση}_{\text{τελική}}}{\text{Συγκέντρωση}_{\text{αρχική}}}$$

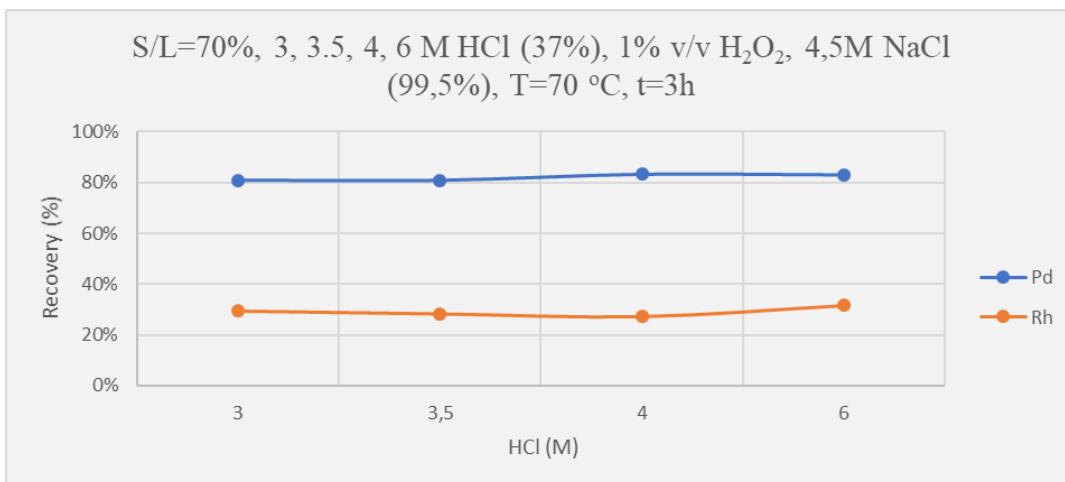
Πραγματοποιήθηκε μελέτη δείγματος καταλυτών που περιείχε Pd/Rh σε εύρος συγκεντρώσεων 1300-1500 ppm για το Pd και 290-310 ppm για το Rh:

Πίνακας 13. Ποσοστά ανάκτησης σε καταλύτη TWC (Pd/Rh).

S/L (w/v)	Συνθήκες Εκχύλισης				Ανάκτηση PGMs		
	HCl (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v)	NaCl (M)	T (°C)	t (h)	Pd, %	Rh, %
70%	3	1%	4,5	70	3	81	29
60%	3	1%	4,5	70	3	79	23
50%	3	1%	4,5	70	3	80	24
30%	3	1%	4,5	70	3	79	19
10%	3	1%	4,5	70	3	79	18
70%	3,5	1%	4,5	70	3	81	28
70%	4	1%	4,5	70	3	83	27
70%	6	1%	4,5	70	3	83	32



Διάγραμμα 8. Ο λόγος στερεού-υγρού ως παράγοντας της εκχύλισης.



Διάγραμμα 9. Το υδροχλωρικό οξύ ως παράγοντας της εκχύλισης.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 13, παρατηρείται ότι στις συνήθειες συνθήκες (S/L=70%, 3 M HCl (37%), 1% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4,5 M NaCl (99,5%), T=70 °C, t=3 h) η μέση ανάκτηση σε καταλύτη που περιέχει Pd/Rh, είναι 80% για το παλλάδιο και 25% για το ρόδιο. Δοκιμάζοντας διαφορετικές συνθήκες και συγκεκριμένα μειώνοντας την αναλογία S/L προκύπτει ότι η ανάκτηση του παλλαδίου διατηρείται στο 80%, ενώ αυτή του ροδίου μειώνεται σε ένα μέσο ποσοστό 22% με τη μικρότερη τιμή του ωστόσο να συμβαίνει και στη μικρότερη αναλογία S/L = 10%, όπου φτάνει το 18% ανάκτησης. Αντίθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης του HCl οδηγεί σε μικρή αύξηση ανάκτησης του Pd σε ποσοστό 82% και Rh σε 29%. Η μεγαλύτερη ανάκτηση του παλλαδίου επιτεύχθηκε σε συνθήκες S/L=70%, 4 και 6 M HCl (37%), 1% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4,5 M NaCl (99,5%), T=70 °C, t=3 h και έφτασε το 83%, ενώ αυτή του ροδίου αυξήθηκε στο 32%, όταν η συγκέντρωση του HCl ήταν 6 M. Η αύξηση αυτή δεν μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική λαμβάνοντας υπόψιν τη δραστηριότητα του HCl, αλλά και τη χρήση περισσότερης ποσότητας διαλύματος υδροχλωρικού κάτι που δεν είναι οικονομικά και περιβαλλοντικά ιδανικό.

Τα παρακάτω πειράματα εκχύλισης περιλάμβαναν καταλύτη μέσης περιεκτικότητας 3000 ppm σε Pt:

Πίνακας 14. Ποσοστά ανάκτησης σε καταλύτη DOC (Pt), εργαστηριακή κλίμακα.

Συνθήκες Εκχύλισης						Ανάκτηση PGMs
S/L (w/v)	HCl (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v)	NaCl (M)	T (°C)	t (h)	Pt, %
70%	3	1%	4,5	70	3	95
70%	3	1%	4,5	70	3	96
70%	3	1%	4,5	70	3	96

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν καταλύτη DOC, ο οποίος περιείχε μόνο το μέταλλο της πλατίνας. Τα αποτελέσματα του τα οποία κατά μέσο όρο επιτυγχάνουν 96% ανάκτηση της πλατίνας, μπορούν να θεωρηθούν και ως βέλτιστα, αφού τέτοια ποσοστά ανάκτησης παρουσιάζει κατά κύριο λόγο και η πυρομεταλλουργία. Επομένως, με έναν πιο οικονομικό και περιβαλλοντικά ασφαλή τρόπο, επιτυγχάνονται τα ίδια ποσοστά ανάκτησης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη TWC καταλύτη με μέσες συγκεντρώσεις 950-1000 Pd, 770-810 ppm Pt και 290-320 ppm Rh:

Πίνακας 15. Ποσοστά ανάκτησης TWC (Pt/Pd/Rh), εργαστηριακή κλίμακα.

Συνθήκες Εκχύλισης						Ανάκτηση PGMs		
S/L (w/v)	HCl (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v)	NaCl (M)	T (°C)	t (h)	Pt, %	Pd, %	Rh, %
<b>70%</b>	<b>3</b>	<b>1%</b>	<b>4,5</b>	<b>70</b>	<b>3</b>	62	95	47
70%	3	1%	4,5	70	3	87	94	56
70%	3	1%	4,5	70	3	73	95	54
70%	3	1%	4,5	70	<b>2</b>	51	94	35

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται πως κατά την επεξεργασία ενός καταλύτη TWC η ανάκτηση της Pt έφτασε τα 87%, του παλλαδίου το 95% και του ροδίου το 56%. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι με μείωση της διάρκειας της εκχύλισης από 3 σε 2 ώρες, μειώθηκαν οι ανακτήσεις της πλατίνας και του ροδίου, ενώ το παλλάδιο είχε ήδη διαχωριστεί.

Συμπερασματικά, το Pd διαχωρίζεται πρώτο από τα υπόλοιπα μέταλλα, ενώ τα Rh και Pt χρειάζονται περισσότερη χρονική διάρκεια.

Όπως παρατηρείται, η ανάκτηση του Rh μεγιστοποιείται στα δείγματα TWC (Pt/Pd/Rh), δηλαδή στα δείγματα που εμπεριέχονται και τα τρία πολύτιμα μέταλλα. Για αυτό το λόγο, η ανάμιξη καταλυτών περιεκτικότητας Pt/Rh και Pd/Rh, ώστε να δημιουργηθεί ένα νέο μείγμα περιεκτικότητας και των τριών μετάλλων, χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία σήμερα, ως μέθοδος αύξησης της ανάκτησης του Rh. Μέχρι σήμερα, η μέθοδος αυτή, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία, με αποτέλεσμα το Rh να ανακτάται με επιτυχία σε ποσοστό μεταξύ 70-96%.

Παρακάτω, μελετήθηκε καταλύτης μέσης περιεκτικότητας 150 ppm Pt και 66 ppm Pd:

Πίνακας 16. Ποσοστά ανάκτησης σε καταλύτη DOC (Pt/Pd).

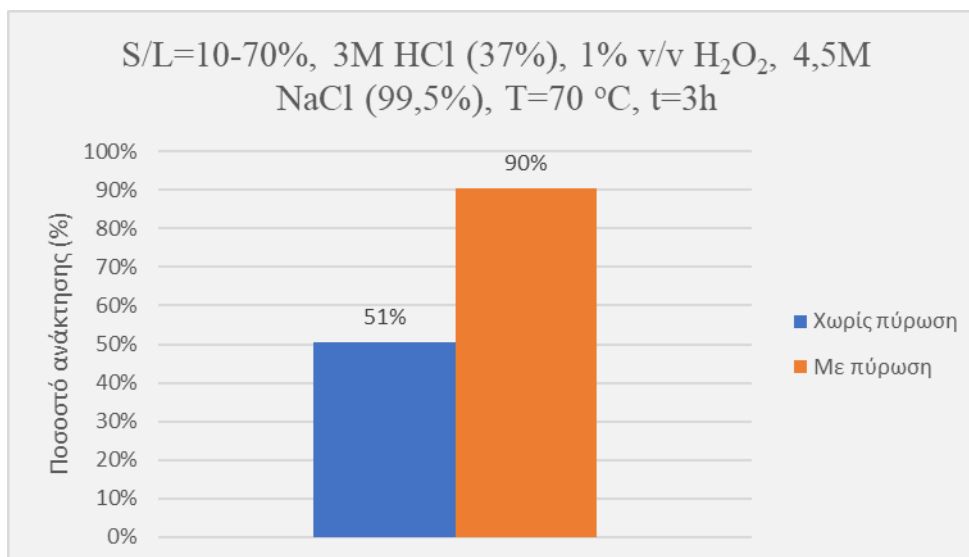
Συνθήκες Εκχύλισης						Ανάκτηση PGMs	
S/L (w/v)	HCl (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v)	NaCl (M)	T (°C)	t (h)	Pt, %	Pd, %
70%	3	1%	4,5	70	3	85	46
70%	3	1%	4,5	70	3	100	54

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 19, παρουσιάζουν κατά μέσο όρο ανάκτηση της πλατίνας σε ποσοστό 93% και του παλλαδίου σε ποσοστό 50%. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη πολύ μικρή ποσότητα παλλαδίου που εμπεριείχε το δείγμα σε σχέση με τα προηγούμενα, αφού σε αυτό η συγκέντρωση του ήταν 66 ppm, ενώ στα προηγούμενα περίπου 1.251 ppm. Φαίνεται δηλαδή πως η πλατίνα εκχυλίζεται καλύτερα όταν δεν υπάρχουν άλλα PGMs στον καταλύτη, ενώ το Pd ανακτήθηκε σε χαμηλά ποσοστά λόγω της μικρής περιεκτικότητας του δείγματος σε αυτό.

Η επιδραστικότητα της πύρωσης στη μέθοδο της υδρομεταλλουργίας μελετήθηκε στη συνέχεια σε δείγμα που περιείχε μέση περιεκτικότητα 3000 ppm Pt:

Πίνακας 17. Διερεύνηση αποτελεσματικότητας της πύρωσης.

Συνθήκες Εκχύλισης							Ανάκτηση PGMs
Calcination	S/L (w/v)	HCl (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v)	NaCl (M)	T (°C)	t (h)	Pt, %
Not calcined	70%	3	1%	4,5	70	3	51
Calcined	70%	3	1%	4,5	70	3	90



Διάγραμμα 10. Η συνεισφορά της πύρωσης των δειγμάτων.

Τέλος, τα τελευταία πειράματα εργαστηριακής (πιλοτικής κλίμακας) αφορούσαν την ανάλυση της πύρωσης (calcination) του δείγματος και κατά πόσο η αφαίρεση των οργανικών ουσιών από το δείγμα θα βοηθούσε στην ανάκτηση των μετάλλων. Το ίδιο δείγμα εκχυλίστηκε χωρίς πύρωση επιτυγχάνοντας ανάκτηση 51% της πλατίνας, ενώ με πύρωση στους 600 °C για 6 h το ποσοστό αυξήθηκε δραματικά στο 90%. Τα πειράματα αυτά έγιναν μόνο για DOC καταλύτες, οπότε δεν μπορεί να ειπωθεί ένα συμπέρασμα και για τους TWC, ωστόσο είναι ξεκάθαρο πως η πύρωση αυξάνει σημαντικά τα ποσοστά ανάκτησης στους DOC καταλύτες.

Οι παραπάνω μετρήσεις διενεργήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα με μικρές ποσότητες όλων των αντιδραστηρίων και του δείγματος, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως οδηγός για τις μετρήσεις βιομηχανικής κλίμακας, από τις οποίες ελήφθησαν επιπλέον δεδομένα για το LCA της διαδικασίας. Η κλίμακα αυτή έφτανε τα 5 L διαλύματος εκχύλισης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφαλέστερο τρόπο για την σύγκριση της με την πυρομεταλλουργία.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων σε μεγαλύτερη κλίμακα παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 18. Αποτελέσματα ανάκτησης βιομηχανικής κλίμακας.

Συνθήκες Εκχύλισης						Ανάκτηση PGMs
S/L (w/v)	HCl (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v)	NaCl (M)	T (°C)	t (h)	Pt, %
70%	3	1%	4,5	70	3	90
70%	3	1%	4,5	70	3	86

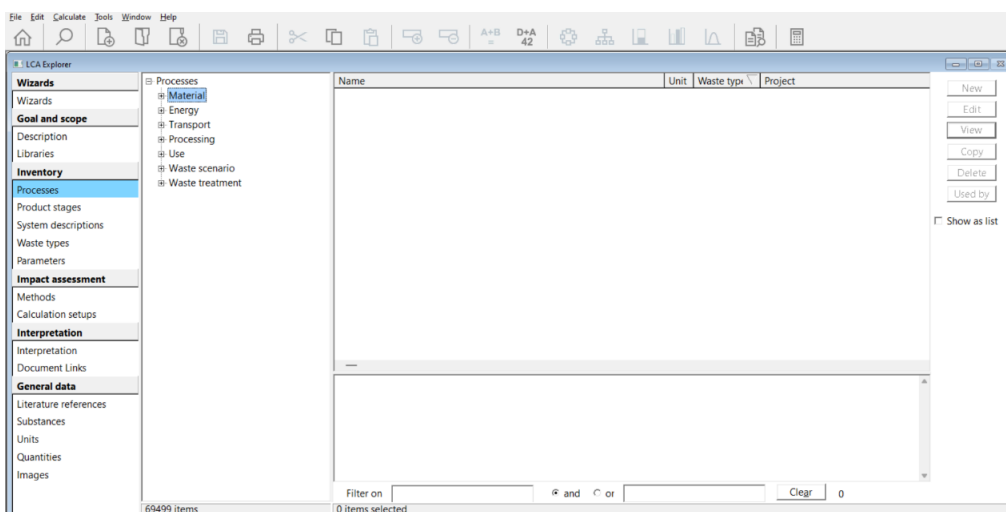
Όπως και στα πειράματα πιλοτικής κλίμακας, κατά μέσο όρο η πλατίνα ανακτήθηκε σε ποσοστό 88% επαληθεύοντας και καθιστώντας την κατάλληλη για άντληση δεδομένων για την ανάλυση κύκλου ζωής της μεθόδου. Επιπλέον, το γεγονός ότι σε βιομηχανική κλίμακα τα ποσοστά ανάκτησης ήταν τόσο μεγάλα, υποδεικνύει πως μπορεί να υιοθετηθεί σαν μέθοδος ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων. Ωστόσο, το τελικό συμπέρασμα θα προκύψει αφού υπολογιστεί και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα κάθε μεθόδου.

## 4. Ανάλυση κύκλου ζωής

Όπως προαναφέρθηκε, η Ανάλυση Κύκλου Ζωής (ΑΚΖ) είναι ένα σύνολο ερευνητικών εργαλείων για την εκτίμηση όλων των περιβαλλοντικών συνεπειών που σχετίζονται με ολόκληρη τη διάρκεια της «ζωής» ενός προϊόντος. Ο αντικειμενικός σκοπός της ανάλυσης κύκλου ζωής είναι η αναζήτηση και η ποσοτικοποίηση της περιβαλλοντικής υποβάθμισης που επέρχεται από την παραγωγή ενός προϊόντος ή μιας παραγωγικής διαδικασίας. Αυτό είναι εφικτό μέσω της παρακολούθησης του προϊόντος από την «γέννηση» μέχρι την «ταφή» του, από την εξόρυξη των πρώτων υλών, την παραγωγή, την χρήση μέχρι και την τελική του διάθεση. Μέσα από αυτή τη διαδικασία επιτυγχάνεται ο εντοπισμός εκείνων των δραστηριοτήτων που προκαλούν τις σοβαρότερες περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις. Οι παραγωγοί συνεπώς μπορούν να προσανατολιστούν σε συγκεκριμένους τομείς για να μειώσουν ή ακόμα και να ελαχιστοποιήσουν τις πιέσεις που ασκούνται στο περιβάλλον από την παραγωγική τους διαδικασία.

Όσον αφορά την πυρομεταλλουργία και την υδρομεταλλουργία, η ΑΚΖ τους έγινε αποκλειστικά για την διαδικασία ανάκτησης των προϊόντων εξαιρώντας την προκατεργασία αλλά και την μετέπειτα ανάκτηση των μετάλλων. Δηλαδή, η ανάλυση έγινε για την διαδικασία διαχωρισμού των μετάλλων της πλατίνας από δείγμα καταλύτη.

Για τον υπολογισμό του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των δύο μεθόδων χρησιμοποιήθηκε το ειδικά σχεδιασμένο λογισμικό SimaPro. Το SimaPro συγκαταλέγεται στις κορυφαίες λύσεις λογισμικού ΑΚΖ για περισσότερα από 30 χρόνια, χρησιμοποιείται από εταιρείες, συμβούλους και πανεπιστήμια σε περισσότερες από 80 χώρες. Σχεδιάστηκε για να είναι μια πηγή επιστημονικών πληροφοριών, παρέχοντας πλήρη διαφάνεια. Είναι η λύση για τη συλλογή, ανάλυση και παρακολούθηση των δεδομένων απόδοσης βιωσιμότητας προϊόντων και υπηρεσιών. Το λογισμικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορες εφαρμογές: αναφορά βιωσιμότητας, αποτύπωμα άνθρακα και νερού, σχεδιασμός προϊόντων, δημιουργία περιβαλλοντικών δηλώσεων προϊόντων και καθορισμός βασικών δεικτών απόδοσης.



Εικόνα 44. Το λογισμικό του SimaPro.



Για την ανάλυση αυτή χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία ReCiPe Endpoint προσανατολισμένη στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα των δύο προαναφερθέντων μεθόδων. Η ReCiPe είναι μια μέθοδος για την εκτίμηση επιπτώσεων στον κύκλο ζωής (LCIA). Αναπτύχθηκε για πρώτη φορά το 2008 μέσω της συνεργασίας μεταξύ RIVM, Radboud University Nijmegen, Leiden University και PRé Sustainability. Ο πρωταρχικός στόχος της μεθόδου ReCiPe είναι να μετατρέψει τη μακρά λίστα των αποτελεσμάτων του αποθέματος του κύκλου ζωής σε περιορισμένο αριθμό βαθμολογιών δεικτών.

Αναλυτικότερα, επιλέχθηκαν οι πρώτες ύλες και η κατανάλωση ενέργειας και δημιουργήθηκε η μέθοδος στο λογισμικό. Έτσι, με τη χρήση της παραπάνω μεθοδολογίας υπολογίστηκαν τα περιβαλλοντικά αποτυπώματα που παρουσιάζονται παρακάτω. Οι κατηγορίες περιβαλλοντικού αποτυπώματος αυτής της μεθόδου αναλύονται παρακάτω:

### **Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού για την καταστροφή του στρώματος του όζοντος υποδεικνύει την καταστροφή του στρώματος του όζοντος της στρατόσφαιρας από ανθρωπογενείς εκπομπές ουσιών που καταστρέφουν το όζον (ODS). Η μονάδα είναι  $\text{y}/\text{kg}$  CFC-11 eq.

### **Ανθρώπινη τοξικότητα και οικοτοξικότητα (Human toxicity and ecotoxicity)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού της ανθρώπινης τοξικότητας και οικοτοξικότητας ευθύνεται για την περιβαλλοντική εμμονή (μοίρα) και συσσώρευση στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα (έκθεση) και τοξικότητα (επίδραση) μιας χημικής ουσίας. Η μονάδα είναι  $\text{y}/\text{kg}$  1,4-διχλωροβενζόλιο (14DCB).

### **Ακτινοβολία (Radiation)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού της ιοντίζουσας ακτινοβολίας είναι υπεύθυνος για το επίπεδο έκθεσης. Η μονάδα είναι  $\text{y}/\text{kg}$  ουράνιο 235 eq.

### **Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού του σχηματισμού φωτοχημικών οξειδωτικών ορίζεται ως η οριακή μεταβολή του μέσου όρου 24 ωρών της Ευρωπαϊκής συγκέντρωσης όζοντος ( $\text{dCO}_3$  σε  $\text{kg}/\text{m}^3$ ) λόγω οριακής αλλαγής στην εκπομπή της ουσίας  $x$  ( $\text{dMx}$  σε  $\text{kg}/\text{y}$ ). Η μονάδα είναι  $\text{y}/\text{kg}$  NMVOC.

### **Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού του σχηματισμού σωματιδίων μέσω του κλάσματος PM10. Η μονάδα του είναι  $\text{y}/\text{kg}$  PM10 eq.

### **Κλιματική αλλαγή (Climate change)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού της κλιματικής αλλαγής υποδεικνύοντας το δυναμικό της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Η μονάδα του είναι  $\text{y}/\text{kg}$   $\text{CO}_2$  eq.

### **Κατοχή αγροτικής και αστικής γης (Agricultural and urban land occupation)**

Η έκταση της γεωργικής ή αστικής γης που καταλαμβάνεται για ορισμένο χρονικό διάστημα. Η μονάδα του είναι  $m^2 * yr$ .

#### **Μεταμόρφωση φυσικής γης (Natural land transformation)**

Η ποσότητα φυσικής γης που μεταμορφώθηκε και καταλήφθηκε για ορισμένο χρόνο. Η μονάδα είναι  $m^2 * yr$ .

#### **Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού του θαλάσσιου ευτροφισμού που ευθύνεται για την εκπομπή αζώτου, το οποίο περιέχει θρεπτικά συστατικά. Η μονάδα είναι  $yr/kg N$  προς ισοδύναμη ποσότητα γλυκού νερού.

#### **Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού του θαλάσσιου ευτροφισμού που ευθύνεται για την εκπομπή φωσφόρου, το οποίο περιέχει θρεπτικά συστατικά. Η μονάδα είναι  $yr/kg P$  προς ισοδύναμη ποσότητα γλυκού νερού.

#### **Εξάντληση ορυκτών καυσίμων και ορυκτών (Fossil fuel and minerals depletion)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού της εξάντλησης των ορυκτών πόρων και υπολογίζει την ποσότητα του εξαγόμενου ορυκτού καυσίμου, με βάση τη χαμηλότερη αξία της θέρμανσης που μπορεί να προσφέρει. Η μονάδα είναι  $kg$  λαδιού eq. (1  $kg$  ισοδύναμου λαδιού έχει χαμηλότερη τιμή 42 MJ).

#### **Εξάντληση ορυκτών (Minerals depletion)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού για την εξάντληση των ορυκτών πόρων είναι η μείωση της ποιότητας τους. Η μονάδα είναι  $kg Fe eq$ .

#### **Εξάντληση γλυκού νερού (Freshwater depletion)**

Ο παράγοντας χαρακτηρισμού της κατανάλωσης φρέσκου νερού. Η μονάδα είναι  $m^3$ .

### **4.1. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα πυρομεταλλουργικών μεθόδων**

Όπως προαναφέρθηκε, η πυρομεταλλουργία βασίζεται στις υψηλές θερμοκρασίες πύρωσης, οι οποίες είναι ενεργειακά κοστοβόρες. Αυτό σε συνδυασμό με τις εκπομπές αέριων ρύπων που εμφανίζει την καθιστά μία πάρα πολύ επιζήμια μέθοδο τόσο ως προς το οικονομικό όσο και ως προς το περιβαλλοντικό σκέλος της.

Η ανάλυση του περιβαλλοντικού της αποτυπώματος βασίστηκε στη μέθοδο της τήξης του δείγματος, αφού πρώτα έχει αναμιχθεί με τον συλλέκτη, τους παράγοντες ροής και το αναγωγικό μέσο. Αναλυτικότερα, η διαδικασία μελετήθηκε για ανάκτηση των PGMs από 1  $kg$  δείγματος εξαντλημένου καταλύτη. Λόγω της έλλειψης δεδομένων περιβαλλοντικού αποτυπώματος από βιβλιογραφικές πηγές, συλλέχθηκαν οι πρώτες ύλες και η κατανάλωση ενέργειας μίας πυρομεταλλουργικής διαδικασίας ανάκτησης μετάλλων της ομάδας της

πλατίνας και μέσω του προγράμματος SimaPro υπολογίστηκε το περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Παρακάτω αναφέρονται οι συνθήκες και τα χημικά αντιδραστήρια της διεργασίας:

Πίνακας 19. Δεδομένα πυρομεταλλουργικής μεθόδου. [28]

	Χημική ένωση	Ποσότητα	Μονάδα
<b>Αρχικά</b>	Pt	287	mg
	Pd	1024	mg
	Rh	199	mg
<b>Εισροές</b>	Sample	1	kg
	CaO	0,45	kg
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2065	kg
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,0425	kg
	CaF <sub>2</sub>	0,05	kg
	Fe	0,125	kg
	C	0,025	kg
	Electricity	65,25	kWh
<b>Εκροές</b>	Fe-PGMs alloy	0,14	kg
	Slag	0,86	kg
<b>Απόδοση</b>	Pt	282	mg
	Pd	1004	mg
	Rh	195	mg

Η διαδικασία αυτή πέτυχε ποσοστά ανάκτησης 99% και για τα τρία μέταλλα καθιστώντας την κατάλληλη για χρήση της ως βασική πυρομεταλλουργική μέθοδο για την σύγκριση της με την υδρομεταλλουργία. Αναλυτικότερα, το λογισμικό του SimaPro φαίνεται παρακάτω:

Products								
Outputs to technosphere: Products and co-products	Amount	Unit	Quantity	Allocation	Waste type	Category	Comment	
Monolith	1	kg	Mass	100 %	not defined	Agric...\Infrastructure		
Add								
Outputs to technosphere: Avoided products	Amount	Unit	Distribution	SD2 or 2SD	Min	Max	Comment	
Add								
Inputs								
Inputs from nature	Sub-compartment	Amount	Unit	Distribution	SD2 or 2SD	Min	Max	Comment
Add								
Inputs from technosphere: materials/fuels							Amount	Unit
Carbon black (GLO)  market for   Cut-off, U							0,03	kg
Iron ore concentrate (GLO)  market for iron ore concentrate   Cut-off, U							0,13	kg
Quicklime, milled, loose (RoW)  market for quicklime, milled, loose   Cut-off, U							0,45	kg
Soda ash, dense (GLO)  market for   Cut-off, U							0,21	kg
Borax, anhydrous, powder (GLO)  market for   Cut-off, U							0,04	kg
Fluorspar, 97% purity (GLO)  market for   Cut-off, U							0,05	kg
Add								
Inputs from technosphere: electricity/heat				Amount	Unit	Distribution	SD2 or 2SD	Min
Electricity, low voltage (RER)  market group for   Cut-off, U				65,25	kWh	Undefined		

Εικόνα 45. Οι εισροές της πυρομεταλλουργίας.

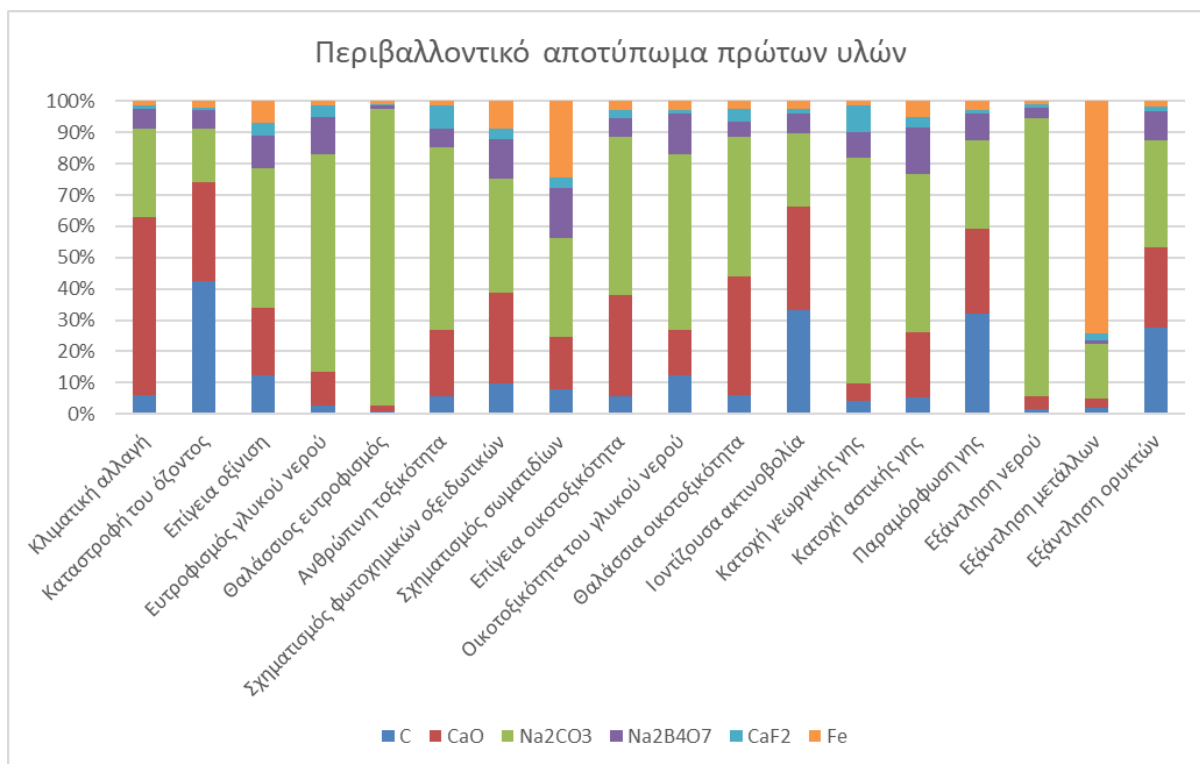
Outputs to technosphere: Waste and emissions to treatment	Amount	Unit
Blast furnace slag (RoW)  treatment of blast furnace slag, residual material landfill   APOS, U	0,86	kg
Spent automobile catalyst (RoW)  treatment of automobile catalyst   APOS, S	0,14	kg

Εικόνα 46. Τα προϊόντα της πυρομεταλλουργίας.

Πιο συγκεκριμένα, το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), το τετραβορικό νάτριο (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) και το φθοριούχο ασβέστιο (CaF<sub>2</sub>) προστέθηκαν στο σύστημα με βάση τις δεύτερες ονομασίες τους, Quicklime, Soda ash, Borax, Fluorspar αντίστοιχα, ενώ το σίδηρο και ο άνθρακας προστέθηκαν με τις συνήθεις ονομασίες τους Iron και Carbon αντίστοιχα. Τέλος, προστέθηκε και η ηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιήθηκε για αυτή τη διαδικασία, η οποία υπολογίστηκε από τη βιβλιογραφία. Παρακάτω παρουσιάζεται το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της πυρομεταλλουργίας:

Πίνακας 20. Ποσοστιαίο περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών.

Κατηγορία	C (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (%)	CaF <sub>2</sub> (%)	Fe (%)
Κλιματική αλλαγή (Climate change)	6,10	56,95	28,06	6,55	1,11	1,23
Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)	42,30	31,78	17,01	6,00	0,79	2,13
Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)	12,24	21,50	44,72	10,70	3,87	6,98
Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)	2,72	10,87	69,53	11,76	3,68	1,45
Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)	0,71	1,98	94,84	1,22	0,32	0,92
Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)	5,80	20,89	58,60	5,85	7,39	1,48
Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)	9,64	29,26	36,26	12,73	3,22	8,88
Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)	7,89	16,82	31,55	16,17	3,16	24,41
Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)	5,51	32,64	50,50	5,95	2,51	2,89
Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)	12,33	14,55	56,26	12,77	1,40	2,68
Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)	6,11	37,89	44,52	4,89	4,22	2,38
Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)	33,23	33,14	23,35	6,54	1,37	2,37
Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)	4,24	5,62	72,18	7,97	8,77	1,22
Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)	5,34	20,92	50,32	15,02	3,35	5,04
Παραμόρφωση γης (Natural land transformation)	32,03	27,21	28,28	8,61	1,17	2,70
Εξάντληση νερού (Water depletion)	1,42	4,34	88,93	3,41	0,99	0,89
Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)	1,73	2,99	17,72	1,17	2,05	74,34
Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)	27,50	25,82	34,33	9,35	1,28	1,73



Διάγραμμα 11. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα και πίνακα, παρατηρείται ότι η Soda ash ή αλλιώς το ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) κατέχει το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα σχεδόν σε όλες τις κατηγορίες. Αναλυτικότερα, το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ηγείται στις 13 από τις 18 κατηγορίες συνεισφέροντας περισσότερο στην κατηγορία του Θαλάσσιου ευτροφισμού (Marine eutrophication) και λιγότερο στην Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion) με 94,84% και 17,01% αντίστοιχα, το οποίο οφείλεται και στη ποσότητα στην οποία χρησιμοποιείται σε σχέση με τα υπόλοιπα αντιδραστήρια. Ο άνθρακας φαίνεται πως έχει σημαντική συνεισφορά στις κατηγορίες Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion), Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation), Παραμόρφωση γης (Natural land transformation) και Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion) παρόλο που χρησιμοποιείται σε πολύ μικρή ποσότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα. Το αποτύπωμα του  $\text{CaO}$  δραστηριοποιείται κυρίως στις κατηγορίες της Κλιματικής αλλαγής (Climate change), Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion), Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification), Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity), Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation), Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity), Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity) και Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation), με την κύρια πηγή μόλυνσης του να είναι η Καταστροφή του όζοντος με 42,30%. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως τα  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaF}_2$  και  $\text{Fe}$  δεν συμμετέχουν πολύ στις κατηγορίες μόλυνσης του περιβάλλοντος σε σχέση με τα υπόλοιπα αντιδραστήρια, εκτός από το σίδηρο, ο οποίος κατέχει το μείζονα ρόλο στην Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion). Συγκριτικά με τις ποσότητες στις οποίες χρησιμοποιούνται, παρατηρείται ότι το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  είναι το πιο επιζήμιο χημικό αντιδραστήριο της μεθόδου της πυρομεταλλουργίας.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζεται το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των πρώτων υλών της μεταλλουργίας στις μονάδες μέτρησης της αντίστοιχης κατηγορίας, ώστε να μπορεί να γίνει ένας μικρός συσχετισμός σε σχέση με την μόλυνση που προκαλούν.

Πίνακας 21. Ποσοτικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών.

Κατηγορία	Μονάδα	Συνολικό
Κλιματική αλλαγή (Climate change)	kg CO <sub>2</sub> eq	0,9090
Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)	kg CFC-11 eq	2,2E-09
Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)	kg SO <sub>2</sub> eq	0,0023
Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)	kg P eq	1,5E-06
Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)	kg N eq	0,0007
Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)	kg 1,4-DB eq	0,0615
Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)	kg NMVOC	0,0019
Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)	kg PM10 eq	0,0014
Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)	kg 1,4-DB eq	0,0001
Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)	kg 1,4-DB eq	0,0006
Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)	kg 1,4-DB eq	0,0010
Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)	kBq U235 eq	0,0293
Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)	m <sup>2</sup> a	0,0137
Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)	m <sup>2</sup> a	0,0065
Παραμόρφωση γης (Natural land transformation)	m <sup>2</sup>	0,0002
Εξάντληση νερού (Water depletion)	m <sup>3</sup>	0,0049
Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)	kg Fe eq	0,1349
Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)	kg oil eq	0,1992

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται κατανοητό ότι για την επεξεργασία 1 kg δείγματος καταλύτη οι εκπομπές των χημικών αντιδραστηρίων δεν είναι μεγάλες. Ωστόσο, συγκριτικά με τα αποτελέσματα της υδρομεταλλουργίας, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω, η θεώρηση αυτή μπορεί να αλλάξει. Παρατηρείται ότι τη μεγαλύτερη επίδραση την έχει στην κατηγορία της Κλιματικής αλλαγής (Climate change) με συνολική εκπομπή 0,9090 kg CO<sub>2</sub> eq.

Όσον αφορά την επίδραση του ηλεκτρισμού στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, τοποθετείται ξεχωριστά από τα χημικά αντιδραστήρια τόσο για λόγους σύγκρισης των αντιδραστηρίων όσο και γιατί κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό περιβαλλοντικού αποτυπώματος με διαφορά από τα χημικά αντιδραστήρια. Αναλυτικότερα:

Πίνακας 22. Ποσοστιαίο περιβαλλοντικό αποτύπωμα ηλεκτρικής ενέργειας.

Κατηγορία	Μονάδα	Ηλεκτρική ενέργεια	Μονάδα	Ηλεκτρική ενέργεια
Κλιματική αλλαγή (Climate change)	%	94,35	kg CO <sub>2</sub> eq	25,116
Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)	%	92,57	kg CFC-11 eq	1,11E-06
Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)	%	96,33	kg SO <sub>2</sub> eq	0,111
Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)	%	98,85	kg P eq	0,003
Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)	%	75,83	kg N eq	0,002
Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)	%	93,73	kg 1,4-DB eq	2,580
Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)	%	94,53	kg NMVOC	0,059
Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)	%	94,13	kg PM10 eq	0,040
Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)	%	94,19	kg 1,4-DB eq	0,001
Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)	%	85,19	kg 1,4-DB eq	0,006
Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)	%	93,68	kg 1,4-DB eq	0,025
Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)	%	99,03	kBq U235 eq	4,885
Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)	%	98,76	m <sup>2</sup> a	1,853
Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)	%	92,20	m <sup>2</sup> a	0,206
Παραμόρφωση γης (Natural land transformation)	%	95,97	m <sup>2</sup>	0,003
Εξάντληση νερού (Water depletion)	%	98,56	m <sup>3</sup>	0,469
Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)	%	87,57	kg Fe eq	1,090
Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)	%	95,71	kg oil eq	6,929

Παρατηρείται πως σε σχέση με τα χημικά αντιδραστήρια, η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας καταλαμβάνει όλες τις κατηγορίες με ποσοστά επίδρασης μεγαλύτερα από 90%, εκτός από το Θαλάσσιο ευτροφισμό (Marine eutrophication) και την Εξάντληση των μετάλλων (Metal depletion), στις οποίες κατέχουν σημαντικούς ρόλους τα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και Fe

αντίστοιχα. Ωστόσο, η κύρια κατηγορία μόλυνσης είναι η Κλιματική αλλαγή (Climate change), στην οποία τα περίπου 25 kg CO<sub>2</sub> eq. αποτελούν μία υπολογίσιμη ποσότητα.

Όσον αφορά τα προϊόντα της διεργασίας, τα οποία είναι το κράμα σιδήρου-μέταλλα της ομάδας της πλατίνας και η σκωρία (slag) που περιέχει όλα τα υπόλοιπα χημικά αντιδραστήρια. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:

Πίνακας 23. Ποσοστό επίδρασης προϊόντων.

Κατηγορία	Slag (%)	Fe-PGMs alloy (%)
Κλιματική αλλαγή (Climate change)	45%	55%
Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)	45%	55%
Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)	32%	68%
Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)	20%	80%
Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)	45%	55%
Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)	61%	39%
Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)	44%	56%
Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)	26%	74%
Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)	33%	67%
Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)	42%	58%
Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)	37%	63%
Ιονίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)	22%	78%
Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)	25%	75%
Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)	74%	26%
Εξάντληση νερού (Water depletion)	20%	80%
Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)	12%	88%
Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)	27%	73%

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα το κράμα σιδήρου-μετάλλων της πλατίνας που σχηματίζεται, επιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό στο περιβάλλον, καθώς η διαδικασία ανάκτησης των μετάλλων είναι πιο επιζήμια. Αντίθετα, το slag, το οποίο περιέχει όλα τα άλλα αντιδραστήρια μαζί καθώς και το δείγμα δίχως τα PGMs διατίθεται προς εναπόθεση, αφού υποστεί μία μικρή επεξεργασία.

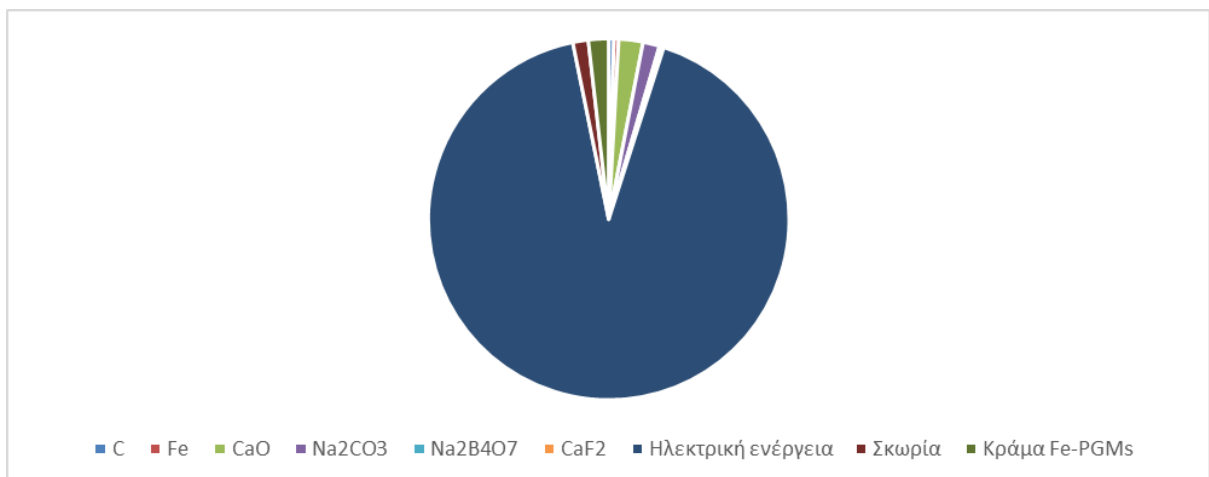


Παρακάτω φαίνεται η επίδραση κάθε σταδίου της διαδικασίας:



Διάγραμμα 12. Κατανομή περιβαλλοντικού αποτυπώματος πυρομεταλλουργίας.

Ο ηλεκτρισμός φαίνεται ότι κατέχει το κύριο ρόλο μόλυνσης της πυρομεταλλουργίας συμβάλλοντας κατά 95% στο συνολικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Τα χημικά αντιδραστήρια κατέχουν εξέχοντα ρόλο στον ευτροφισμό της θαλάσσιας ζωής, ενώ τα προϊόντα και η διαχείριση τους δεν έχουν κομβικό ρόλο στη μόλυνση του περιβάλλοντος, υποδεικνύοντας ότι η μέθοδος αυτή δεν παράγει πολλά παραπροϊόντα ικανά να προσβάλλουν το περιβάλλον.



Διάγραμμα 13. Κατανομή περιβαλλοντικού αποτυπώματος πυρομεταλλουργίας.

Συμπερασματικά, κατά τη μέθοδο της πυρομεταλλουργικής μεθόδου ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από καταλύτες αυτοκινήτων, το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα το καταλαμβάνει η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας με ένα ποσοστό 95%, ενώ από τα χημικά

αντιδραστήρια που συμμετέχουν, το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  είναι το πιο επιζήμιο για το περιβάλλον καταλαμβάνοντας ένα ποσοστό 2,2% μεταξύ των υπολοίπων αντιδραστηρίων. Όσον αφορά τα προϊόντα της μεθόδου, το κράμα σιδήρου-μετάλλων της πλατίνας επηρεάζει κατά 1,1% το περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

## 4.2. Ανάλυση κύκλου ζωής υδρομεταλλουργίας

Η ανάλυση/αξιολόγηση του κύκλου ζωής της παραπάνω υδρομεταλλουργικής μεθόδου έγινε με βάση το λογισμικό SimaPro. Ωστόσο, προτού γίνει χρήση του, είναι ανάγκη να ορίσουμε τα 4 βασικά στάδια της AKZ. Αναλυτικότερα, τα στάδια ορίζονται παρακάτω:

- **Στόχος και πεδίο εφαρμογής:** Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης είναι η ανάλυση της βιωσιμότητας της προαναφερθείσας υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την ανάκτηση των μετάλλων της πλατίνας από του καταλύτες των αυτοκινήτων. Η ανάλυση περιλάμβανε ‘cradle-to-cradle’ ανάλυση, όπου περιλάμβανε την πύρωση, εκχύλιση και διήθηση του δείγματος.
- **Απογραφή δεδομένων:** Τα δεδομένα θα βασιστούν στα πειράματα βιομηχανικής κλίμακας που διενεργήθηκαν, τόσο ως προς τις πρώτες ύλες και την ενέργεια που θα χρησιμοποιηθούν ως inputs, όσο και για τα προϊόντα, τα παραπροϊόντα και τα ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων της διεργασίας.
- **Εκτίμηση επιπτώσεων:** Με τη βοήθεια του προγράμματος SimaPro θα αναλυθούν οι περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις της υδρομεταλλουργίας.
- **Ερμηνεία των αποτελεσμάτων:** Με βάση τα αποτελέσματα θα γίνει σύγκριση με το περιβαλλοντικό και οικονομικό αποτύπωμα της πυρομεταλλουργίας, το οποίο έχει βρεθεί βιβλιογραφικά. Η σύγκριση αυτή θα υποδείξει που υστερεί και που υπερτερεί κάθε μέθοδος και αν η υδρομεταλλουργία αξίζει μια ευκαιρία ως ο βασικός πυλώνας της ανάκτησης των PGMs.

Τα δεδομένα της ανάλυσης του κύκλου ζωής (Life Cycle Inventory), όπως προαναφέρθηκε υπολογίστηκαν από τα πειράματα βιομηχανικής κλίμακας που εκτελέστηκαν στο εργαστήριο, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 24. Λίστα δεδομένων για την ανάλυση κύκλου ζωής.

Δεδομένα ανάλυσης κύκλου ζωής (LCI)		
Υλικό	Ποσότητα	Μονάδα
<b>Αρχικά PGMs</b>		
Pt	6071	mg
Pd	-	mg
Rh	-	mg
<b>Εισροές</b>		
Μονόλιθος	1,49	kg
HCl	0,23	kg
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,04	kg
NaCl	0,56	kg
Απιονισμένο νερό	3,62	kg
Ηλεκτρισμός	20,28	kWh
<b>Εκροές</b>		
Διήθημα	2,17	kg
Εκπλύσεις	2,5	kg
Στερεό υπόλειμμα	1,49	kg
<b>Απόδοση</b>		
Pt	5444	mg
Pd	-	mg
Rh	-	mg
Σ PGMs	5444	mg

Για τον υπολογισμό του παραπάνω πίνακα, ορισμένες μετατροπές έπρεπε να γίνουν. Αρχικά για να υπολογιστεί η ποσότητα της πλατίνας σε mg έπρεπε να γίνει μετατροπή της από ppm. Αναλυτικότερα, η αρχική συγκέντρωση της στο δείγμα ήταν 4083 ppm, το οποίο σημαίνει πως σε 1 kg δείγματος καταλύτη περιέχονταν 4083 mg Pt. Με αναγωγή του στη ποσότητα του δείγματος του πειράματος υπολογίστηκε η ποσότητα στο προς εκχύλιση δείγμα:

$$\text{Μάζα}_{\text{Pt,αρχ}} = \text{Μάζα}_{\text{Pt,1kg}} * \frac{\text{Μάζα}_{\text{Μονόλιθου}}}{1 \text{ kg}} = 1,487 \text{ kg} * 4083 \frac{\text{mg}}{1 \text{ kg}} = \mathbf{6071 \text{ mg Pt}}$$

Η διαδικασία αυτή έγινε και για την τελική ποσότητα της πλατίνας, για την οποία χρειάστηκε να υπολογιστεί η ποσότητα που περιείχε το διήθημα, οι εκπλύσεις και το στερεό υπόλειμμα, αφού όπως έχει προαναφερθεί, οι συγκεντρώσεις της θα μετρηθούν από το XRF για το στερεό υπόλειμμα και το ICP για το διήθημα και τις εκπλύσεις.

Στη συνέχεια, για να γίνει μετατροπή των ποσοτήτων των HCl και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε μονάδα μάζας, χρησιμοποιήθηκε η πυκνότητα κάθε στοιχείου, η οποία αναγραφόταν στο μπουκάλι της εκάστοτε εταιρείας και η καθαρότητα κάθε διαλύματος στο εκάστοτε αντιδραστήριο αφού οι μάζες στον παραπάνω πίνακα αντικατοπτρίζουν τις καθαρές ουσίες και όχι τα διαλύματα τους. Στον παρακάτω πίνακα αντικατοπτρίζονται οι ποσότητες των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος της εκχύλισης:

Πίνακας 25. Συνθήκες αντιδραστηρίων της εκχύλισης.

Αντιδραστήριο	Ποσότητα	Μονάδα
HCl	528	ml
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77	ml
NaCl	561	g

Πίνακας 26. Συνθήκες μετατροπής.

Κατάσταση	Ιδιότητες	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1,19	1,4425
Πείραμα	Καθαρότητα (%)	37	35
LCI	Καθαρότητα (%)	30	50

Αρχικά, δύναται να αναλυθεί η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε, ώστε να παρθούν όλα τα δεδομένα. Το αρχικό διάλυμα HCl καθαρότητας 37% περιέχει ποσότητα καθαρού HCl. Η ποσότητα αυτή υπολογίζεται παρακάτω με χρήση της απλής μεθόδου των τριών:

$$\begin{aligned} \text{Μάζα}_{\text{καθαρό HCl}} &= 0,37 * \text{Μάζα}_{\text{Διαλύματος HCl}} = 0,37 * \rho_{\text{HCl}} * V_{\text{HCl}} = 0,37 * 1,19 * 528 \\ &= \mathbf{0,23 \text{ kg HCl}} \end{aligned}$$

Το υπόλοιπο διάλυμα αποτελείται κυρίως από νερό, το οποίο υπολογίστηκε και προστέθηκε στην τελική ποσότητα του απιονισμένου νερού:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{HCl},30\%} - m_{\text{καθαρού HCl}} = 100 * \frac{0,23}{30} - 0,23 = \mathbf{0,543 \text{ kg H}_2\text{O}}$$

Η ίδια μέθοδος ακολουθήθηκε και για το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> με τα αποτελέσματα των υπολογισμών να παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 27. Προσδιορισμός των αντιδραστηρίων.

Αντιδραστήριο	Κατάσταση	Ποσότητα	Μονάδα
HCl	Καθαρό HCl	0,23	kg
	Διάλυμα H <sub>2</sub> O	0,543	kg
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Καθαρό H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,04	kg
	Διάλυμα H <sub>2</sub> O	0,039	kg

Οι μετατροπές αυτές πραγματοποιήθηκαν προκειμένου οι ποσότητες των αντιδραστηρίων να εισαχθούν στο υπολογιστικό πρόγραμμα SimaPro, το οποίο θα υπολογίσει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διεργασίας, αφού έχει περιορισμένες βάσεις δεδομένων. Αναλυτικότερα, το λογισμικό εισαγωγής των δεδομένων παρουσιάζεται παρακάτω:

Products						
Outputs to technosphere: Products and co-products	Amount	Unit	Quantity	Allocation	Waste type	
PGMs	1,49	kg	Mass	100 %	not defined	
Add						
Outputs to technosphere: Avoided products	Amount	Unit	Distribution	SD2 or 2SD	Min	
Add						
Inputs						
Inputs from nature	Sub-compartment	Amount	Unit	Distribution	SD2 or 2SD	Min
Add						
Inputs from technosphere: materials/fuels						
Hydrochloric acid, without water, in 30% solution state (RER)  market for   Cut-off, U						
Hydrogen peroxide, without water, in 50% solution state (RoW)  market for hydrogen peroxide, without water, in 50% solution state   Cut-off, U						
Sodium chloride, powder (GLO)  market for   Cut-off, U						
Water, deionised (Europe without Switzerland)  market for water, deionised   Cut-off, U						
Add						
Inputs from technosphere: electricity/heat				Amount	Unit	
Electricity, low voltage (RER)  market group for   Cut-off, U				20,28	kWh	

Εικόνα 47. Εισροές της υδρομεταλλουργίας.

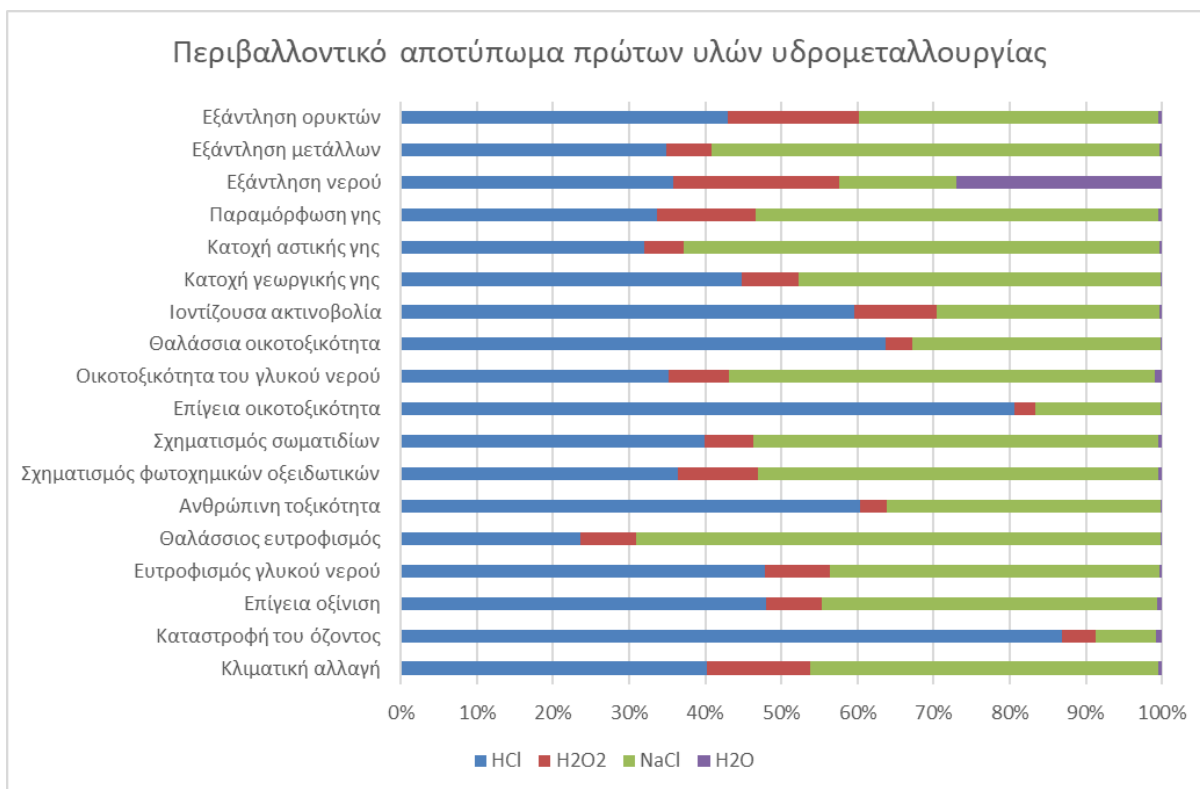
Outputs to technosphere: Waste and emissions to treatment	Amount	Unit
Spent solvent mixture (Europe without Switzerland)  treatment of spent solvent mixture, hazardous	2,17	kg
Wastewater, average (Europe without Switzerland)  market for wastewater, average   Cut-off, U	2,5	m3
Inert waste, for final disposal (RoW)  treatment of inert waste, inert material landfill   Cut-off, U	1,49	kg

Εικόνα 48. Εκροές της υδρομεταλλουργίας.

Όπως παρατηρείται προστέθηκαν τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, καθώς και τα προϊόντα της. Το διήθημα (spent solvent mixture), οι εκπλύσεις (wastewater) και το στερεό υπόλειμμα (inert waste). Με βάση αυτά τα αντιδρώντα και προϊόντα προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 28. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών υδρομεταλλουργίας.

Κατηγορία	HCl (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	NaCl (%)	DI H <sub>2</sub> O (%)
Κλιματική αλλαγή (Climate change)	40,16	13,70	<b>45,67</b>	0,47
Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)	<b>86,82</b>	4,48	7,85	0,85
Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)	<b>48,03</b>	7,27	44,10	0,60
Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)	<b>47,79</b>	8,53	43,39	0,29
Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)	23,63	7,33	<b>68,82</b>	0,22
Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)	<b>60,31</b>	3,60	35,88	0,21
Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)	36,37	10,53	<b>52,68</b>	0,42
Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)	39,96	6,43	<b>53,07</b>	0,55
Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)	<b>80,68</b>	2,73	16,40	0,19
Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)	35,22	7,93	<b>55,90</b>	0,95
Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)	<b>63,66</b>	3,58	32,53	0,24
Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)	<b>59,58</b>	10,88	29,26	0,28
Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)	44,85	7,48	<b>47,45</b>	0,21
Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)	32,00	5,24	<b>62,35</b>	0,40
Παραμόρφωση γης (Natural land transformation)	33,60	13,00	<b>52,98</b>	0,42
Εξάντληση νερού (Water depletion)	<b>35,86</b>	21,80	15,33	27,01
Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)	34,88	5,93	<b>58,91</b>	0,28
Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)	<b>43,00</b>	17,17	39,39	0,44



Διάγραμμα 14. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα πρώτων υλών υδρομεταλλουργίας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρείται ότι οι κύριοι εκφραστές του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της υδρομεταλλουργικής μεθόδου είναι το υδροχλωρικό οξύ και το χλωριούχο νάτριο. Τα ποσοστά τους συνδυαστικά κυμαίνονται μεταξύ 80-95% σε όλες τις κατηγορίες. Μεγαλύτερη επίδραση του υδροχλωρικού οξέος φαίνεται πως είναι στην κατηγορία της Καταστροφής του όζοντος (Ozone depletion) με 86,82% και μικρότερη στο Θαλάσσιο ευτροφισμό (Marine eutrophication) με 23,63%. Αντίστοιχα, το χλωριούχο νάτριο επιδρά περισσότερο στο Θαλάσσιο ευτροφισμό (Marine eutrophication) με 68,82% και λιγότερο στην Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion) με 7,85%. Το υδροχλωρικό οξύ φαίνεται ότι έχει σημαντικό ρόλο στην Εξάντληση του νερού (Water depletion), ενώ το απιονισμένο νερό το ίδιο, λόγω της μεγάλης ποσότητας χρήσης του. Το υδροχλωρικό οξύ είναι το πιο ρυπογόνο αντιδραστήριο σε όλες τις κατηγορίες, ιδιαίτερα στη καταστροφή του όζοντος όπου συνεισφέρει σε ένα ποσοστό 87%. Το χλωριούχο νάτριο ακολουθεί με ένα συνολικό ποσοστό 43% συγκριτικά με τα υπόλοιπα χημικά αντιδραστήρια. Τέλος, το υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν έχει σημαντικό αντίκτυπο, ενώ το απιονισμένο νερό δεν φαίνεται πως έχει κάποια συνεισφορά.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζεται το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των πρώτων υλών της υδρομεταλλουργίας στις μονάδες μέτρησης της αντίστοιχης κατηγορίας, ώστε να μπορεί να γίνει ένας μικρός συσχετισμός σε σχέση με την μόλυνση που προκαλούν.

Πίνακας 29. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα χημικών αντιδραστηρίων.

Κατηγορία	Μονάδα	Ποσότητα
Κλιματική αλλαγή (Climate change)	kg CO <sub>2</sub> eq	0,323
Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)	kg CFC-11 eq	1E-07
Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)	kg SO <sub>2</sub> eq	0,002
Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)	kg P eq	2E-05
Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)	kg N eq	9E-05
Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)	kg 1,4-DB eq	0,133
Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)	kg NMVOC	0,001
Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)	kg PM10 eq	0,001
Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)	kg 1,4-DB eq	1E-04
Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)	kg 1,4-DB eq	2E-04
Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)	kg 1,4-DB eq	0,002
Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)	kBq U235 eq	0,026
Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)	m <sup>2</sup> a	0,025
Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)	m <sup>2</sup> a	0,006
Παραμόρφωση γης (Natural land transformation)	m <sup>2</sup>	6E-05
Εξάντληση νερού (Water depletion)	m <sup>3</sup>	0,014
Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)	kg Fe eq	0,057
Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)	kg oil eq	0,097

Παρατηρείται δηλαδή ότι οι πρώτες ύλες της υδρομεταλλουργικής μεθόδου δεν μολύνουν σε σημαντικό βαθμό το περιβάλλον, ενώ η μόνη κατηγορία που ίσως προσβάλλεται είναι η Κλιματική αλλαγή (Climate change).

Όπως συνέβη στην πυρομεταλλουργία, έτσι και στην υδρομεταλλουργία το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της χρήσης της ενέργειας κατέχει το μεγαλύτερο ρόλο.



Πίνακας 30. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα ενέργειας υδρομεταλλουργίας.

Κατηγορία	Μονάδα	Ηλεκτρισμός	Μονάδα	Ηλεκτρισμός
<b>Κλιματική αλλαγή (Climate change)</b>	kg CO2 eq	5,239	%	57,31%
<b>Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)</b>	kg CFC-11 eq	2,32E-07	%	51,77%
<b>Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)</b>	kg SO2 eq	0,023	%	69,78%
<b>Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)</b>	kg P eq	5,76E-04	%	26,32%
<b>Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)</b>	kg N eq	4,84E-04	%	1,41%
<b>Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)</b>	kg 1,4-DB eq	0,538	%	60,21%
<b>Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)</b>	kg NMVOC	0,012	%	66,94%
<b>Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)</b>	kg PM10 eq	0,008	%	67,01%
<b>Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)</b>	kg 1,4-DB eq	3,03E-04	%	9,89%
<b>Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)</b>	kg 1,4-DB eq	0,001	%	1,03%
<b>Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)</b>	kg 1,4-DB eq	0,005	%	18,46%
<b>Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)</b>	kBq U235 eq	1,019	%	93,05%
<b>Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)</b>	m2a	0,387	%	89,03%
<b>Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)</b>	m2a	0,043	%	40,54%
<b>Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)</b>	kg Fe eq	0,001	%	44,54%
<b>Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)</b>	kg oil eq	0,098	%	80,64%

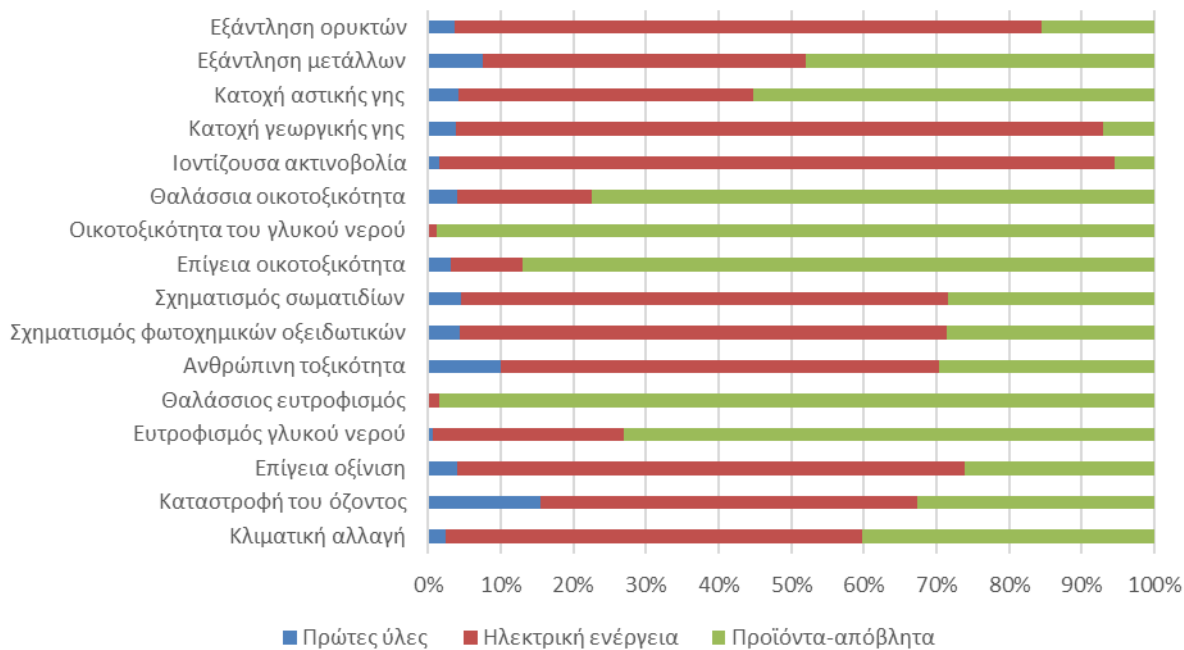
Η ενέργεια φαίνεται πως κατέχει τον κύριο ρόλο στις κατηγορίες Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation), Κατοχή αγροτικής γης (Agricultural land occupation) και Εξάντληση των ορυκτών (Fossil depletion). Η μείωση του ποσοστού επιδραστικότητας της ενέργειας στην υδρομεταλλουργία οφείλεται στα πολλά παραπροϊόντα που έχει αυτή η μέθοδος. Αναλυτικότερα:

Πίνακας 31. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα προϊόντων.

Κατηγορία	Διήθημα (%)	Εκπλύσεις (%)	Στερεό υπόλειμμα(%)
Κλιματική αλλαγή (Climate change)	78,09%	21,77%	0,14%
Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)	60,40%	38,45%	1,15%
Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)	15,60%	83,97%	0,43%
Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)	1,84%	98,16%	0,00%
Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)	0,30%	99,70%	0,01%
Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)	10,41%	89,47%	0,13%
Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)	25,30%	73,66%	1,05%
Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)	17,39%	82,12%	0,50%
Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)	81,29%	18,69%	0,02%
Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)	97,05%	2,95%	0,00%
Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)	80,63%	19,34%	0,03%
Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)	27,70%	71,29%	1,01%
Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)	17,51%	81,60%	0,89%
Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)	5,56%	92,69%	1,75%
Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)	6,34%	93,56%	0,10%
Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)	34,22%	64,53%	1,25%

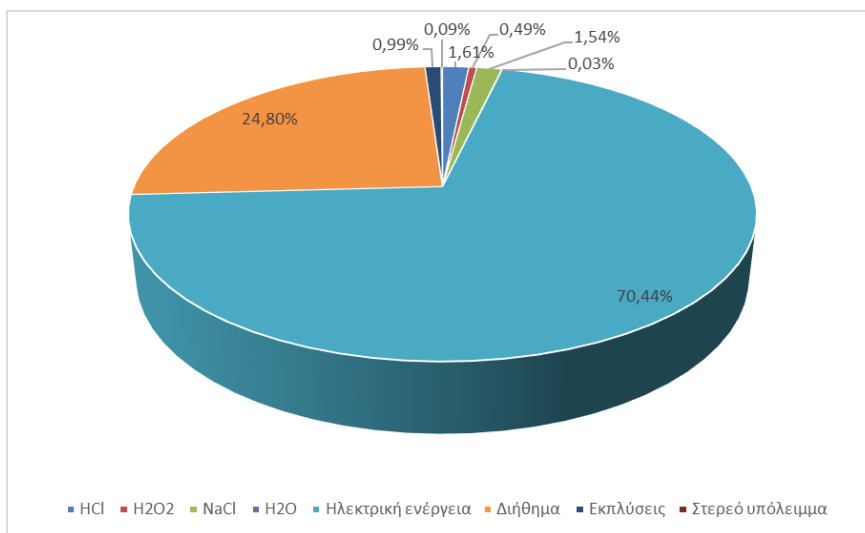
Έτσι παρατηρείται ότι τα παραπροϊόντα αυτής της μεθόδου (διήθημα, στερεό υπόλειμμα, εκπλύσεις) κατέχουν μαζί με την ενέργεια σημαντικό ρόλο στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Το διήθημα και οι εκπλύσεις κατέχουν σημαντικό ρόλο κυρίως λόγω του ότι αποτελούν το υγρό στοιχείο της διαδικασίας, οπότε δύναται και σε μεγαλύτερη μετεπεξεργασία τους. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι εκπλύσεις είναι το πιο επιζήμιο προϊόν από τα τρία, με το διήθημα να ακολουθεί.

### Περιβαλλοντικό αποτύπωμα παραγόντων υδρομεταλλουργίας



Διάγραμμα 15. Κατανομή περιβαλλοντικού αποτυπώματος υδρομεταλλουργίας.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, η διαχείριση των αποβλήτων είναι η κύρια πηγή μόλυνσης στις 7 από 16 κατηγορίες (26% συνολική συνεισφορά). Η ηλεκτρική ενέργεια πρωταγωνιστεί στις υπόλοιπες εννιά κατηγορίες με την κατηγορία της ιοντίζουσας ακτινοβολίας να επηρεάζεται περισσότερο σε ένα ποσοστό 93%. Οι τρεις κύριες κατηγορίες, τις οποίες επηρεάζει περισσότερο ο ηλεκτρισμός είναι η κατοχή γεωργικής γης, η ιοντίζουσα ακτινοβολία και η εξάντληση ορυκτών. Οι πρώτες ύλες, συγκριτικά με τη διαχείριση των αποβλήτων και τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας, δεν συνεισφέρουν σημαντικά στην μόλυνση του περιβάλλοντος, κυρίως λόγω της μικρής ποσότητας τους για την επεξεργασία περίπου 1,5 kg καταλύτη.



Διάγραμμα 16. Αναλυτικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα υδρομεταλλουργίας.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι το κύριο περιβαλλοντικό αποτύπωμα της υδρομεταλλουργίας παράγεται από τη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας και τη διαχείριση του διηθήματος και των εκπλύσεων.

Όσον αφορά την επίδραση της πύρωσης στην ανάκτηση των μετάλλων, καθώς και στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα της μεθόδου ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Αρχικά, δείγμα καταλύτη υπέστη πύρωση και εκχυλίστηκε δύο φορές, ώστε να προκύψει μία σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων τόσο ως προς τα ποσοστά ανάκτησης, όσο και ως προς το περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Όσον αφορά τις πρώτες ύλες αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 32. Δεδομένα υδρομεταλλουργίας χωρίς πύρωση.

Αντιδραστήριο	Ποσότητα	Μονάδα
<b>ΑΡΧΙΚΑ PGMs</b>		
<b>Pt</b>	4206	mg
<b>Pd</b>	-	mg
<b>Rh</b>	-	mg
<b>ΕΙΣΡΟΕΣ</b>		
<b>Μονόλιθος</b>	<b>1,49</b>	<b>kg</b>
<b>HCl</b>	0,46	kg
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0,08	kg
<b>NaCl</b>	1,12	kg
<b>H<sub>2</sub>O</b>	7,24	kg
<b>Ηλεκτρική ενέργεια</b>	11	kWh
<b>ΕΚΡΟΕΣ</b>		
<b>Διήθημα</b>	4,34	kg
<b>Εκπλύσεις</b>	5	kg
<b>Στερεό υπόλειμμα</b>	2,98	kg
<b>ΑΠΟΔΟΣΗ</b>		
<b>Pt</b>	2574	mg
<b>Pd</b>	-	mg
<b>Rh</b>	-	mg
<b>Σ PGMs</b>	2574	mg
<b>ΑΝΑΚΤΗΣΗ</b>		
<b>Pt</b>	61	%

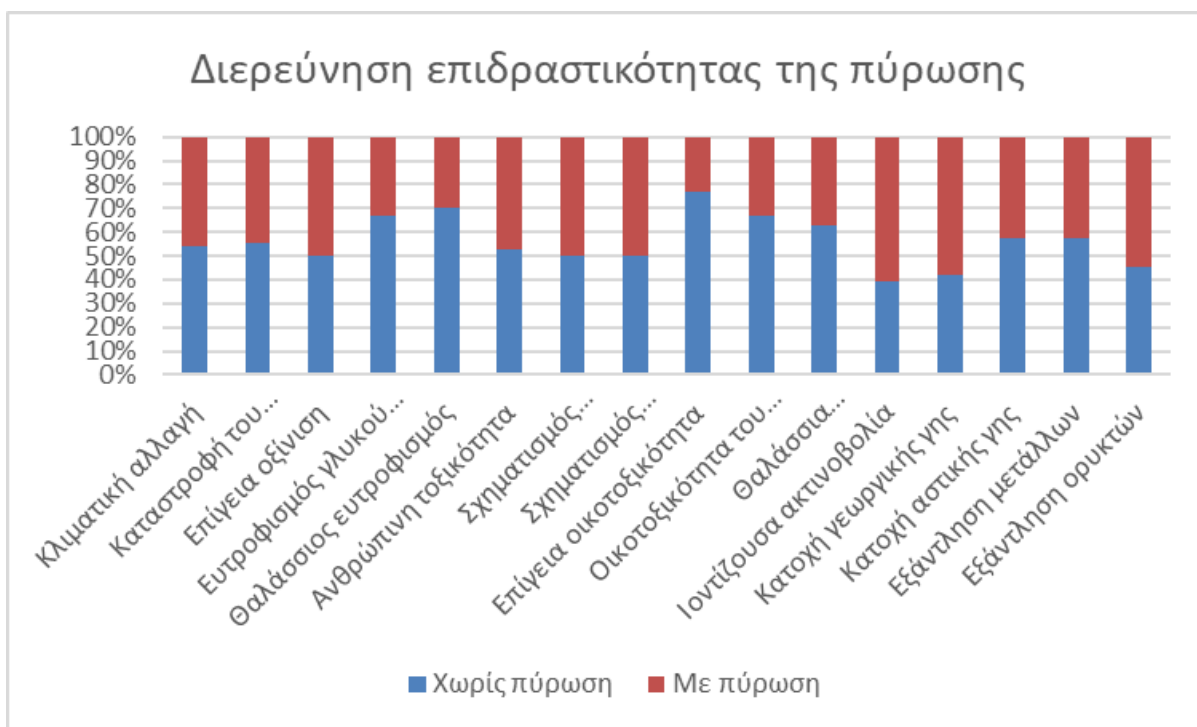
Αναλυτικότερα, η συνολική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε την ίδια υδρομεταλλουργική μέθοδο, χωρίς πύρωση. Η εκχύλιση του δείγματος έγινε δύο φορές, ώστε να αυξηθεί το ποσοστό ανάκτησης της πλατίνας, αλλά και να μπορεί να γίνει μία σύγκριση με την καθιερωμένη μέθοδο. Με λίγα λόγια, όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα προστέθηκαν οι διπλάσιες ποσότητες όλων των εισροών (inputs) και εκροών (outputs). Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 33. Σύγκριση επίδρασης πύρωσης στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Κατηγορία	Μονάδα	Χωρίς πύρωση	Με πύρωση
Κλιματική αλλαγή (Climate change)	kg CO <sub>2</sub> eq	10,63	9,14
Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)	kg CFC-11 eq	5,59E-07	4,49E-07
Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)	kg SO <sub>2</sub> eq	0,03	0,03
Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)	kg P eq	0,004	0,002
Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)	kg N eq	0,07	0,03
Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)	kg 1,4-DB eq	1,00	0,89
Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)	kg NMVOC	0,02	0,02
Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)	kg PM10 eq	0,01	0,01
Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)	kg 1,4-DB eq	0,01	0,003
Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)	kg 1,4-DB eq	0,26	0,13
Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)	kg 1,4-DB eq	0,05	0,03
Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)	kBq U235 eq	0,71	1,09
Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)	m <sup>2</sup> a	0,31	0,43
Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)	m <sup>2</sup> a	0,15	0,11
Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)	kg Fe eq	0,69	0,51
Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)	kg oil eq	1,48	1,79

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, γίνεται κατανοητό πως η διαδικασία της πύρωσης του δείγματος για την απομάκρυνση οργανικών ουσιών, όχι μόνο αυξάνει σημαντικά το

ποσοστό ανάκτησης της πλατίνας (90% με πύρωση, 40% χωρίς πύρωση με μία εκχύλιση, 61% με δύο εκχυλίσεις), αλλά και μειώνει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διαδικασίας, εάν αυτή γινόταν μέχρι να φτάσει υψηλά ποσοστά ανάκτησης της πλατίνας. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι 10,63 kg CO<sub>2</sub> eq. εκπέμπονται συνολικά χωρίς τη διαδικασία της πύρωσης και 9,14 kg CO<sub>2</sub> eq. με την προσθήκη της πύρωσης. Η διαφορά αυτή παρατηρείται σε όλες τις περιβαλλοντικές κατηγορίες που εξετάζονται, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 17. Σύγκριση συνεισφοράς της πύρωσης.

Συμπερασματικά, η πύρωση αυξάνει το ποσοστό ανάκτησης σε επίπεδο που μπορεί να συγκριθεί με αυτό της πυρομεταλλουργίας, ενώ παράλληλα μειώνει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα σε σχέση με μία υδρομεταλλουργική μέθοδο, η οποία χωρίς πύρωση θα έφτανε ποσοστό ανάκτησης 60%. Αξίζει να αναφερθεί πως η πύρωση συμβαίνει μόνο σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται από βενζινοκίνητα αυτοκίνητα, δηλαδή καταλύτες DOC, οι οποίοι περιέχουν μόνο πλατίνα.

### 4.3. Σύγκριση πυρομεταλλουργίας-υδρομεταλλουργίας

Όπως προαναφέρθηκε, η πυρομεταλλουργία αποτελεί τη βασική μέθοδο ανάκτησης μετάλλων της ομάδας της πλατίνας από καταλύτες. Η μέθοδος αυτή προσφέρει μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης ροδίου (Rh), ενώ προσφέρεται και για βιομηχανική κλίμακα, σε αντίθεση με την υδρομεταλλουργία. Αντίθετα, η υδρομεταλλουργία προσφέρει αισθητά πολύ μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και είναι και πιο φιλική προς το περιβάλλον. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, θα αναλυθεί παρακάτω κατά πόσο μπορεί να θεωρηθεί η υδρομεταλλουργία ως βιώσιμη μέθοδος ικανή να «εκθρονίσει» την πυρομεταλλουργία.

Αρχικά, αξίζει να αναφερθεί πως η υδρομεταλλουργία κατανάλωσε 20,28 kWh, ενώ η πυρομεταλλουργία 65,25 kWh μόνο για τις διαδικασίες διαχωρισμού των πολύτιμων

μετάλλων. Στην οικονομική επιβάρυνση έρχεται να προστεθεί και ο ακριβός εξοπλισμός που χρειάζεται η πυρομεταλλουργία, την οποία σαν μέθοδο την κατατάσσει πολύ πιο ακριβή από την υδρομεταλλουργία.

Όσον αφορά το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των δύο μεθόδων τα αποτελέσματα των προηγούμενων αναλύσεων θα «ρίξουν φως» στο δίλημμα για το ποια μέθοδο είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον.

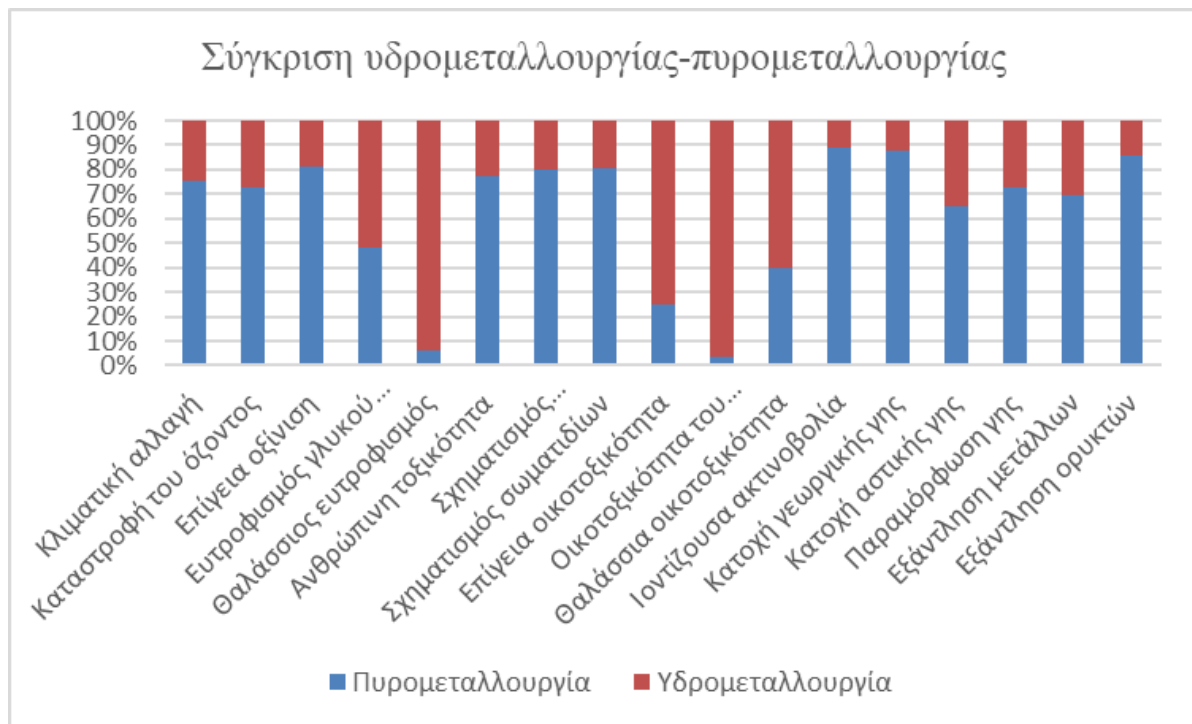
Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά οι ποσότητες μόλυνσης των δύο μεθόδων:

Πίνακας 34. Σύγκριση υδρομεταλλουργίας-πυρομεταλλουργίας.

Κατηγορίες	Μονάδα	Πυρομεταλλουργία	Υδρομεταλλουργία
<b>Κλιματική αλλαγή (Climate change)</b>	kg CO <sub>2</sub> eq	26,62	9,14
<b>Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion)</b>	kg CFC-11 eq	1,2E-06	4,49E-07
<b>Επίγεια οξίνιση (Terrestrial acidification)</b>	kg SO <sub>2</sub> eq	0,11	0,03
<b>Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater eutrophication)</b>	kg P eq	0,003	0,002
<b>Θαλάσσιος ευτροφισμός (Marine eutrophication)</b>	kg N eq	0,003	0,03
<b>Ανθρώπινη τοξικότητα (Human toxicity)</b>	kg 1,4-DB eq	2,75	0,89
<b>Σχηματισμός φωτοχημικών οξειδωτικών (Photochemical oxidant formation)</b>	kg NMVOC	0,06	0,02
<b>Σχηματισμός σωματιδίων (Particulate matter formation)</b>	kg PM10 eq	0,04	0,01
<b>Επίγεια οικοτοξικότητα (Terrestrial ecotoxicity)</b>	kg 1,4-DB eq	0,002	0,003
<b>Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity)</b>	kg 1,4-DB eq	0,01	0,13
<b>Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity)</b>	kg 1,4-DB eq	0,03	0,03
<b>Ιοντίζουσα ακτινοβολία (Ionising radiation)</b>	kBq U235 eq	4,93	1,09
<b>Κατοχή γεωργικής γης (Agricultural land occupation)</b>	m <sup>2</sup> a	1,88	0,43
<b>Κατοχή αστικής γης (Urban land occupation)</b>	m <sup>2</sup> a	0,22	0,11
<b>Παραμόρφωση γης (Natural land transformation)</b>	m <sup>2</sup>	0,003	0,001
<b>Εξάντληση μετάλλων (Metal depletion)</b>	kg Fe eq	1,24	0,51
<b>Εξάντληση ορυκτών (Fossil depletion)</b>	kg oil eq	7,24	1,79

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται ότι η πυρομεταλλουργία υπερέχει στις περισσότερες κατηγορίες μόλυνσης του περιβάλλοντος σε σχέση με την υδρομεταλλουργία. Το μεγαλύτερο αποτύπωμα και των δύο μεθόδων εμφανίζεται στην κατηγορία της Κλιματικής αλλαγής (Climate change), όπου η πυρομεταλλουργία εκπέμπει 26,62 kg CO<sub>2</sub> eq. και η υδρομεταλλουργία 9,14 kg CO<sub>2</sub> eq. Συγχρόνως, σημαντική συνεισφορά της πυρομεταλλουργίας φαίνεται πως υπάρχει και στην εξάντληση των πόρων, κάτι που οφείλεται στη μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Η κατηγορία της Ιοντίζουσας ακτινοβολίας κατέχει ένα σημαντικό ρόλο στην πυρομεταλλουργία, καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες που

χρησιμοποιούνται απελευθερώνουν αυτή την ακτινοβολία. Όσον αφορά την υδρομεταλλουργία, η μόλυνση του περιβάλλοντος είναι αισθητά μικρότερη και γίνεται κατανοητό ότι είναι πολύ πιο περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος προς το περιβάλλον.



Διάγραμμα 18. Σύγκριση υδρομεταλλουργίας-πυρομεταλλουργίας.

Αρχικά, παρατηρείται ότι οι κατηγορίες του Θαλάσσιου ευτροφισμού (Marine eutrophication) και της Οικολογικότητας του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity) ανήκουν εξ ολοκλήρου στην υδρομεταλλουργία. Αντίθετα, όλες οι άλλες κατηγορίες επηρεάζονται περισσότερο από την πυρομεταλλουργία. Η επιδραστικότητα της υδρομεταλλουργίας στις κατηγορίες που έχουν να κάνουν με την μόλυνση υδάτων, οφείλεται στις μεγάλες ποσότητες ρευστών που χρησιμοποιούνται, σε αντίθεση με την πυρομεταλλουργία, η οποία δεν διαθέτει καθόλου ρευστά.

Συμπερασματικά, από την παραπάνω ανάλυση των μεθόδων προκύπτει ότι το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της πυρομεταλλουργίας είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό της υδρομεταλλουργίας.



## 5. Συμπεράσματα

Στόχος αυτής της διπλωματικής ήταν η αξιολόγηση της υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας από καταλύτες αυτοκινήτων. Η μέθοδος αυτή περιλάμβανε εκχύλιση του δείγματος καταλύτη για την εκχύλιση των μετάλλων, ενώ εφαρμόστηκε τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα με μικρές ποσότητες για να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της, όσο και σε προ-βιομηχανική κλίμακα, ώστε τα δεδομένα της να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση του κύκλου ζωής της. Με βάση αυτά τα δεδομένα έγινε σύγκριση με την πυρομεταλλουργική μέθοδο ανάκτησης μετάλλων, η οποία είναι και η βασική μέθοδος που χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία έως και σήμερα.

Τα πειράματα αυτά εμφάνισαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα ανάκτησης των μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, η πλατίνα ανακτήθηκε κατά μέσο όρο 80%, το παλλάδιο κατά 82% και το ρόδιο κατά 33%. Αναλυτικότερα, η μεγαλύτερη αδυναμία της υδρομεταλλουργίας φαίνεται πως είναι η ανάκτηση του ροδίου, το οποίο διαχρονικά αποτελεί το πιο δύσκολο στον διαχωρισμό, μέταλλο αυτής της ομάδας. Επιπλέον, στα πειράματα προέκυψε ότι τόσο το παλλάδιο όσο και η πλατίνα μπορούν να ανακτηθούν σε ποσοστό 90%, ώστε να μπορεί να ανταγωνιστεί την πυρομεταλλουργία, της οποίας η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 90-99%. Η μέγιστη ανάκτησης της πλατίνας έφτασε το 95%, όσο και του παλλαδίου, ενώ το ρόδιο ανακτήθηκε έως και 56%. Παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό ανάκτησης του παλλαδίου και της πλατίνας δεν επηρεάζεται από το είδος των καταλυτών που υπόκεινται σε επεξεργασία (Pt/Rh, Pd/Rh, Pt/Pd/Rh), ενώ το ποσοστό ανάκτησης του ροδίου είναι υψηλότερο όταν το είδος του καταλύτη είναι TWC (Pt/Pd/Rh). Με λίγα λόγια, για να είναι η ανάκτηση του Rh η μέγιστη δυνατή, πρέπει να υπόκειται σε επεξεργασία ένας TWC καταλύτης, ή να σχηματιστεί το τριαδικό μείγμα των πολύτιμων μετάλλων, μέσω ανάμειξης διαφορετικών καταλυτών. Επομένως, προκύπτει ότι η υδρομεταλλουργία μπορεί να ανταγωνιστεί την πυρομεταλλουργία ως προς την ανάκτηση του παλλαδίου και της πλατίνας, αλλά δεν μπορεί για το ρόδιο. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι ανάλογα με τη συγκέντρωση, στην οποία βρίσκονται τα PGMs στο δείγμα, διαφοροποιείται και το ποσοστό ανάκτησης τους.

Ωστόσο, μία μέθοδος δεν μπορεί να κριθεί ως ελπιδοφόρα ή όχι, μόνο από τα αποτελέσματα ανάκτησης της, αλλά και από το κόστος της και το περιβαλλοντικό της αποτύπωμα. Για την περαιτέρω σύγκριση των δύο προϊόντων διενεργήθηκε Ανάλυση Κύκλου Ζωής με κατάλληλο πρόγραμμα και των δύο μεθόδων, ώστε να διερευνηθεί το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ευνοούν κατά πολύ την υδρομεταλλουργία. Πιο συγκεκριμένα, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα που εμφανίζει η πυρομεταλλουργία είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό της υδρομεταλλουργίας, ενώ η κύρια κατηγορία μόλυνσης και των δύο μεθόδων είναι η Κλιματική αλλαγή (Climate change). Στη κατηγορία αυτή, η εκλυόμενη ποσότητα CO<sub>2</sub> της υδρομεταλλουργίας είναι 9,14 kg CO<sub>2</sub> eq. και 26,62 kg CO<sub>2</sub> eq. της πυρομεταλλουργίας. Δηλαδή η πυρομεταλλουργία έχει περίπου τριπλάσια επίδραση στο περιβάλλον σε σχέση με την υδρομεταλλουργία. Επιπλέον, μελετήθηκε και η επίδραση της πύρωσης στο ποσοστό ανάκτησης των μετάλλων, με τα αποτελέσματα να αποδεικνύουν πως η εφαρμογή της αυξάνει το ποσοστό ανάκτησης, ενώ μειώνει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της συνολικής διεργασίας.

Συμπερασματικά, από την μελέτη αυτής της διπλωματικής προκύπτει ότι η υδρομεταλλουργία υπό προϋποθέσεις μπορεί να ανακτά στον ίδιο βαθμό το παλλάδιο και την πλατίνα, αλλά μειονεκτεί σημαντικά στην ανάκτηση του ροδίου. Επιπλέον, η υδρομεταλλουργία αποτελεί καλύτερη μέθοδο τόσο στον περιβαλλοντικό τομέα, αφού έχει μικρότερη επίδραση στο περιβάλλον, όσο και στον οικονομικό τομέα, αφού ο εξοπλισμός της είναι πιο φθηνός και η χρήση ενέργειας αισθητά μικρότερη. Η μελέτη αυτή καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η υδρομεταλλουργία μπορεί κάποια στιγμή να αντικαταστήσει την πυρομεταλλουργία.

Πίνακας 35. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε μεθόδου.

Υδρομεταλλουργία	Πυρομεταλλουργία
<b>Πλεονεκτήματα</b>	
Χαμηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.	Σταθερά αποτελέσματα ανάκτησης.
Μικρότερη κατανάλωση ενέργειας.	Υψηλά ποσοστά ανάκτησης και των τριών μετάλλων.
Φθηνότερη μέθοδος.	Μικρή χρονική διάρκεια.
<b>Μειονεκτήματα</b>	
Μεγάλη ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται, οπότε και μεγαλύτερος κίνδυνος μόλυνσης.	Ανάγκη για υψηλές θερμοκρασίες που αυξάνει το κόστος.
Κίνδυνος διάβρωσης του εξοπλισμού.	Έκλυση αερίων όπως πτητικές οργανικές ουσίες, πίσσα και τέφρα.
Μικρότερα ποσοστά ανάκτησης του ροδίου.	Τριπλάσιο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.
Μη σταθερή στην απόδοση της και χρονοβόρα.	Υψηλό κόστος εξοπλισμού και εξειδικευμένη μέθοδος.

## 6. Μελλοντικές προτάσεις

Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας όσον αφορά τη βιωσιμότητα της υδρομεταλλουργίας στον τομέα ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων, έχουν ιδιαίτερο πειραματικό ενδιαφέρον. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση σχετικά με την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της συγκεκριμένης μεθόδου.

Σε αυτό το πλαίσιο προτείνονται κάποιες τροποποιήσεις με σκοπό την βελτιστοποίηση της μεθόδου. Αρχικά, η ανακύκλωση των αντιδραστηρίων που συμμετέχουν στη διαδικασία της εκχύλισης, τα οποία βρίσκονται τόσο στο διήθημα όσο και στις εκπλύσεις. Με την ανακύκλωση αυτή μειώνεται το κόστος αγοράς νέων αντιδραστηρίων όσο και αποθήκευσης τους, ενώ ταυτόχρονα τα απόβλητα υπόκεινται σε επεξεργασία, καθιστώντας τα φιλικότερα προς το περιβάλλον. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ανάκτηση του υδροχλωρικού οξέος θα αποτελούσε μία πολύ καλή αρχή.

Η κυριότερη έρευνα που θα πρέπει να γίνει πάνω στον τομέα αυτό, είναι η ανάλυση του μηχανισμού διαλυτοποίησης των πολύτιμων μετάλλων με έμφαση στο Rh, ώστε να ερμηνευθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ Rh και Pt/Pd, κατά την οποία η ανάκτηση του Rh είναι μεγαλύτερη σε καταλύτες που περιέχουν και τα τρία πολύτιμα μέταλλα. Παράλληλα, με βάση τον παραπάνω προβληματισμό, είναι ανάγκη να μελετηθεί και ο μηχανισμός που ευνοεί την ανάκτηση όταν υπάρχουν τρία μέταλλα, σε σχέση με την ανάκτηση όταν υπάρχουν δύο.

Όπως προαναφέρθηκε, η υδρομεταλλουργία χρησιμοποιεί μεγάλες ποσότητες νερού, για αυτό το λόγο η ανακύκλωση του ή η μείωση της χρήσης του μπορεί εύκολα να βελτιώσει τη διαδικασία. Αυτό μπορεί να συμβεί με την αύξηση της αναλογίας στερεού προς υγρού κάτι που όχι μόνο μειώνει τις ποσότητες των αντιδραστηρίων και του νερού, αλλά μπορεί να καταστήσει την επεξεργασία του διηθήματος ευκολότερη.

Η μείωση των αποβλήτων μπορεί πολύ εύκολα να γίνει κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, αφού το μόνο που χρειάζεται για να μετατραπεί το σύστημα σε κλειστό είναι η προσθήκη ενός συμπυκνωτήρα στον αντιδραστήρα, ώστε να υγροποιεί τους ατμούς. Επιπλέον, η επεξεργασία και σωστή διαχείριση των εκπλύσεων και του στερεού υπολείμματος, ώστε να είναι ασφαλή κατά την εναπόθεση τους στο περιβάλλον.

Τέλος, η ανάλυση κύκλου ζωής μπορεί πάντα να αποτελεί τον οδηγό κάθε μεθόδου, ώστε να υποδεικνύει τα τμήματα μιας διεργασίας χρειάζονται βελτιστοποίηση.

## 7. Βιβλιογραφία

1. Platinum Group | Chemical Element Group | Britannica. Encyclopædia Britannica; 2020.
2. USGS. USGS.gov | Science for a changing world. Usgs.gov. <https://www.usgs.gov/>.
3. ElGuindy, M. Platinum Group Metals: Alloying, Properties, and Applications; 2001.
4. Gunn, G. Platinum-Group Metals. John Wiley & Sons eBooks 2013, 284–311. <https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch12>.
5. Papagianni, S.; Moschovi, A.-M.; Polyzou, E.; Yakoumis, I. Platinum Recovered from Automotive Heavy-Duty Diesel Engine Exhaust Systems in Hydrometallurgical Operation. *Metals* 2021, 12 (1), 31. <https://doi.org/10.3390/met12010031>.
6. The Environmental Profile of Platinum Group Metals. [technology.matthey.com](https://technology.matthey.com/article/61/2/111-121/). <https://technology.matthey.com/article/61/2/111-121/>.
7. Glaister, B. J.; Mudd, G. M. The Environmental Costs of Platinum–PGM Mining and Sustainability: Is the Glass Half-Full or Half-Empty? *Minerals Engineering* 2010, 23 (5), 438–450. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.007>.
8. Platinum-Group Metals in July 2021 (XLSX) | U.S. Geological Survey. [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov). <https://www.usgs.gov/media/files/platinum-group-metals-july-2021-xlsx>.
9. The Editors of Encyclopædia Britannica. Platinum | Chemical Element. Encyclopædia Britannica; 2019.
10. Platinum. [www.umicore.com](http://www.umicore.com). <https://www.umicore.com/en/about/our-metals/platinum/>.
11. Palladium | Uses, Properties, & Facts. Encyclopædia Britannica; 2019.
12. Palladium. [www.umicore.com](http://www.umicore.com). <https://www.umicore.com/en/about/our-metals/palladium/>.
13. rhodium | Definition, Properties, Uses, & Facts. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/rhodium>.
14. Rhodium. [www.umicore.com](http://www.umicore.com). <https://www.umicore.com/en/about/our-metals/rhodium/>.
15. osmium | Definition, Properties, Uses, & Facts. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/osmium>.
16. Όσμιο. Wikipedia. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=%CE%8C%CF%83%CE%BC%CE%B9%CE%BF&oldid=9729986>.
17. Ruthenium | Chemical Element. Encyclopædia Britannica; 2019.
18. Iridium | Definition, Properties, & Uses | Britannica. Encyclopædia Britannica; 2020.
19. Iridium. [www.umicore.com](http://www.umicore.com). <https://www.umicore.com/en/about/our-metals/iridium/>.
20. Russell, A.; Epling, W. S. Diesel Oxidation Catalysts. *Catalysis Reviews* 2011, 53 (4), 337–423. <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596429>.
21. <https://www.e-katalytes.gr>
22. Twigg, M. V. Catalytic Control of Emissions from Cars. *Catalysis Today* 2011, 163 (1), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.044>.
23. Sun, S.; Jin, C.; He, W.; Li, G.; Zhu, H.; Huang, J. A Review on Management of Waste Three-Way Catalysts and Strategies for Recovery of Platinum Group Metals from

- Them. Journal of Environmental Management 2022, 305, 114383. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114383>.
24. Bahari, S. Introduction to Three-Way Catalytic Converter (TWC) System. [www.academia.edu](http://www.academia.edu).
  25. Πως λειτουργεί ένας καταλύτης; NewsAuto.gr. <https://www.newsauto.gr/news/pos-litourgi-enas-katalitis/> (accessed 2023-04-25).
  26. Dong, H.; Zhao, J.; Chen, J.; Wu, Y.; Li, B. Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts: A Review. *International Journal of Mineral Processing* 2015, 145, 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.009>.
  27. Yakoumis, I.; Panou, M.; Moschovi, A. M.; Pantias, D. Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts: A Review. *Cleaner Engineering and Technology* 2021, 3, 100112. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100112>.
  28. Ding, Y.; Zheng, H.; Zhang, S.; Liu, B.; Wu, B.; Jian, Z. Highly Efficient Recovery of Platinum, Palladium, and Rhodium from Spent Automotive Catalysts via Iron Melting Collection. *Resources, Conservation and Recycling* 2020, 155, 104644. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104644>.
  29. Jia, M.; Jiang, G.; Chen, H.; Pang, Y.; Yuan, F.; Zhang, Z.; Miao, N.; Zheng, C.; Song, J.; Li, Y.; Wang, H. Recent Developments on Processes for Recovery of Rhodium Metal from Spent Catalysts. *Catalysts* 2022, 12 (11), 1415. <https://doi.org/10.3390/catal12111415>.
  30. Habashi, F. A Short History of Hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 2005, 79 (1-2), 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.01.008>.
  31. Saguru, C.; Ndlovu, S.; Moropeng, D. A Review of Recent Studies into Hydrometallurgical Methods for Recovering PGMs from Used Catalytic Converters. *Hydrometallurgy* 2018, 182, 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.012>.
  32. Xia, J.; Ghahreman, A. Platinum Group Metals Recycling from Spent Automotive Catalysts: Metallurgical Extraction and Recovery Technologies. *Separation and Purification Technology* 2023, 123357. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123357>.
  33. Yakoumis, I.; Moschovi, A.; Panou, M.; Pantias, D. Single-Step Hydrometallurgical Method for the Platinum Group Metals Leaching from Commercial Spent Automotive Catalysts. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2020, 6 (2), 259–268. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00272-9>.
  34. Muralikrishna, I.; Manickam, V. Life Cycle Assessment - an overview | ScienceDirect Topics. <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/life-cycle-assessment>.
  35. Read this before doing a Life Cycle Assessment. STEEL E-MOTIVE. <https://steelemotive.world/life-cycle-assessment-for-vehicle-development/>.
  36. Muralikrishna, I. V.; Manickam, V. Chapter Five - Life Cycle Assessment. ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128119891000051>.
  37. Farjana, S. H.; Mahmud, M. A. P.; Huda, N. Chapter 1 - Introduction to Life Cycle Assessment. ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323854511000019>.

38. <https://el.wikipedia.org>
39. <https://www.jfe-eng.co.jp>
40. Birloaga, I.; Vegliò, F. An Innovative Hybrid Hydrometallurgical Approach for Precious Metals Recovery from Secondary Resources. *Journal of Environmental Management* 2022, 307, 114567. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114567>.
41. Ilyas, S.; Srivastava, R. R.; Kim, H.; Cheema, H. A. Hydrometallurgical Recycling of Palladium and Platinum from Exhausted Diesel Oxidation Catalysts. *Separation and Purification Technology* 2020, 248, 117029. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117029>.
42. Ding, Y.; Zheng, H.; Li, J.; Zhang, S.; Liu, B.; Ekberg, C. An Efficient Leaching of Palladium from Spent Catalysts through Oxidation with Fe (III). *Materials* 2019, 12 (8), 1205. <https://doi.org/10.3390/ma12081205>.
43. Paiva, A. P.; Piedras, F. V.; Rodrigues, P. G.; Nogueira, C. A. Hydrometallurgical Recovery of Platinum-Group Metals from Spent Auto-Catalysts – Focus on Leaching and Solvent Extraction. *Separation and Purification Technology* 2022, 286, 120474. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120474>.
44. Bahaloo-Horeh, N.; Mousavi, S. M. Efficient Extraction of Critical Elements from End-of-Life Automotive Catalytic Converters via Alkaline Pretreatment Followed by Leaching with a Complexing Agent. *Journal of Cleaner Production* 2022, 344, 131064. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131064>.
45. European Commission. Homepage. [commission.europa.eu](https://commission.europa.eu). [https://commission.europa.eu/index\\_en](https://commission.europa.eu/index_en).