



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

**Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους  
καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με  
πυρομεταλλουργικές μεθόδους**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ι. ΚΟΛΛΙΟΠΟΥΛΟΣ

**Επιβλέπων :** Δημήτριος Πάνιας  
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2013

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.



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

## Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ι. ΚΟΛΛΙΟΠΟΥΛΟΣ

**Επιβλέπων :** Δημήτριος Πάνιας  
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις ..... Ιουλίου 2013.

(Υπογραφή)

.....  
Δημήτριος Πάνιας  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....  
Ιωάννης Πασπαλιάρης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....  
Μαρία Ταξιάρχου  
Λέκτορας Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2013

(Υπογραφή)

.....

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ι. ΚΟΛΛΙΟΠΟΥΛΟΣ**

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.

Copyright © 2013 – Γεώργιος Ι. Κολλιόπουλος, 2013

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## Πρόλογος

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου Δρ. Δ. Πάνια για την ανάθεση του θέματος, καθώς και την εμπιστοσύνη του προς το άτομό μου, κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Δρ. Ε. Μπαλωμένο για τη βοήθεια που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών για την πολύ καλή συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια και ιδιαίτερα τους καθηγητές μου Δρ. Ι. Πασπαλιάρη και Δρ. Δ. Πάνια, για την έμπνευση που μου έδωσαν να συνεχίσω τις σπουδές μου και την πολύτιμη βοήθειά τους προς την κατεύθυνση αυτή.

Τέλος, ευχαριστώ όλα τα μέλη της οικογένειάς μου για τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια, την κοπέλα μου, καθώς και τους φίλους και τις φίλες μου.

Αθήνα, Ιούλιος 2013

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η δομή και λειτουργία των καταλυτικών μετατροπέων, με τους οποίους είναι εφοδιασμένα όλα τα σύγχρονα οχήματα, οι μηχανισμοί που οδηγούν στην απενεργοποίηση αυτών καθώς και οι τρόποι επεξεργασίας τους μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους (αναγέννηση για επανάχρηση ή ανακύκλωση για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας που περιέχονται σε αυτούς). Το πειραματικό μέρος της διπλωματικής αυτής αφιερώνεται στη μελέτη του μηχανισμού ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας που περιέχονται στους καταλυτικούς μετατροπείς των οχημάτων, με πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Στην εργασία διερευνήθηκαν παράγοντες που επηρεάζουν το μηχανισμό ανάκτησης των μετάλλων αυτών. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου παραμονής του φορτίου στη θερμοκρασία που επιλέχθηκε και τέλος η επίδραση της ποσότητας του μετάλλου συλλέκτη (χαλκός) στην ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων σε αυτό. Το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία είναι από 1450°C έως 1600°C με βήμα 50°C. Αντίστοιχα, η επίδραση του χρόνου παραμονής του φορτίου στην υψηλή θερμοκρασία εξετάστηκε για χρόνους παραμονής 30, 60 και 120min, ενώ η επίδραση της ποσότητας του μετάλλου συλλέκτη (χαλκός) μελετήθηκε για ποσότητα χαλκού ίση με 10, 15 και 20g, για σταθερή ποσότητα σκόνης καταλύτη 50g. Επιτεύχθηκαν ανακτήσεις των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας στο χαλκό, οι οποίες για την πλατίνα κυμαίνονται από 63,16 έως 89,50%, για το παλλάδιο από 46,80 έως 82,61% και για το ρόδιο από 44,32 έως 82,22%. Αναλυτικότερα, μπορούν να δοθούν τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα ερευνητική εργασία. Αναφορικά με την επίδραση της θερμοκρασίας, παρουσιάζεται μια γραμμική αύξηση των ποσοστών ανάκτησης και για τα τρία μέταλλα συναρτήσει της θερμοκρασίας, με σχεδόν ίδιο ρυθμό. Επίσης, ο χρόνος παραμονής επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας στο μέταλλο συλλέκτη και μάλιστα φαίνεται να υπάρχει μια σχεδόν γραμμική αύξουσα σχέση μεταξύ των

ανακτήσεων των μετάλλων και του χρόνου παραμονής στην θερμοκρασία τήξης, με το ρυθμό αυτής να είναι μικρότερος στην περίπτωση της πλατίνας και σαφώς μεγαλύτερος για τα άλλα δύο πολύτιμα μέταλλα. Τέλος, η αύξηση της ποσότητας του μετάλλου συλλέκτη ευνοεί την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, μέχρι η ποσότητα αυτού να φτάσει στο 16,7% (15g στα 90g του φορτίου), ενώ στη συνέχεια περαιτέρω αύξηση αυτής δεν οδηγεί σε αύξηση των ποσοστών ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων στο χαλκό.

## Abstract

This diploma thesis presents the structure and function of modern automotive catalytic converters, the main reasons that lead to their deactivation and the regeneration techniques via both pyrometallurgical and hydrometallurgical treatments. In the present thesis, the research concentrates on the recovery mechanism of the PGMs (Platinum Group Metals) from the catalytic dust via pyrometallurgical treatment. The main three factors examined, which affect the recovery rates are the temperature, the residence time and the amount of mass of the collector metal, which in this case study is copper (Cu). A temperature range from 1450 to 1600°C, along with residence time from 30 to 120min and copper mass from 10 to 20g have been tested in order to get the best possible PGM recovery rates into the copper bullion. The maximum recovery rates achieved in this research for all three PGMs that exist in the automotive catalysts are for platinum (Pt) 89.50%, for palladium (Pd) 82.61% and for rhodium (Rh) 82.22%. Finally the most significant conclusions can be summarised as follows. In first, regarding the effect of the temperature, its increase causes a linear increase in the recovery rates for all three platinum group metals, with nearly the same rate. Also, the residence time greatly affects the recovery rates of the precious metals and eventually there seems to be an almost linear increasing dependence between the recovery rates of the PGMs and the residence time itself. Finally, concerning the amount of mass of the collector metal, it is clear that increasing the amount of mass of the copper up to a maximum of 16,7% (15g to 90g total) favors the recovery of the PGMs, but then further increase of the copper mass does not result in any increase in the recovery rates of the PGMs.



## Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος .....	i
Περίληψη .....	ii
Abstract .....	iv
Κατάλογος εικόνων.....	vii
Κατάλογος πινάκων.....	x
1. Εισαγωγή.....	1
2. Θεωρητικό μέρος .....	20
2.1 Δομή του καταλύτη .....	20
2.2 Λειτουργία του καταλύτη.....	33
2.3 Απενεργοποίηση του καταλύτη .....	43
2.4 Αναγέννηση του καταλύτη.....	50
2.4.1 Αναγέννηση καταλύτη μετά από συσσώρευση επιβλαβών συστατικών στην επιφάνειά του.....	50
2.4.2 Αναγέννηση καταλύτη απενεργοποιημένου λόγω σχηματισμού άνθρακα ή κωκ.....	51
2.4.3 Αναδιασπορά πυροσυσσωματωμένων καταλυτών .....	52
2.5 Ανακύκλωση καταλυτών - Ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (PGMs) από απενεργοποιημένους καταλυτικούς μετατροπείς οχημάτων.....	54
2.5.1 Πυρομεταλλουργική μέθοδος ανάκτησης των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (PGMs) - Διεργασία Johnson-Matthey (JM process) .....	55
2.5.2 Ανάκτηση των περιεχομένων στους καταλύτες μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (PGMs) μέσω υδρομεταλλουργικών τεχνικών.....	59

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς  
αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

---

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

3. Πειραματικό μέρος.....	62
3.1 Σκοπός .....	62
3.2 Ανάλυση και σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας .....	63
3.3 Αποτελέσματα.....	75
4. Συζήτηση - Συμπεράσματα .....	86
5. Βιβλιογραφικές αναφορές .....	94

### Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.1: Μεταβολές στην αξία της πλατίνας (Pt) εκφρασμένης σε USD/oz μεταξύ Ιανουαρίου 2010 και Ιανουαρίου 2013

Εικόνα 1.2: Μεταβολές στην αξία του παλλαδίου (Pd) εκφρασμένης σε USD/oz μεταξύ Ιανουαρίου 2010 και Ιανουαρίου 2013

Εικόνα 1.3: Μεταβολές στην αξία του ροδίου (Rh) εκφρασμένης σε USD/oz μεταξύ 1992 και 2011

Εικόνα 2.1: Καταλυτική μονάδα μορφής pellet

Εικόνα 2.2: Καταλυτική μονάδα μορφής κυψελίδας (honeycomb)

Εικόνα 2.3: Κεραμικός μονόλιθος

Εικόνα 2.4: Κεραμικός μονόλιθος

Εικόνα 2.5: Μεταλλικοί μονόλιθοι

Εικόνα 2.6: Επίστρωμα (washcoat)

Εικόνα 2.7: Μορφή καταλύτη μέσα σε περιβεβλημένο με ανθεκτικό υλικό (ασπίδα θερμότητας) χαλύβδινο δοχείο

Εικόνα 2.8: Λεπτομέρεια καταλύτη περιβεβλημένου με ανθεκτικό υλικό

Εικόνα 2.9: Παρουσίαση του ικανού σημείου (αναλογία A/K $\approx$ 14,65) και της ευρύτερης περιοχής λειτουργίας

Εικόνα 2.10: Σύστημα κατλύτη, είσοδος-έξοδος συστατικών και διεργασίες (βασικές αντιδράσεις) που πραγματοποιούνται σε αυτό

Εικόνα 2.11. Μηχανισμοί απενεργοποίησης καταλυτικών συστημάτων: A) Σχηματισμός κωκ, B) Δηλητηρίαση, C) Πυροσυσσωμάτωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων (πολύτιμαμέταλλα) και D) Πυροσυσσωμάτωση των

ενεργών καταλυτικών κέντρων (πολύτιμα μέταλλα) και κατάρρευση της δομής του καταλυτικού συστήματος

Εικόνα 3.1: Διάγραμμα φάσης Cu - Pt

Εικόνα 3.2: Διάγραμμα φάσης Cu - Pd

Εικόνα 3.3: Διάγραμμα φάσης Cu - Rh

Εικόνα 3.4: Πληρωμένο χωνευτήριο άνθρακα πριν την τήξη του φορτίου

Εικόνα 3.5: Χωνευτήριο γραφίτη μετά την τήξη του φορτίου

Εικόνα 3.6: Στερεοποιημένες φάσεις σκωρίας και μετάλλου στην επιφάνεια του χωνευτηρίου

Εικόνα 3.7: Στερεοποιημένες φάσεις σκωρίας και μετάλλου στον πυθμένα του χωνευτηρίου

Εικόνα 3.8: Ορυκτολογική ανάλυση σε δείγμα RCD

Εικόνα 3.9: Στατιστικά αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης

Εικόνα 3.10: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής

Εικόνα 3.11: Καταλύτης τύπου honeycomb σε μεγέθυνση x25 -Δομή κυψελίδων

Εικόνα 3.12: Καταλύτης τύπου honeycomb σε μεγέθυνση x100 -Κεραμικό και επίστρωμα (washcoat)

Εικόνα 3.13: Καταλύτης τύπου honeycomb σε μεγέθυνση x300 -Λεπτομέρεια επίστρώματος (washcoat)

Εικόνα 4.1: Επίδραση της θερμοκρασίας, υπό σταθερό χρόνο παραμονής 30min, στην ανάκτηση των PGMs (10g Cu)

Εικόνα 4.2: Επίδραση του χρόνου παραμονής, υπό σταθερή θερμοκρασία 1550°C και για 10g Cu, στην ανάκτηση των PGMs

Εικόνα 4.3: Επίδραση της ποσότητας του μετάλλου συλλέκτη, υπό σταθερή θερμοκρασία 1550°C και χρόνο 30min, στην ανάκτηση των PGMs

Εικόνα 4.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες της παραγόμενης από την τήξη σκωρίας

Εικόνα 4.5: Πειράματα διαφορετικής φιλοσοφίας όσον αφορά στην τοποθέτηση του χαλκού στο χωνευτήριο Συνθήκες: 1550°C, 30min, 10g Cu

### Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1: Κυριότερα προϊόντα ατελούς καύσης βενζίνης

Πίνακας 1.2: Όρια εκπομπών αερίων ρύπων σύμφωνα με τον κανονισμό CARB του 2008

Πίνακας 1.3: Όρια εκπομπών σύμφωνα με το EuroVI

Πίνακας 1.4: Μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGMs)

Πίνακας 2.1: Συνθήκες λειτουργίας καταλυτικών συστημάτων

Πίνακας 2.2: Υλικά που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο JM

Πίνακας 2.3: Χημική ανάλυση σκουριάς (μέθοδος JM)

Πίνακας 3.1: Πειραματική συνταγή που ακολουθείται

\*εμφανίζονται μόνο τα υλικά οι ποσότητες των οποίων δεν μεταβάλλονται, όλα δηλαδή πλην του μετάλλου συλλέκτη

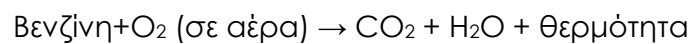
Πίνακας 3.2: Πειραματικός σχεδιασμός - Ανάλυση διενεργηθέντων πειραμάτων

Πίνακας 3.3: Χημική ανάλυση δείγματος της RCD

Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα % ανακτήσεων των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας στο μέταλλο συλλέκτη

## 1. Εισαγωγή

Η μαζική χρήση οχημάτων εφοδιασμένων με κινητήρες εσωτερικής καύσης βενζίνης -ο αριθμός των επιβατικών αυτοκινήτων σε παγκόσμιο επίπεδο εκτιμάται πως υπερβαίνει σήμερα τα 650 εκατομμύρια, η πλειοψηφία των οποίων χρησιμοποιεί κινητήρα ανάφλεξης βενζίνης (spark-ignited gasoline engine)- παρουσιάζει πληθώρα προβλημάτων. Ένα εκ των πλέον σημαντικών προβλημάτων αποτελεί η εκπομπή επικίνδυνων αερίων ρύπων, που μακροπρόθεσμα έχει ως αποτέλεσμα τη μόλυνση του περιβάλλοντος και την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας και της υγείας των ζώντων οργανισμών και των ανθρώπων. Η βενζίνη είναι ένα μείγμα παραφινών και αρωματικών υδρογονανθράκων που καίγεται, με μεγάλη απόδοση, παρουσία αέρα. Η αντίδραση που περιγράφει την πλήρη καύση της βενζίνης παρουσιάζεται παρακάτω:



Εξαιτίας όμως της ατελούς καύσης της βενζίνης στον κινητήρα, παράγεται μια ποσότητα προϊόντων ατελούς καύσης, τα κυριότερα από τα οποία συνοψίζονται στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Κυριότερα προϊόντα ατελούς καύσης βενζίνης

Όνομα προϊόντος	Χημικός τύπος
Μονοξείδιο του άνθρακα	CO
Άκαυστοι υδρογονάνθρακες	HCs, ως C <sub>6</sub>
Οξειδία του αζώτου	NO <sub>x</sub>
Υδρογόνο	H <sub>2</sub>
Νερό	H <sub>2</sub> O
Διοξείδιο του άνθρακα	CO <sub>2</sub>
Οξυγόνο	O <sub>2</sub>

Σημειώνεται πως μπορεί επίσης να προκύψουν σημαντικές ποσότητες θειούχων ενώσεων στα καυσαέρια, ως αποτέλεσμα της παρουσίας θείου στα χρησιμοποιούμενα καύσιμα στα οχήματα.

Από τα προϊόντα της ατελούς καύσης της βενζίνης, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>) και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HCs) θεωρούνται οι πιο σημαντικοί μολυντές που απαντώνται στα καυσαέρια. Το μονοξείδιο του άνθρακα και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες προκύπτουν, καθώς η αντίδραση καύσης της βενζίνης έχει απόδοση μικρότερη από 100%. Αντίστοιχα, η παρουσία των οξειδίων του αζώτου οφείλεται στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την καύση (>1500°C), η οποία πραγματοποιείται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα



(78% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>, 1% άλλα), με αποτέλεσμα τη θερμική σταθεροποίηση του αζώτου στον αέρα και στη συνέχεια το σχηματισμό των παραπάνω οξειδίων. Ο μεγάλος αριθμός οχημάτων σε παγκόσμια κλίμακα έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση στην ατμόσφαιρα άκαυστων υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου σε σημαντικές ποσότητες, με αποτέλεσμα τη δημιουργία του νέφους των πόλεων αλλά και την πρόκληση προβλημάτων στη δημόσια υγεία, καθώς αρκετά από τα αέρια αυτά είναι τοξικά. Πιο συγκεκριμένα, κατά την ύπαρξη στάσιμων αερίων μαζών, που συσσωρεύονται πάνω από αστικές περιοχές, οι αέριοι αυτοί ρύποι συγκρατώνται στην ατμόσφαιρα για μεγάλες χρονικές περιόδους. Η ηλιακή ακτινοβολία επιδρά καταλυτικά στα οξείδια του αζώτου και τους άκαυστους υδρογονάνθρακες, μετατρέποντάς τους στο τροποσφαιρικό όζον, που συνιστά ένα από τα βασικά συστατικά του νέφους και προκύπτει ως το αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ αυτών, παρουσία ηλιακού φωτός (ηλιακής ακτινοβολίας)[1].

Αναλυτικότερα, για κάθε έναν από τους προαναφερθέντες κύριους ρύπους των κινητήρων εσωτερικής καύσης έχουν αποδειχθεί τα εξής:

Μονοξείδιο του άνθρακα (CO): Προκύπτει ως προϊόν της ατελούς καύσης των υδρογονανθράκων, η οποία οφείλεται στη χαμηλή θερμοκρασία καύσης, την έλλειψη οξυγόνου, ή τυχόν ανεπαρκή χρόνο, ώστε να προκύψει πλήρης καύση αυτών. Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα έντονα τοξικό συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό - η έκθεση για μεγάλο χρονικό διάστημα σε αυτό μπορεί να προκαλέσει ακόμα και θάνατο. Η τοξική δράση του μονοξειδίου του άνθρακα οφείλεται στην ικανότητά του να εκτοπίζει το οξυγόνο από τις θέσεις δέσμευσής του με την αιμοσφαιρίνη, γεγονός που οφείλεται στη μεγαλύτερη χημική συγγένεια που παρουσιάζει το μονοξείδιο του άνθρακα με αυτήν, σε σχέση με το οξυγόνο.

Υδρογονάνθρακες (HCs): Οι εκπεμπόμενοι από κινητήρες εσωτερικής καύσης υδρογονάνθρακες συνιστούν ένα μείγμα κορεσμένων, ακόρεστων και αρωματικών ενώσεων, η σύσταση του οποίου εξαρτάται από το σύστημα καύσης, τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα και το χρησιμοποιούμενο καύσιμο. Η παρουσία τους στα καυσαέρια οφείλεται στην ατελή καύση των ορυκτών καυσίμων, που έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή άκαυστων υδρογονανθράκων και μερικώς οξειδωμένων υδρογονανθράκων. Στους κινητήρες ανάφλεξης βενζίνης, οι υδρογονάνθρακες στα καυσαέρια προκύπτουν είτε από περιοχές στις οποίες σβήνει η φλόγα ή σε περιοχές που δεν φτάνει η φλόγα (quench zones), ενώ στους εξοπλισμένους με συμπιεστή (compressor) κινητήρες ανάφλεξης, οι εκπεμπόμενοι υδρογονάνθρακες δημιουργούνται από την ανάμειξη του αέρα με το καύσιμο, που οδηγεί στη δημιουργία ενός μη αναφλέξιμου μείγματος στις εξωτερικές ζώνες του ψεκαστήρα καυσίμου.

Οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>): Τα οξειδία του αζώτου παράγονται από οξείδωση είτε του ατμοσφαιρικού αζώτου, είτε του περιεχόμενου στα καύσιμα αζώτου. Πιο αναλυτικά, κατά τη διαδικασία της καύσης παράγεται κυρίως NO, ενώ το NO<sub>2</sub>, που είναι τοξικότερο του NO, σχηματίζεται από την οξείδωση του NO στην ατμόσφαιρα στον οξειδωτικό καταλύτη στο σύστημα της περαιτέρω επεξεργασίας των αερίων ρύπων. Το NO<sub>2</sub> δύναται να αντιδράσει με υδρογονάνθρακες σε ηλιακό φως και από την αντίδραση αυτή παράγεται όζον και φωτοχημικό νέφος. Οι αρνητικές επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσουν τα NO<sub>x</sub> αναφέρονται παρακάτω:

- i. μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικές ασθένειες,
- ii. συμβάλλουν στο φαινόμενο της όξινης βροχής,
- iii. το τροποσφαιρικό όζον προκαλεί αναπνευστικές δυσκολίες και βλάβες στα φυτά,
- iv. στην ανώτερη ατμόσφαιρα, τα NO<sub>x</sub> λαμβάνουν μέρος σε έναν καταλυτικό κύκλο που καταστρέφει το όζον.

Οι μηχανισμοί σχηματισμού των NO<sub>x</sub> συνοψίζονται παρακάτω:

- i. θερμικός σχηματισμός NO<sub>x</sub>: αντίδραση του N<sub>2</sub> με O<sub>2</sub> σε υψηλές θερμοκρασίες (κυριότερος μηχανισμός σχηματισμού NO<sub>x</sub> σε κινητήρες εσωτερικής καύσης),
- ii. ταχύς σχηματισμός NO<sub>x</sub>: αντίδραση με εμπλοκή ριζών CH σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου,
- iii. σχηματισμός NO<sub>x</sub> λόγω του καυσίμου: καύση αζώτου που περιέχεται στα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για τη λειτουργία του κινητήρα.

Σωματιδιακές εκπομπές: Αποτελούνται από μικροσκοπικά στερεά ή υγρά σωματίδια που προκύπτουν στα καυσαέρια οχημάτων με κινητήρα τεχνολογίας diesel σε μεγέθη 0,01-1μm, τα οποία αποτελούνται από αιθάλη (soot), υδρογονάνθρακες καθώς και ορισμένα θειικά συστατικά. Τα σωματίδια που είναι επικίνδυνα για την υγεία είναι εκείνα μεγέθους <100nm (ultrafine particles) και μεγέθους <50nm (nanosized particles), καθώς εμφανίζουν την ικανότητα διείσδυσης στο αναπνευστικό σύστημα και στις μεμβράνες των κυττάρων του ανθρώπινου οργανισμού.

Διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>): Το διοξείδιο του άνθρακα, αν και είναι ο πιο συνήθης εκπεμπόμενος αέριος ρύπος από οχήματα με κινητήρες εσωτερικής καύσης, δεν θεωρείται ρύπος, από την άποψη πως δεν έχει αποδειχτεί ότι προκαλεί προβλήματα υγείας. Παρόλα αυτά, το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένας εξαιρετικά σοβαρός και επικίνδυνος ρύπος, καθώς συμβάλλει καθοριστικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και κατά συνέπεια παγκοσμίως στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Μάλιστα, εξαιτίας της μεγάλης διάρκειας ζωής του και των συνολικών εκπεμπόμενων ποσοτήτων του, υπολογίζεται πως συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου σε ποσοστό που φθάνει το 50%. Πάντως, ο μοναδικός τρόπος για να μειωθούν οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα και κατά συνέπεια και οι αρνητικές επιπτώσεις που επιφέρει στο περιβάλλον, είναι η βελτίωση των συστημάτων εξοικονόμησης καυσίμου, μιας και το διοξείδιο του άνθρακα είναι προϊόν της εγγενούς καύσης των καυσίμων που χρησιμοποιούν τα οχήματα.

Ενώσεις του θείου: Το περιεχόμενο στα καύσιμα θείο εκπέμπεται στα καυσαέρια υπό μορφή θειούχων ενώσεων και στη συνέχεια διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα ως διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ ). Το διοξείδιο του θείου, ακολούθως, οξειδώνεται περαιτέρω στην ατμόσφαιρα σε τριοξείδιο του θείου ( $SO_3$ ), το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό θειικού οξέος ( $H_2SO_4$ ), που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή. Μοναδικός τρόπος για τη μείωση των εκπεμπόμενων θειούχων ενώσεων σήμερα θεωρείται ο περιορισμός του περιεχόμενου στα καύσιμα θείου [2].

Η ανάγκη για έλεγχο των εκπομπών των αυτοκινήτων αναγνωρίστηκε το 1960 στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (ΗΠΑ), όπου για πρώτη φορά ξεκίνησαν προσπάθειες ελέγχου των εκπομπών αυτών, με την ανάληψη σημαντικών πρωτοβουλιών, κυρίως από τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα και μετά, τόσο σε νομοθετικό, όσο και τεχνολογικό επίπεδο με την ανάπτυξη εφαρμογών, βοηθητικών για την καταπολέμηση της μαζικής εκπομπής των επικίνδυνων για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία ρύπων. Η προσπάθεια αυτή εντάθηκε το 1970 με τη Δράση για καθαρή ατμόσφαιρα (Clean Air Act) που απαιτούσε 90% μείωση των εκπομπών σε μονοξείδιο του άνθρακα και άκαυστους υδρογονάνθρακες έως το 1976 και μεταγενέστερα, επιπλέον μειώσεις των οξειδίων του αζώτου, ενώ απαιτούσε ταυτόχρονα η μείωση αυτή του 90% να διατηρείται για τουλάχιστον 50.000 μίλια. Ακολούθως, για την επίτευξη των μετρήσεων και την εφαρμογή του κανονισμού, θεσπίστηκε από το EPA (Environmental Protection Agency), μια δοκιμή προσομοίωσης των μέσων συνθηκών οδήγησης στο Los Angeles, η οποία ονομάστηκε Federal Test Procedure (FTP)[1].

Οι παράμετροι της δοκιμής FTP περιγράφονται παρακάτω:

- το όχημα χρησιμοποιεί αμόλυβδη βενζίνη του εμπορίου και παραμένει σε θερμοκρασία μεταξύ 20-29°C για 12h πριν τη δοκιμή,
- το όχημα τοποθετείται σε δυναμόμετρο, το οποίο ρυθμίζεται κατάλληλα, ανάλογα με το βάρος του οχήματος, ώστε να προσομειώνει τις συνθήκες οδήγησης στο δρόμο,
- η δοκιμή ξεκινά με ψυχρή εκκίνηση του οχήματος για 41min οδήγησης, με επιταχύνσεις, επιβραδύνσεις καθώς και διαστήματα πλήρους αδράνειας. Ακολουθεί σβήσιμο του κινητήρα για 10min, επανεκκίνησή του εν θερμώ και οδήγηση για 505s, ομοίως με την αντίστοιχη της ψυχρής εκκίνησης,
- συνολική απόσταση οδήγησης δοκιμής 17,8km,
- μέγιστη ταχύτητα οδήγησης 129,2km/h [3].

Με την πάροδο του χρόνου θεσπίστηκαν όλο και αυστηρότεροι κανονισμοί σχετικά με τις εκπομπές των ρύπων από το California Air Resources Board (CARB), στοχεύοντας στην παραγωγή οχημάτων μηδενικών εκπομπών. Πιο συγκεκριμένα ο κανονισμός CARB του 2008 προβλέπει τα ακόλουθα όρια εκπομπών, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 1.2 [1].

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

Πίνακας 1.2: Όρια εκπομπών αερίων ρύπων σύμφωνα με τον κανονισμό CARB του 2008

Κατηγορία	Αντοχή, miles	NMOGg/mile	CO g/mile	NO <sub>x</sub> g/mile
TLEV	50.000	0,125	3,4	0,4
	120.000	0,156	4,2	0,6
LEV	50.000	0,075	3,4	0,05
	120.000	0,09	4,2	0,07
ULEV	50.000	0,04	1,7	0,05
	120.000	0,055	2,1	0,07
SULEV	120.000	0,010	1,0	0,02
PZEV	150.000	0,010	1,0	0,02
ZEV	0	0	0	0

Σημειώσεις:

- ✓ *LEV: LowEmissionVehicle, T: Transitional, U: Ultra, S: Super, P: Partial, Z: Zero*
- ✓ *NMOG: Nonmethaneorganics*

Αξίζει να σημειωθεί πως οχήματα χωρίς καταλύτη παράγουν περίπου 13-16g/mile HC, 83-90g/mile CO και 3,5-7,0g/mile NO<sub>x</sub> σε ένα πλήρη κύκλο FTP.

Στην Ευρώπη αντίστοιχα αυστηροποιούνται οι κανονισμοί αναφορικά με τις εκπομπές ρύπων με την εφαρμογή των EuroIII (2000), EuroIV (2004), EuroV (2009) και EuroVI (σχεδιασμένο για το 2014) [1]. Τα όρια εκπομπών του EuroVI παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 1.3.

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

Πίνακας 1.3: Όρια εκπομπών σύμφωνα με το EuroVI

Κατηγορία/Κλάση	Μάζα αναφοράς (RM) Kg	CO mg/km	THC mg/km	NMHC mg/kg	NO <sub>x</sub> mg/km
M/---	Όλες	PI: 1000 CI: 500	PI: 100 CI: ---	PI: 68 CI: ---	PI: 60 CI: 80
N <sub>1</sub> /I	RM≤1305	PI: 1000 CI: 500	PI: 100 CI: ---	PI: 68 CI: ---	PI: 60 CI: 80
N <sub>1</sub> /II	1305<RM≤1760	PI: 1810 CI: 630	PI: 130 CI: ---	PI: 90 CI: ---	PI: 75 CI: 105
N <sub>1</sub> /III	1760<RM	PI: 2270 CI: 740	PI: 160 CI: ---	PI: 108 CI: ---	PI: 82 CI: 125
N <sub>2</sub> /---	---	PI: 2270 CI: 740	PI: 160 CI: ---	PI: 108 CI: ---	PI: 82 CI: 125

Σημειώσεις:

- ✓ THC: Total HydroCarbons (mass)
- ✓ NMHC: Non-Methane HydroCarbons (mass)
- ✓ PI: επιβαλλόμενη ανάφλεξη
- ✓ CI: ανάφλεξη με συμπίεση [4]

Στην Ιαπωνία επίσης θεσπίστηκαν νέοι κανονισμοί και δοκιμές για τον έλεγχο και τη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων των αυτοκινήτων.



Οι κατασκευαστές αυτοκινήτων ανά τον κόσμο από την άλλη πλευρά, προβαίνουν σε τροποποιήσεις των κινητήρων και των συστημάτων καύσης και ελέγχου των ρύπων, ώστε να καταφέρνουν να συμμορφώνονται με τους αυστηρούς κανονισμούς που διέπουν τις προηγμένες χώρες, αναφορικά με τα όρια εκπομπής των ρύπων αυτών από τις εξατμίσεις τους.

Αναλυτικά, οι φάσεις ανάπτυξης της καταλυτικής τεχνολογίας από την εποχή του Clean Air Act έως και σήμερα, συνοψίζονται όπως φαίνεται παρακάτω:

1) Οξειδωτικοί καταλύτες

- i. μονολιθικό υπόστρωμα,
- ii. περιορίζεται στον έλεγχο των εκπομπών του CO και των HCs,
- iii. καταλυτικός μηχανισμός βασιζόμενος στην πλατίνα (Pt),
- iv. σταθεροποιημένη αλούμινα ( $Al_2O_3$ )

2) Three-way catalysts (TWC)

- i. έλεγχος εκπομπών CO, HCs,  $NO_x$ ,
- ii. καταλυτικός μηχανισμός βασισμένος σε πλατίνα (Pt) και ρόδιο (Rh),
- iii. λειτουργία αποθήκευσης οξυγόνου, με τη χρησιμοποίηση δημητρίου (Ce).

3) TWC υψηλών θερμοκρασιών

- i. δυνατότητα προσέγγισης θερμοκρασιών  $\approx 950^\circ C$ ,
- ii. σταθεροποιημένο δημήτριο (Ce) με ζirkόνιο (Zr),
- iii. καταλυτικοί μηχανισμοί που στηρίζονται στα συστήματα πλατίνα-ρόδιο (Pt/Rh), παλλάδιο-ρόδιο (Pd/Rh), και πλατίνα-ρόδιο-παλλάδιο (Pt//Rh/Pd).

4) TWC-Pd

- i. πολυεπίπεδη επίστρωση,
- ii. σταθεροποιημένο δημήτριο (Ce) με ζirkόνιο (Zr).

5) LEV

- i. δυνατότητα προσέγγισης υψηλότερων θερμοκρασιών  $\approx 1050^{\circ}\text{C}$ ,
- ii. χωρίς παρουσία δημητρίου (Ce),
- iii. με ενδοδαπέδιο καταλύτη.

6) ULEV

- i. δυνατότητα προσέγγισης υψηλότερων θερμοκρασιών  $\approx 1050^{\circ}\text{C}$ ,
- ii. χωρίς παρουσία δημητρίου (Ce),
- iii. αυξημένος ενδοδαπέδιος χώρος,
- iv. μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα.

7) Καταλύτες μηχανικής σχεδίασης

- i. αισθητήρες γρήγορης απόκρισης,
- ii. γραμμικός αισθητήρας για τον προσδιορισμό και τη ρύθμιση της αναλογίας αέρα/καυσίμου (A/K),
- iii. αλγόριθμος γρήγορης απόκρισης για τον έλεγχο κλειστών βρόγχων (close loop control),
- iv. έναρξη του κινητήρα με περίσσεια οξυγόνου,
- v. καταλύτης χωρισμένος σε ζώνες για καλύτερη απόδοση,
- vi. πολυεπίπεδος καταλύτης,
- vii. χαμηλή περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα,

- viii. υψηλή πυκνότητα της δομής της κυψελίδας,
- ix. τυρβώδης ροή των αερίων στο στρώμα του μονόλιθου.

Τα παραπάνω επτά καταλυτικά συστήματα αποτελούν τις διαθέσιμες επιλογές για διαφορετικές στρατηγικές κατάλυσης και έχουν ως κοινό στόχο τη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων και την επίτευξη κατασκευής οχημάτων μηδενικών εκπομπών ρύπων (ZEV) [1].

Οι χρησιμοποιούμενοι καταλυτικοί μετατροπείς βασίζονται στην παρουσία και τις ιδιότητες των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, τα οποία, όπως θα αναλυθεί παρακάτω υπάρχουν στα συστήματα κατάλυσης των ρύπων των αυτοκινήτων. Πιο συγκεκριμένα, τα πολύτιμα μέταλλα που απαντώνται στους καταλύτες είναι τα παρακάτω:

#### 1) Πλατίνα

Η πλατίνα είναι το γνωστότερο μέταλλο της ομώνυμης ομάδας μετάλλων (PGMs), η οποία στο σύνολό της συνίσταται από τα έξι μέταλλα που φαίνονται στον πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4: Μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGMs)

Όνομασία μετάλλου	Χημικός τύπος
Ρουθίνιο	Ru
Ρόδιο	Rh
Παλλάδιο	Pd
Όσμιο	Os
Ιρίδιο	Ir
Πλατίνα	Pt

Η πλατίνα είναι ένα ασημί-γκρί ευγενές μέταλλο (ελατό) το οποίο απαντάται στο στερεό φλοιό της γης σε μεγάλη διασπορά (μέση περιεκτικότητα 5ppb). Τα χαρακτηριστικά μεγέθη της πλατίνας εμφανίζονται παρακάτω:

Ατομικό βάρος	195,09g/mol
Σημείο τήξης	1769°C
Πυκνότητα	21,45g/cm <sup>3</sup>

Η πλατίνα διαλύεται σε βασιλικό νερό (aqua regia) με τη μορφή  $PtCl_6^{2-}$  και σε μείγμα αλκαλίων που περιέχουν οξειδωτικά μέσα ( $Na_2O_2$  ή  $NaNO_3$ ). Η οξειδωτική βαθμίδα της πλατίνας είναι  $Pt^{II}$  και  $Pt^{IV}$ , με τη δεύτερη να είναι η πιο σταθερή μορφή της πλατίνας. Η πλατίνα (IV) ανάγεται σε μεταλλική Pt, από μυρμηκικό οξύ ( $HCOOH$ ) και λιγότερο ευγενή μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος (Zn), το μαγνήσιο (Mg), το αργίλιο (Al), ο σίδηρος (Fe) και ο χαλκός (Cu) [5].

## 2) Παλλάδιο

Το παλλάδιο είναι ένα γκρι, σπλιπνό, ευγενές μέταλλο, που ανήκει στα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας. Απαντάται στο στερεό φλοιό της γης σε συνήθη αναλογία 10ppb, συνήθως συνδεδεμένο με αντιμόνιο (Sb), αρσενικό (As), σελήνιο (Se), σε μεταλλεύματα νικελίου-χαλκού (Ni-Cu), ή αυτοφυές, αναμειγμένο με υδράργυρο (Hg) ή χρυσό (Au). Τα χαρακτηριστικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν το μέταλλο αυτό εμφανίζονται παρακάτω:

Ατομικό βάρος	106,42g/mol
Σημείο τήξης	1552°C
Πυκνότητα	12,0g/cm <sup>3</sup>

Το μέταλλο αυτό διαλύεται σε θερμό πυκνό θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>) και βασιλικό νερό (aqua regia). Η συνήθης οξειδωτική βαθμίδα του παλλαδίου είναι (II) στις χημικές ενώσεις που σχηματίζει, ενώ σπανιότερα μπορεί να είναι και (IV). Το παλλάδιο (II, IV) ανάγεται όπως και η πλατίνα σε μεταλλικό Pd, από μυρμηκικό οξύ (HCOOH) και λιγότερο ευγενή μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος (Zn), το μαγνήσιο (Mg), το αργίλιο (Al), ο σίδηρος (Fe) και ο χαλκός (Cu) [5].

## 3) Ρόδιο

Το ρόδιο είναι ένα ασημί-λευκού χρώματος ευγενές μέταλλο, το οποίο ανήκει επίσης στην ομάδα των μετάλλων της πλατίνας. Απαντάται στο στερεό φλοιό της γης, σε αναλογία περίπου ίση με 1ppb, συνήθως μαζί με μεταλλεύματα πλατίνας.

Τα χαρακτηριστικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν το μέταλλο αυτό εμφανίζονται ακολούθως:

Ατομικό βάρος	102,91g/mol
Σημείο τήξης	1970°C
Πυκνότητα	12,4g/cm <sup>3</sup>

Το μεταλλικό ρόδιο διαλύεται σε θερμό θειϊκό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), θερμό υδροβρώμιο (HBr), και σε οξειδωτικά μέσα (oxidizing fluxes). Η οξειδωτική βαθμίδα του ροδίου είναι (II, III, IV, VI). Το ρόδιο ανάγεται σε μεταλλικό Rh με ψευδάργυρο (Zn), μαγνήσιο (Mg) και σίδηρο (Fe), με την απόδοση να αυξάνει παρουσία πλατίνας ή παλλαδίου [5].

Ακολούθως, οι ιδιότητες των μετάλλων αυτών, για τις οποίες επιλέγονται για χρήση στους καταλύτες είναι:

- i. παρουσιάζουν ικανοποιητική καταλυτική ικανότητα,
- ii. δεν πυροσυσσωματώνονται, μετά από έκθεσή τους στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας στους καταλύτες και
- iii. είναι ανθεκτικότερα στους ρύπους, σε σχέση με άλλα βασικά μέταλλα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζεται στην εξαγωγή των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (PGMs) από τους καταλύτες των οχημάτων, στους οποίους περιέχονται, μέσω πυρομεταλλουργικών διεργασιών, ύστερα από την ανακύκλωση αυτών. Είναι σκόπιμο, στο σημείο αυτό, να τονιστεί η αξία των μετάλλων αυτών στην αγορά, ως συνάρτηση της σπανιότητας με την οποία απαντώνται στη φύση και της αυξημένης ζήτησής τους για ειδικές εφαρμογές, με σημαντικότερη την εισαγωγή τους στους καταλύτες. Η αξία των περιεχόμενων πολύτιμων μετάλλων στους καταλύτες (Pt, Pd, Rh), φαίνεται στα γραφήματα των εικόνων 1.1, 1.2 και 1.3 και αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την κατανόηση της σημασίας εκμετάλλευσης των

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

καταλυτών προς αυτήν την κατεύθυνση, την ανάκτηση δηλαδή των πολύτιμων μετάλλων από τα καταλυτικά συστήματα.



Εικόνα 1.1: Μεταβολές στην αξία της πλατίνας (Pt) εκφρασμένης σε USD/oz μεταξύ Ιανουαρίου 2010 και Ιανουαρίου 2013

Πηγή: <http://gr.investing.com/commodities/platinum>

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος



Πρ. Κλείσιμο	<b>756.40</b>	Μήνας	<b>Mar 13</b>	Ελάχιστη Μεταβολή	<b>0.05</b>
Άνοιγμα	<b>755.80</b>	Μέγεθος Συμβολαίου	<b>100 Ουγγιές</b>	Αξία Μεταβολής	<b>5</b>
Εύρος ημέρας	<b>748.20 - 762.10</b>	Είδος Ρύθμισης	<b>Φυσική</b>	Σύμβολο Βάσης	<b>PA</b>
52 Εβδομάδων	<b>556.40 - 760.30</b>				

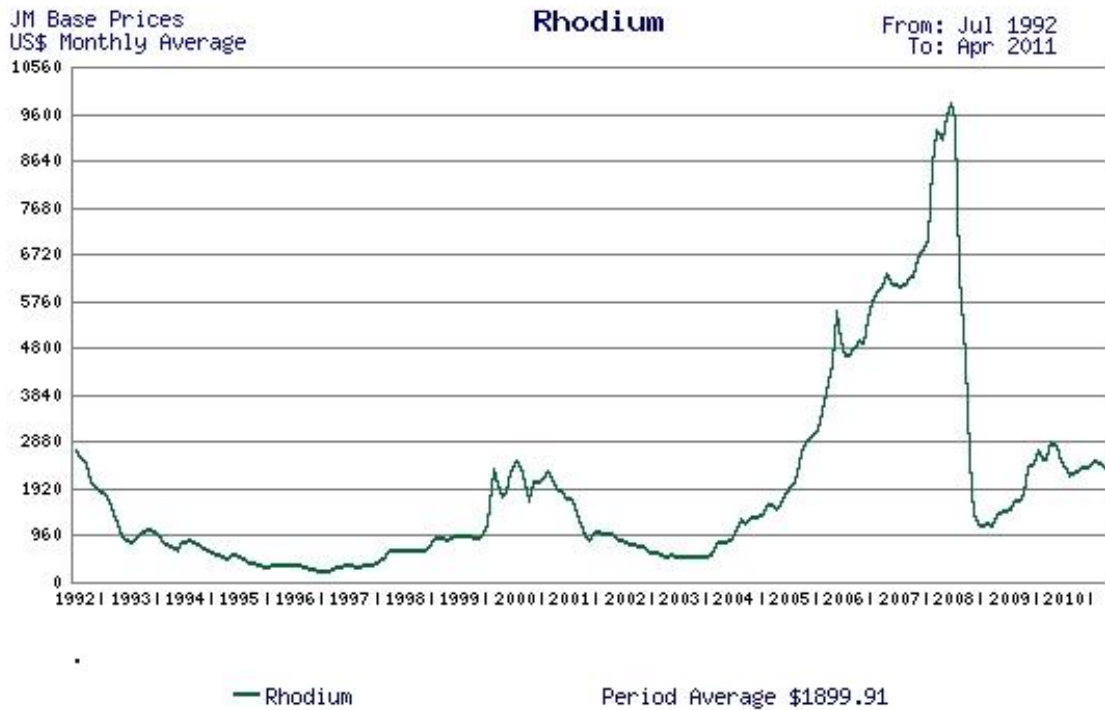
Εικόνα 1.2: Μεταβολές στην αξία του παλλάδιου (Pd) εκφρασμένης σε USD/oz μεταξύ Ιανουαρίου 2010 και Ιανουαρίου 2013

Πηγή: <http://gr.investing.com/commodities/palladium>



Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς  
αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος



Εικόνα 1.3: Μεταβολές στην αξία του ροδίου (Rh) εκφρασμένης σε USD/oz μεταξύ 1992 και 2011

Πηγή: [http://www.capitalinvest.gr/info.php?product\\_id=256](http://www.capitalinvest.gr/info.php?product_id=256)

## 2. Θεωρητικό μέρος

### 2.1 Δομή του καταλύτη

Η κατάλυση των καυσαερίων των οχημάτων είναι μια διεργασία ετερογενούς επιφάνειας και για να επιτευχθεί μεγάλο ποσοστό μετατροπής των καυσαερίων σε λογικό όγκο καταλύτη, απαιτείται ο σχεδιασμός του καταλύτη να οδηγήσει σε μορφή τέτοια, ώστε να επιτυγχάνεται έκθεση των αερίων ρύπων σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια καταλύτη. Στις αρχές της «καταλυτικής εποχής» χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό pellets (εικόνα 2.1), τα οποία στη συνέχεια αντικαταστάθηκαν από τη δομή μονόλιθου (monolith) ή κυψελίδας (honeycomb) (εικόνα 2.2). Η δομή αυτή περιλαμβάνει το κυρίως σώμα αποτελούμενο από ένα πολύπλοκο σύστημα παράλληλων καναλιών, με το ενεργό καταλυτικό υλικό, το οποίο συνίσταται από πολύτιμα μέταλλα, συνήθως της ομάδας των πλατινοειδών (Platinum Group Metals, PGMs), αποθεθειμένο στα τοιχώματα των καναλιών αυτών [2]. Η θεμελιώδης δομική μονάδα αυτή του μονόλιθου ή της κυψελίδας χαρακτηρίζεται από πυκνότητα δομής που κυμαίνεται από 300cps<sub>i</sub> (cells per square inch) έως 1200cps<sub>i</sub> [1].



Εικόνα 2.1: Καταλυτική μονάδα μορφής pellet



Εικόνα 2.2: Καταλυτική μονάδα μορφής κυψελίδας (honeycomb)

Οι κυριότεροι λόγοι που οδήγησαν στην επικράτηση της συγκεκριμένης δομής έναντι των pellets είναι οι ακόλουθοι:

- η ευελιξία σχεδιασμού,
- η χαμηλή πτώση πίεσης,
- τα υψηλά ποσοστά μεταφοράς θερμότητας και μάζας [1],
- η μειωμένη πολυπλοκότητα του αντιδραστήρα [2].

Το μονολιθικό υπόστρωμα δύναται να κατασκευαστεί από κεραμικό ή μεταλλικό υλικό οπότε προκύπτουν έτσι οι κεραμικοί ή οι μεταλλικοί μονόλιθοι αντίστοιχα, καθένας εκ των οποίων έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται [2].

#### A) Κεραμικοί μονόλιθοι

Οι κεραμικοί μονόλιθοι είναι συνήθως προϊόν διέλασης συνθετικού κορδιερίτη (cordierite), με χημικό τύπο  $2\text{MgO} \cdot 0.5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Το υλικό αυτό εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα που το καθιστούν ικανό για εφαρμογή σε καταλύτες αυτοκινήτων και φορτηγών, τα σημαντικότερα εκ των οποίων είναι τα ακόλουθα:

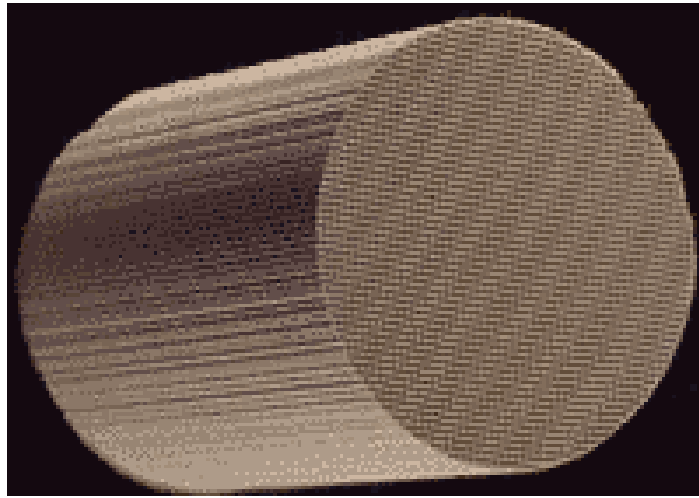
- υψηλό σημείο τήξης σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των  $1300^\circ\text{C}$ , ώστε να παρέχει στον καταλύτη την απαραίτητη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στα καυσαέρια της εξάτμισης,

- μεγάλη μηχανική αντοχή, ώστε ο καταλύτης να μην καταστρέφεται με κραδασμούς και χτυπήματα,
- πολύ μεγάλη θερμική διαστολή, ώστε ο καταλύτης να αντέχει στα θερμικά σοκ που προκαλούνται κυρίως από τις απότομες επιταχύνσεις και επιβραδύνσεις των οχημάτων.

Κεραμικοί μονόλιθοι παρουσιάζονται στις εικόνες 2.3 και 2.4, ενώ παράγονται με διάφορους τρόπους και μπορεί να διαφέρουν σημαντικά ως προς τις εξωτερικές διαστάσεις, το σχήμα, την πυκνότητα των κελιών της κυψελίδας και το πάχος των τοιχωμάτων. Παρόλα αυτά, η πιο συνηθισμένη σήμερα μορφή κεραμικού μονόλιθου έχει τα ακόλουθα τεχνικά χαρακτηριστικά:

- κανάλια τετραγωνικής μορφής,
- πυκνότητα κυψελίδων που προσεγγίζει τα 400cps<sub>i</sub>,
- πάχος τοιχωμάτων περίπου ίσο με 0,006in [2].

Οι αρχικές μορφές του κεραμικού μονόλιθου, πάλι, ήταν είτε περιελισσόμενες, είτε πολυεπίπεδες δομές, με σκοπό τη δημιουργία ημιτονοειδών καναλιών. Οι δομές αυτές παράγονταν με μία καινοτόμο για την εποχή τεχνική διέλασης που επέτρεπε τη μαζική και οικονομικά αποδοτική παραγωγή τους. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείτο για την παραγωγή κυψελίδων τριγωνικού ή τετραγωνικού σχήματος. Οι πρώτες μονολιθικές δομές που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες σε αυτοκίνητα ή φορτηγά παρουσίαζαν τεχνικά χαρακτηριστικά που περιγράφονται από πυκνότητα δομής της τάξης των 300cps<sub>i</sub>, πάχος τοιχωμάτων 0,012in και μετωπική ελεύθερη επιφάνεια περίπου 63%. Σήμερα, είναι διαθέσιμοι στην αγορά κορδιεριστικοί μονόλιθοι με τεχνικά χαρακτηριστικά που περιγράφονται από πυκνότητα δομής 400cps<sub>i</sub> και 600cps<sub>i</sub> και πάχος τοιχωμάτων 0,004in ενώ η μετωπική ελεύθερη επιφάνειά τους προσεγγίζει το 71%. Παράλληλα, βρίσκονται υπό δοκιμή μονόλιθοι με πυκνότητα δομής της τάξης των 900cps<sub>i</sub> και 1200cps<sub>i</sub> και πάχος τοιχωμάτων 0,002in, οι οποίοι προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα στο δρόμο προς την κατασκευή οχημάτων SULEV [1].



Εικόνα 2.3: Κεραμικός μονόλιθος



Εικόνα 2.4: Κεραμικός μονόλιθος

### Β) Μεταλλικοί μονόλιθοι

Τα τελευταία χρόνια κατασκευάζονται εκτός από κεραμικούς και μεταλλικοί μονόλιθοι (εικόνα 2.5) που χρησιμοποιούνται για εξειδικευμένες εφαρμογές, στην προσπάθεια για έλεγχο των εκπεμπόμενων ρύπων των καυσαερίων. Οι μονόλιθοι αυτοί μπορούν να κατασκευαστούν με λεπτότερα τοιχώματα και μετωπική ελεύθερη επιφάνεια της τάξης του 90%, γεγονός που συμβάλλει σε

χαμηλότερα ποσοστά πτώσης πίεσης. Οι μεταλλικοί μονόλιθοι είναι συνήθως φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, κραματοποιημένοι με χρώμιο, αλουμίνιο και σπάνιες γαίες [1]. Γίνεται, έτσι, αντιληπτό πως, παρόλο που είναι περιορισμένοι όσον αφορά στη χρήση τους σήμερα, απαντώνται μόνο σε ειδικές εφαρμογές, παρουσιάζουν σημαντικά μηχανικά και γεωμετρικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους κεραμικούς και η απόφαση για τη χρησιμοποίησή τους έναντι των κεραμικών, εξαρτάται από το κόστος, το μέγεθος και τον περιορισμό του χώρου [2].



Εικόνα 2.5: Μεταλλικοί μονόλιθοι

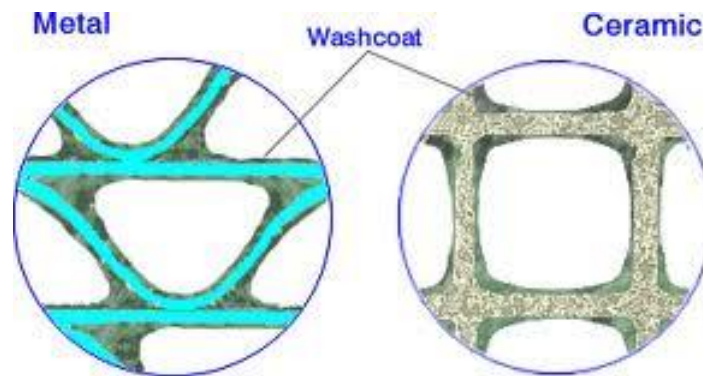
Επίσης, πρέπει να παρατηρηθεί πως τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της κυψελίδας παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την καταλυτική ικανότητα του καταλύτη. Πιο αναλυτικά, όσο λεπτότερα είναι τα τοιχώματα των καναλιών, τόσο μεγαλύτερη γίνεται η μετωπική ελεύθερη επιφάνεια που οδηγεί σε ταχύτερη θέρμανση του κινητήρα του οχήματος κατά την ψυχρή εκκίνηση. Επιπροσθέτως, μεγαλύτερη πυκνότητα της δομής, οδηγεί σε αύξηση της επιφάνειας επαφής των καυσαερίων με τα ενεργά καταλυτικά κέντρα του καταλύτη μέσα στα κανάλια και συνεπώς σε αυξημένη απόδοση της κατάλυσης των εκπεμπόμενων αέριων ρύπων στα καυσαέρια [2].

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί πως οι εταιρείες παραγωγής καταλυτών δεν έπαψαν να αναζητούν νέες μορφές για καταλυτικά υποστρώματα. Έτσι, ανέπτυξαν πολφούς καταλυτικής επένδυσης, οι οποίοι εναποτίθενται πάνω στα τοιχώματα της μονολιθικής δομής, παράγοντας σταθερά επιστρώματα (washcoats), το πάχος των οποίων στα τοιχώματα είναι της τάξης των 20μm και στις γωνίες 60μm [1]. Ο ρόλος αυτών των επιστρωμάτων στην κατάλυση των παραγόμενων ρύπων αναλύεται παρακάτω.

#### Επίστρωμα (Washcoat)

Κεραμικοί και μεταλλικοί μονόλιθοι έχουν επιφάνεια που κυμαίνεται μεταξύ 2,0-4,0m<sup>2</sup>/L. Η επιφάνεια αυτή είναι πολύ μικρή, ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική μετατροπή των αερίων ρύπων. Για το λόγο αυτό, τα τοιχώματα του μονόλιθου επιστρώνονται με ένα λεπτό στρώμα αποτελούμενο από ανόργανα οξείδια μεγάλης εσωτερικής επιφάνειας. Το επίπεδο αυτό της στρώσης, ονομάζεται επίστρωμα (εικόνα 2.6) και είναι υπεύθυνο για την ενίσχυση της επιφάνειας του καταλύτη με ένα συντελεστή περίπου ίσο με 10.000. Το επίστρωμα παράγεται συνήθως ως υδατικός πολφός και αποτίθεται στο μονόλιθο με μια διαδικασία βύθισης, ακολουθούμενη από μια δεύτερη διαδικασία απομάκρυνσης της περίσσειας του πολφού με αέρα. Στη συνέχεια, ο επιστρωμένος μονόλιθος ξηραίνεται και ψήνεται προς ολοκλήρωση της παραγωγής του. Τα κυριότερα συστατικά του επιστρώματος παρατίθενται παρακάτω:

- ανόργανα και μεικτά οξείδια (carrier oxides), όπως για παράδειγμα η αλούμινα (γ-, δ- και θ-), τα οξείδια του δημητρίου (Ce) και του ζirkονίου (Zr), καθώς και ζεόλιθοι ή περοβσκίτες,
- ενεργά καταλυτικά μέταλλα, με κύρια κατηγορία αυτών τα πλατινοειδή (Platinum Group Metals, PGMs): πλατίνα (Pt), παλλάδιο (Pd) και ρόδιο (Rh), για τα οποία τα οξείδια λειτουργούν ως υποστηρικτικό μέσο [2].



Εικόνα 2.6: Επίστρωση (washcoat)

Υπάρχουν δύο βασικές διαφορετικές διαδικασίες επίστρωσης που χρησιμοποιούνται συνήθως. Σύμφωνα με τη συμβατική διαδικασία παραγωγής, επικαλύπτεται πρώτα το κεραμικό στρώμα πάνω στα τοιχώματα του υποστρώματος και στη συνέχεια το στρώμα αυτό εμποτίζεται με τα ενεργά καταλυτικά συστατικά (πολύτιμα μέταλλα). Η δεύτερη μέθοδος οδηγεί στην παραγωγή καταλυτών, μετά από εναπόθεση στα τοιχώματα του υποστρώματος, κόνεως πολύτιμων μετάλλων και οξειδίων.

Οι βασικότερες λειτουργίες των οξειδίων αυτών του επιστρώματος απαριθμούνται ως ακολούθως:

- 1) έχουν και οφείλουν να διατηρούν μεγάλη επιφάνεια ακόμη και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (>1000°C),
- 2) λειτουργούν προληπτικά, αποτρέποντας στα ενεργά καταλυτικά μέταλλα να συσσωματώνονται σε μεγάλα τεμαχίδια στις υψηλές θερμοκρασίες,
- 3) βελτιώνουν την καταλυτική λειτουργία των πολύτιμων μετάλλων που περιέχονται στον καταλύτη, ευνοώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολύτιμων μετάλλων και οξειδίων του επιστρώματος.



Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο οξείδιο στο επίστρωμα είναι η αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Οι πιο συνήθεις μορφές αλούμινας που χρησιμοποιούνται είναι: η  $\gamma$ -,  $\delta$ - και  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , με εσωτερική επιφάνεια 50-250 $\text{m}^2/\text{g}$ . Η αλούμινα εμπλουτίζεται περαιτέρω αρκετές φορές, με σπάνιες γαίες ή αλκαλικές γαίες, με σκοπό την αύξηση της σταθερότητας του επιστρώματος και τη βελτιστοποίηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των περιεχομένων πολύτιμων μετάλλων και των οξειδίων του επιστρώματος, για την αποφυγή συσσωμάτωσης των πρώτων σε μεγαλύτερα τεμαχίδια, υπό τις επικρατούσες υψηλές θερμοκρασίες στα καυσαέρια. Η αλούμινα χρησιμοποιείται για τους εξής λόγους:

- είναι σχετικά αδρανής,
- παρέχει μεγάλη επιφάνεια, που απαιτείται για την επιτυχή διασπορά των ακριβών ενεργών καταλυτικά συστατικών, σε ένα λεπτό στρώμα καταλύτη.

Ωστόσο, καμία μορφή της αλούμινας δεν έχει τις ιδανικές θερμικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες, που απαιτούνται για το ενεργό καταλυτικό στρώμα και για το λόγο αυτό, για την ενίσχυση των θερμικών χαρακτηριστικών της, η αλούμινα συνοδεύεται με συστατικά όπως:

- οξείδιο του δημητρίου,
- οξείδο του βαρίου,
- οξείδια σπανίων γαιών,
- οξείδο του στροντίου,
- οξείδιο του ζirkονίου.

Εναλλακτικά της αλούμινας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα οξείδια στο επίστρωμα, όπως οξείδια του δημητρίου (Ce) και του ζirkονίου (Zr), με το πρώτο να αποτελεί άριστο μέσο αποθήκευσης του οξυγόνου και το δεύτερο να λειτουργεί ως βοηθητικό μέσο για την επίτευξη της θερμικής σταθερότητας του επιστρώματος. Εκτός από οξείδια, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν και

ζεόλιθοι (zeolites), κυρίως σε κινητήρες τεχνολογίας diesel, καθώς λειτουργούν ως «παγίδες» υδρογονανθράκων, ή περοβσκίτες (perovskites), οι οποίοι δρουν αποτρεπτικά για την πυροσυσσωμάτωση των πολύτιμων μετάλλων στους TWC [2].

#### Καταλυτικό υλικό

Η μετατροπή των ρύπων λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλυτικά ενεργού υλικού. Οι περισσότεροι καταλύτες χρησιμοποιούν πολύτιμα μέταλλα ως ενεργό τέτοιο καταλυτικό υλικό, με κυρίαρχα μέταλλα την πλατίνα, το παλλάδιο και το ρόδιο. Τα δύο πρώτα είναι γνωστά ως πολύ οξειδωτικά συστατικά και χρησιμεύουν για τη μετατροπή των άκαυστων υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα, αλλά και του NO σε NO<sub>2</sub>, ενώ το ρόδιο έχει την ικανότητα να μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης για την αναγωγή των NO<sub>x</sub> από το μονοξείδιο του άνθρακα. Αξίζει πάντως να σημειωθεί πως η περιεκτικότητα των καταλυτών σε πολύτιμα μέταλλα κυμαίνεται στον καταλύτη, συνήθως, μεταξύ 0,10-0,15%, με αναλογίες Pt:Pd=2:1 στην πρώτη γενιά οξειδωτικών καταλυτών και Pt:Rh=5:1 στη δεύτερη γενιά καταλυτών [2].

#### Μέθοδοι παραγωγής επιστρωμένων κυψελιδωτών δομών (washcoated honeycomb)

Οι δύο βασικότερες μέθοδοι για την παραγωγή των επιστρωμένων κυψελίδων περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω:

1η μέθοδος: Ο μονόλιθος βυθίζεται σε έναν ελαφρώς όξινο πολφό, που περιέχει γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ήδη εμποτισμένη με τα σταθεροποιητικά μέσα, και τα πολύτιμα μέταλλα. Το επίστρωμα σχηματίζει δεσμούς με την επιφάνεια του μονόλιθου, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις μέρος του πολφού καλύπτει τους μεγάλους πόρους του κεραμικού υλικού. Σημειώνεται πως απαιτείται κατάλληλη κατανομή των κόκκων του πολφού, ώστε να είναι συμβατός με τους πόρους του κεραμικού υλικού που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της κυψελίδας.

2<sup>η</sup> μέθοδος: Η διεργασία περιλαμβάνει διαδοχικά τα ακόλουθα βήματα. Πρώτα επιστρώνεται ο μονόλιθος με πολφό αλούμινας και στη συνέχεια ο επιστρωμένος μονόλιθος ξηραίνεται με αέρα. Αργότερα, ψήνεται στους 450-500°C, ώστε να ενισχυθεί η προσκόλλησή τους και τέλος, βυθίζεται σε διαλύματα εμπλουτισμένα με πολύτιμα μέταλλα. Συνήθως η επίστρωση του μονόλιθου γίνεται αρχικά στο πρώτο μισό τμήμα της κυψελιδωτής δομής, το οποίο εν συνεχεία περιστρέφεται για να επιστρωθεί και το υπόλοιπο μισό. Την ίδια στιγμή, το ήδη επιστρωμένο μισό τμήμα του μονόλιθου προωθείται στα επόμενα στάδια, της ξήρανσης και πύρωσης.

Ακολούθως, το κεραμικό τοποθετείται σε ένα χαλύβδινο δοχείο, περιβεβλημένο με ανθεκτικό υλικό, για καλύτερη αντοχή στις δονήσεις και κράτηση. Η συνολική δομή του καταλυτικού μετατροπέα ενός οχήματος φαίνεται στις εικόνες 2.7 και 2.8.



Εικόνα 2.7: Μορφή καταλύτη μέσα σε περιβεβλημένο με ανθεκτικό υλικό (ασπίδα θερμότητας) χαλύβδινο δοχείο

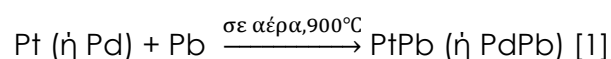


Εικόνα 2.8: Λεπτομέρεια καταλύτη περιβεβλημένου με ανθεκτικό υλικό

### Αντοχή του καταλύτη

Η επιστημονική πρόοδος που έχει σημειωθεί στην καταλυτική τεχνολογία έχει αντιμετωπίσει σε μεγάλο βαθμό το πρόβλημα της αντοχής του καταλύτη και είναι πλέον σε θέση να δώσει λύσεις σε αρκετά ζητήματα, που προκαλούν την απενεργοποίησή του. Η θερμική αντοχή των καταλυτών παρουσιάζει σημαντική βελτίωση τα τελευταία χρόνια, ώστε να επιτυγχάνονται σήμερα θερμοκρασίες περίπου 1100°C, ενώ σημαντικό είναι και το γεγονός πως οι σύγχρονοι κινητήρες έχουν σαφώς μειωμένες διαρροές λαδιού και εκπομπές ρύπων, παράγοντες που επίσης δύναται να επηρεάσουν αρνητικά την ενεργότητα του καταλύτη [1].

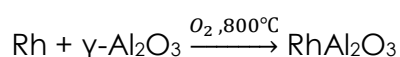
Επιπρόσθετα, ο οξειδωτικός καταλύτης και ο TWC επηρεάζονται αρνητικά από την παρουσία οξειδίου του θείου, μολύβδου, φωσφόρου και ψευδαργύρου. Η μόλυνση της πλατίνας και του παλλαδίου από ίχνη μολύβδου στη βενζίνη (3-4mg/gal) -πριν τη μαζική χρήση αμόλυβδης βενζίνης- πραγματοποιείται με το σχηματισμό μιας ένωσης χαμηλής ενεργότητας:



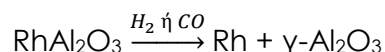
Τα σωματίδια  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζουν μεγάλη επιφάνεια (επιφάνεια αλούμινας σε σύγχρονους καταλύτες περίπου ίση με  $150\text{-}175\text{m}^2/\text{g}$ ) και καθίστανται έτσι ιδανικά για φορείς των πολύτιμων μετάλλων (Pt, Pd, Rh), ώστε να εξασφαλίζεται στον καταλύτη υψηλή ενεργότητα. Η έλλειψη ικανοποιητικής θερμικής σταθερότητας όμως, μετά από τη γήρανση που επέρχεται στην εξάτμιση του κινητήρα -επικρατούσες συνθήκες  $900^\circ\text{C}$  σε αέρα- είναι ένα μη αποδεκτό γεγονός, καθώς τα σωματίδια της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  πυροσυσσωματώνονται σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , που είναι μια πιο κρυσταλλική φάση με αρκετά μικρότερη επιφάνεια. Έτσι, η σταθεροποίηση της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στο υδροθερμικό περιβάλλον της εξάτμισης, είναι απαραίτητη και επιτυγχάνεται με την ταυτόχρονη εφαρμογή των δύο ακόλουθων τεχνικών:

- περιορισμός των ακαθαρσιών (προσμίξεων) του υποστρώματος (όπως Na, K, κ.α), οι οποίες επιταχύνουν τη συσσωμάτωση της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,
- προσθήκη σταθεροποιητών, όπως  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , που μειώνουν το ποσοστό συσσωμάτωσης της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1].

Αρνητικό χαρακτηριστικό της αλούμινας θεωρείται η ιδιότητά της να αντιδρά με το ρόδιο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $800^\circ\text{C}$  προς παραγωγή ενός αργιλικού άλατος, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή θεωρείται μερικώς αντιστρεπτή και έτσι μέρος του δεσμευμένου ροδίου αποδεσμεύεται από το άλας σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου:

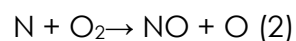
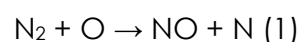


Ωστόσο, ο μηχανισμός απενεργοποίησης των καταλυτών με βάση το ρόδιο (Rh-based catalysts, Rh-catalysts) αποτελεί ακόμη και σήμερα αντικείμενο έρευνας [1].

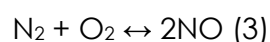
Η απενεργοποίηση του καταλύτη και η αναστολή των αντιδράσεων λόγω του φωσφόρου και του θείου είναι επίσης ένα θέμα που απασχολεί ακόμα στους σύγχρονους TWC. Ο φωσφόρος που περιέχεται στα λιπαντικά υπό τη μορφή ZDDP (zincdialkyldithiophosphate) εναποτίθεται στον καταλύτη οδηγώντας στην απενεργοποίησή του [1].

## 2.2 Λειτουργία του καταλύτη

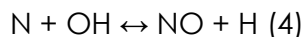
Στα πρώιμα στάδια της Δράσης για καθαρή ατμόσφαιρα (Clean Air Act), οι καταλύτες χρησιμοποιούνταν κυρίως για τον έλεγχο και τον περιορισμό των εκπομπών των άκαυστων υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα, μιας και οι εκπομπές των οξειδίων του αζώτου των οχημάτων ήταν εύκολο να συμμορφωθούν με τους κανονισμούς που αφορούσαν στα συγκεκριμένα αέρια, μέσω ενός συστήματος ανακύκλωσης των καυσαερίων της εξάτμισης του κινητήρα (EGR: Exhaust Gas Recycle). Με το σύστημα αυτό ανακύκλωσης, επιτυγχάνεται η αραίωση των καυσαερίων, σε συνδυασμό με την πτώση της θερμοκρασίας της φλόγας που χρησιμοποιείται για την καύση, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο θερμικός σχηματισμός των οξειδίων του αζώτου, σύμφωνα με το μηχανισμό Zeldovich [1]. Ο θερμικός σχηματισμός των οξειδίων του αζώτου οφείλεται στην οξειδωση του αζώτου στον αέρα καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο αναλυτικά, το ποσοστό θερμικού σχηματισμού των οξειδίων αυτών είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας ( $\approx 1600^{\circ}\text{C}$ ) και του χρόνου παραμονής του αζώτου στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες. Οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο θερμικό σχηματισμό των οξειδίων του αζώτου είναι οι ακόλουθες:



Στην αντίδραση (1), το άζωτο ( $\text{N}_2$ ) προσβάλλεται από μια ρίζα οξυγόνου ( $\text{O}$ ), οπότε σχηματίζεται μονοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}$ ) και μια ρίζα αζώτου ( $\text{N}$ ). Ακολούθως, η ρίζα αζώτου προσβάλλεται από οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ), οπότε σχηματίζεται μονοξείδιο του αζώτου, με ταυτόχρονη αναγέννηση της ρίζας του οξυγόνου. Η συνολική αντίδραση του θερμικού σχηματισμού των οξειδίων του αζώτου, δίνεται από την παρακάτω συνολική αντίδραση:



Το μονοξείδιο του αζώτου μπορεί να δημιουργηθεί και από την αντίδραση:



Ο Zeldovich ήταν ο πρώτος που τόνισε τη σημασία των αντιδράσεων (1) και (2). Η αντίδραση (4) προστέθηκε αργότερα στο μηχανισμό από τους Lavoisier, Heywood και Keck και συμβάλλει σημαντικά στο θερμικό σχηματισμό των οξειδίων του αζώτου [6].

Οι συνθήκες λειτουργίας των καταλυτικών συστημάτων παρατίθενται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Συνθήκες λειτουργίας καταλυτικών συστημάτων

Θερμοκρασία	250-600°C
Αναλογία Pt:Pd	2,5:1 ή 5:1
Βάρος πολύτιμων μετάλλων ανά καταλύτη	1,55-3,1g
Σταθεροποιητές	CeO <sub>2</sub> ή La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

#### TWC: Εκπομπές HC, CO, NO<sub>x</sub>

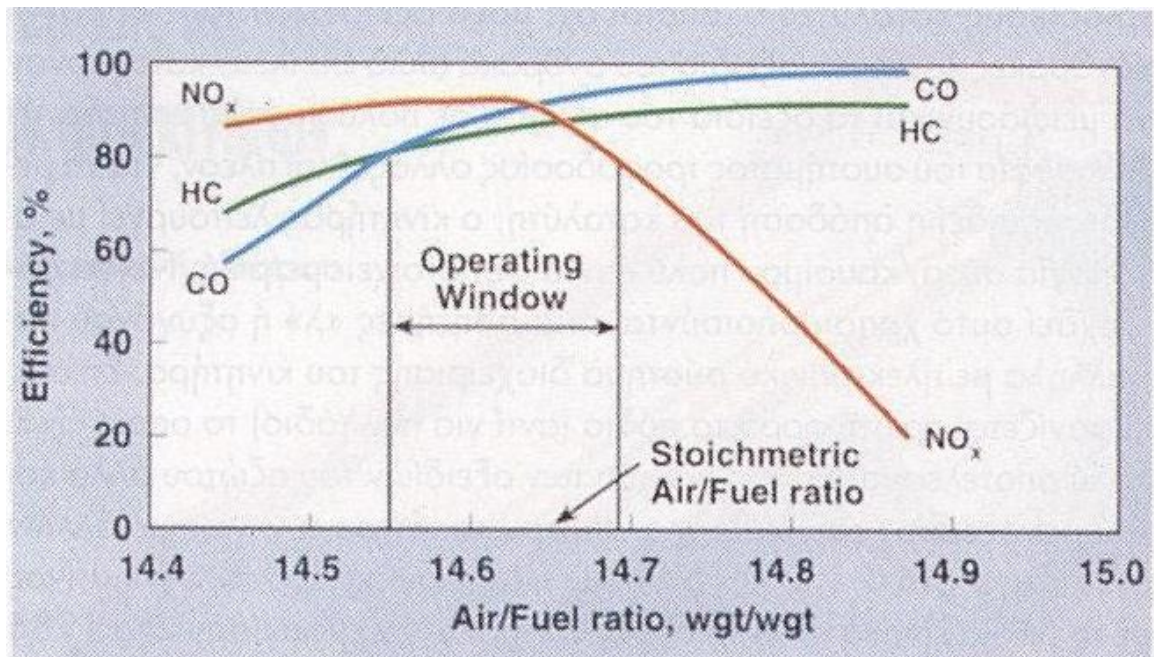
Η επόμενη φάση της Δράσης για καθαρότερη ατμόσφαιρα, είναι η αυστηροποίηση των κανονισμών που περιλαμβάνουν πλέον και τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου, οι οποίες περιορίζονται σε 1,0g/mile. Η αναγωγή των οξειδίων του αζώτου ευνοείται απουσία οξυγόνου, ενώ ταυτόχρονα η οξείδωση των υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, είναι αποτελεσματικότερη, παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Για το λόγο αυτό, σχεδιάζονται καταλύτες δύο επιπέδων (dual-bed catalysts), στους οποίους ο κινητήρας λειτουργεί σε αρκετά αναγωγικές συνθήκες, ώστε να ανάγονται τα οξείδια του αζώτου. Το επίπεδο



αυτό, στο οποίο πραγματοποιείται η αναγωγή των οξειδίων του αζώτου, τοποθετείται απέναντι από το σύστημα ψεκασμού αέρα και τον οξειδωτικό καταλύτη. Έτσι, παρέχεται η δυνατότητα αναγωγής των οξειδίων του αζώτου από τα εκπεμπόμενα στα καυσαέρια υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες, με την οξείδωση των υπολειπόμενων τελευταίων δύο να πραγματοποιείται ακολούθως στο δεύτερο επίπεδο του συστήματος κατάλυσης. Το συστατικό το οποίο παρέχει τις απαραίτητες εκείνες καταλυτικές ιδιότητες, ώστε να επιτυγχάνεται η επιλεκτική αποδέσμευση των οξειδίων του αζώτου στις αναγωγικές συνθήκες της ατμόσφαιρας του πρώτου επιπέδου, με ταυτόχρονο σχηματισμό μικρότερων ποσοτήτων αμμωνίας, σε σύγκριση με τα καταλυτικά συστήματα πλατίνας και παλλαδίου, είναι το ρόδιο [1].

#### Καταλυτική μετεπεξεργασία ρύπων-Αισθητήρας λ

Η ανάγκη για καταλύτες δύο επιπέδων μπορεί να ελαττωθεί με την υιοθέτηση μιας στοιχειομετρικής αναλογίας αέρα-καυσίμου ( $A/K$ ) στις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα και του συστήματος κατάλυσης (ικανό σημείο  $A/K \approx 14,65$ ), όπου είναι δυνατόν θεωρητικά και οι τρεις ρύποι να μετατραπούν ταυτόχρονα, όσο η αναλογία αυτή είναι πλησιέστερη στο στοιχειομετρικό σημείο. Κατά αυτόν τον τρόπο είναι πλέον αναγκαίος ο έλεγχος της αναλογίας  $A/K$ , γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο και για αυτό εισάγεται στο λειτουργικό μέρος του κινητήρα των οχημάτων ένας αισθητήρας οξυγόνου, που καλείται αισθητήρας λ ( $\lambda$ -sensor), που ρόλο έχει την εξισορρόπηση των καυσαερίων σε κάθε στιγμή [1].



Εικόνα 2.9: Παρουσίαση του ικανού σημείου (αναλογία A/K=14,65) και της ευρύτερης περιοχής λειτουργίας

Στην εικόνα 2.9 φαίνεται η περιοχή λειτουργίας του κινητήρα ως προς το στοιχειομετρικό σημείο A/K, καθώς και η απόδοση της μετατροπής των εκπεμπόμενων ρύπων στην περιοχή αυτή. Σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου ( $\lambda > 1$ ) η μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων είναι υψηλή, την ίδια στιγμή που η αντίστοιχη των οξειδίων του αζώτου μειώνεται σημαντικά με την ανεπαρκή παρουσία αναγωγικών μέσων. Αντίθετα, σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο και έλλειψης οξυγόνου ( $\lambda < 1$ ), ο καταλύτης παρουσιάζει υψηλό ποσοστό μετατροπής των οξειδίων του αζώτου και χαμηλή μετατροπή των έτερων δύο ρύπων (μονοξείδιο του άνθρακα, άκαυστοι υδρογονάνθρακες). Η μετατροπή σε ταυτόχρονη βάση και των τριών προαναφερθέντων αέριων ρύπων σε αποδεκτά ποσοστά πραγματοποιείται σε συνθήκες στοιχειομετρίας ( $\lambda = 1$ ) [2]. Σημειώνεται πως η λειτουργία του αισθητήρα  $\lambda$ , βασίζεται στη μέτρηση της συγκέντρωσης του ελεύθερου οξυγόνου μετά από την πλήρη μετατροπή των αέριων ρύπων που εκπέμπονται στα καυσαέρια, στο ενεργό καταλυτικά στρώμα, το οποίο είναι επιστρωμένο

πάνω στο στοιχείο του αισθητήρα. Το στοιχείο αυτό του αισθητήρα ονομάζεται ανιονικός επαγωγέας, ενώ χαρακτηριστικά σημειώνεται, πως σήμα της τάξης των 50mV σημαίνει  $\lambda > 1$ , σήμα 800mV,  $\lambda < 1$ , ενώ απότομα άλματα στο σήμα ισοδυναμούν με  $\lambda = 1$  [2]. Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός λειτουργίας του αισθητήρα  $\lambda$  θεωρείται απλώς και περιγράφεται παρακάτω.

Ο αισθητήρας  $\lambda$  αποτελείται από μια δομική μονάδα-ηλεκτρόδιο συγκέντρωσης οξυγόνου, κατασκευασμένη από διοξείδιο του δημητρίου, που παρέχει σε αυτή αποθηκευτική ικανότητα για το οξυγόνο. Στη δομική αυτή μονάδα αναπτύσσεται κάθε στιγμή ένα δυναμικό (E), το οποίο εκφράζεται ως άμεση συνάρτηση της περιεκτικότητας οξυγόνου στα καυσαέρια. Επομένως, γίνεται αντιληπτό πως ανάλογα με το περιεχόμενο στα καυσαέρια οξυγόνο, το ηλεκτρόδιο του αισθητήρα  $\lambda$  δύναται να λειτουργεί ως εξής:

- εάν το περιεχόμενο στα καυσαέρια οξυγόνο είναι λίγο και δεν επαρκεί ώστε να ρυθμίζεται η λειτουργία του κινητήρα γύρω από τη στοιχειομετρική αναλογία A/K, τότε το περιεχόμενο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου οξυγόνο καταναλίσκεται, ενώ
- όταν το οξυγόνο που περιέχεται στα καυσαέρια βρίσκεται σε περίσσεια, τότε το οξυγόνο της επιφάνειας του ηλεκτροδίου δεν αντιδρά [1].

Ο αισθητήρας  $\lambda$  στέλνει κάθε στιγμή ένα σήμα στο καρμπυρατέρ (carburetor) και τους ψεκαστήρες καυσίμου (fuel injectors), ώστε αυτοί να ρυθμίζουν τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα, γύρω από τη στοιχειομετρική αναλογία A/K. Οι σύγχρονοι αισθητήρες  $\lambda$  είναι σχεδιασμένοι, ώστε να είναι ανθεκτικότεροι σε δηλητηριάσεις από φωσφόρο και πυρίτιο, ενώ στη λειτουργική τους ικανότητα προστίθεται και η βελτίωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της μηχανής, ειδικά κατά την ψυχρή έναρξη του κινητήρα.

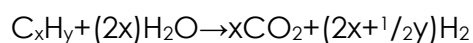
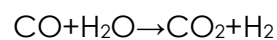
Το ηλεκτρόδιο του αισθητήρα  $\lambda$  απαιτείται να είναι κατασκευασμένο από δομικά συστατικά, τα οποία να του παρέχουν την αποθηκευτική ως προς το οξυγόνο ικανότητα. Το πιο διαδεδομένο τέτοιο υλικό είναι το διοξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ), ενώ άλλα λιγότερο συνήθη υλικά είναι το οξείδιο του νικελίου ( $\text{NiO}$ ) και

τα οξείδια του σιδήρου αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και βουσιτίτης ( $\text{FeO}$ ). Ο μηχανισμός που εξηγεί την αποθηκευτική ικανότητα του οξειδίου του δημητρίου είναι η οξειδοαναγωγική μετάβαση ανάμεσα σε  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  και  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , που περιγράφεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:

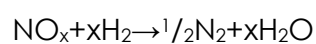
Πλούσιες συνθήκες (έλλειψη οξυγόνου)	$2\text{CeO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$
Φτωχές συνθήκες (περίσσεια οξυγόνου)	$\text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2$

Το ρόδιο έχει την τάση να αντιδρά με το διοξείδιο του δημητρίου και για το λόγο αυτό απαιτείται σταθεροποίηση του τελευταίου με σταθεροποιητικά μέσα, προς αποφυγή επιπλοκών στη λειτουργία του, τα οποία επιλέγονται μεταξύ των οξειδίων του ζirkονίου, του βαρίου και του λανθανίου, με σκοπό τη μη πραγματοποίηση της ανωτέρω αντίδρασης [1].

Αξίζει να σημειωθεί πως η χρήση των οξειδίων του δημητρίου και του ζirkονίου επεκτείνεται σήμερα και στο επίστρωμα, λόγω της ικανότητας του μίγματος αυτού να καταλύει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης CO και HC με ατμό, σύμφωνα με τις κατωτέρω αντιδράσεις:



Κατά τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων, ενώ σχηματίζεται υδρογόνο, το οποίο αποτελεί ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο για τα οξείδια του αζώτου:

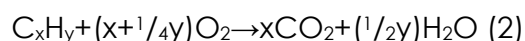
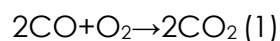


### Πολύτιμα μέταλλα - Καταλυτικές αντιδράσεις

Μέχρι σήμερα, οι καταλύτες στηρίζονται στα πολύτιμα μέταλλα και κυρίως στα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGMs): πλατίνα, παλλάδιο και ρόδιο. Έχουν ήδη διεξαχθεί, αλλά συνεχίζουν να διεξάγονται παράλληλα έρευνες για την αντικατάσταση αυτών από άλλα μέταλλα, λιγότερο ακριβά, τα οποία είναι διαθέσιμα σε μεγαλύτερες ποσότητες στη γη (βασικά μέταλλα). Τέτοια είναι ο χαλκός, το χρώμιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο, όμως, μέχρι σήμερα, δεν έχει γίνει εφικτή η χρησιμοποίησή τους σε ευρεία κλίμακα, σε καταλυτικά συστήματα οχημάτων, καθώς τα πολύτιμα μέταλλα υπερτερούν αυτών σε μια σειρά παραγόντων, που παρατίθενται παρακάτω:

- τα πολύτιμα μέταλλα παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική ικανότητα,
- τα βασικά μέταλλα πυροσυσσωματώνονται, μετά από έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες,
- τα βασικά μέταλλα χάνουν την ενεργότητά τους, κυρίως λόγω της αντίδρασής τους με ενώσεις του θείου.

Κάθε ένα από τα κύρια συστατικά των καταλυτών (πολύτιμα μέταλλα) παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία περιγράφονται παρακάτω. Η πλατίνα και το παλλάδιο, γενικώς, χρησιμοποιούνται σε οξειδωτικούς καταλύτες για εφαρμογές «φτωχής» καύσης, καθώς παρουσιάζουν την ικανότητα να προωθούν τις οξειδωτικές αντιδράσεις:

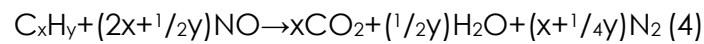
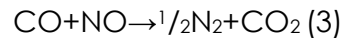


Η πλατίνα υπερτερεί του παλλαδίου καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή στη δηλητηρίαση από θείο και μόλυβδο, ενώ το παλλάδιο υπερτερεί της πλατίνας, καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή στην προκαλούμενη λόγω των υψηλών θερμοκρασιών γήρανση και καλύτερη λειτουργικότητα κατά την ψυχρή έναρξη του κινητήρα.

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

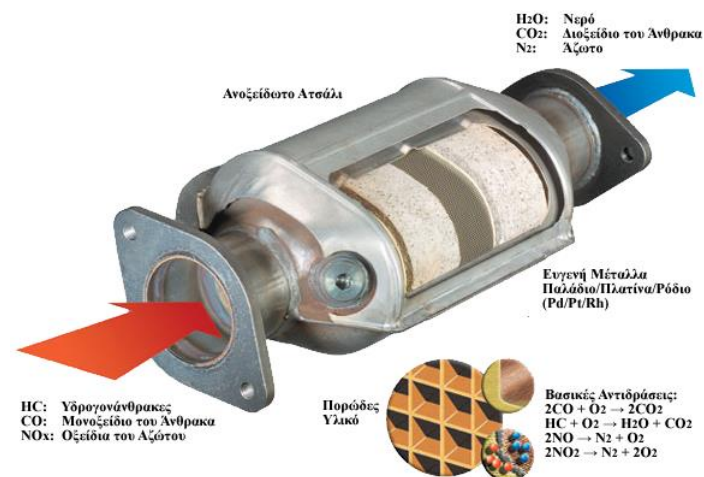
Γ. Ι. Κολλιόπουλος

Ακολουθως, το ρόδιο χρησιμοποιείται σε αναγωγικούς καταλύτες και TWC, καθώς τείνει να προωθεί τις αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων του αζώτου:



Το ρόδιο παρουσιάζει επίσης μεγάλη εκλεκτικότητα στο σχηματισμό στοιχειακού αζώτου ( $\text{N}_2$ ) στις αντιδράσεις αυτές, τη στιγμή που η πλατίνα και το παλλάδιο τείνουν περισσότερο προς το σχηματισμό αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) και υποξειδίου του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [2].

Ανακεφαλαιώνοντας, οι καταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον καταλυτικό μετατροπέα φαίνονται στην εικόνα 2.10.



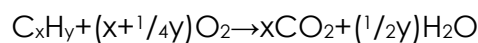
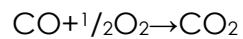
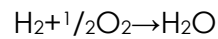
Εικόνα 2.10: Σύστημα καλύτη, είσοδος-έξοδος συστατικών και διεργασίες (βασικές αντιδράσεις) που πραγματοποιούνται σε αυτό

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς  
αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

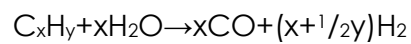
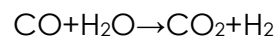
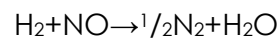
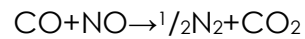
Γ. Ι. Κολλιόπουλος

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον καταλύτη, στο σύνολό τους είναι οι ακόλουθες:

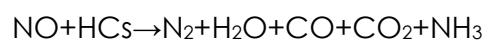
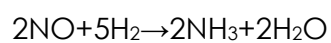
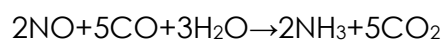
Οξειδωτικές αντιδράσεις:



Αντιδράσεις κατά τη στοιχειομετρική αναλογία A/K:



Αναγωγικές αντιδράσεις:

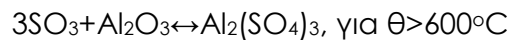
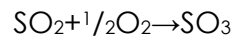
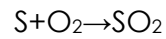


Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς  
αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

---

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

Αντιδράσεις με το περιεχόμενο στα καύσιμα θείο:





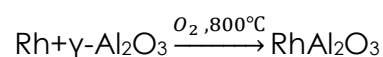
### 2.3 Απενεργοποίηση του καταλύτη

Η διαδικασία απενεργοποίησης του καταλύτη είναι μια πολυπαραγοντική συνάρτηση αρκετών μεταβλητών. Ο μηχανισμός της απενεργοποίησης θα αναλυθεί παρακάτω στο κεφάλαιο αυτό. Έκθεση του ενεργού καταλυτικού στρώματος σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1050°C δύναται να προκαλέσει πυροσυσσωμάτωση των πολύτιμων μετάλλων, κατάρρευση της δομής, συρρίκνωση και γενικότερα ζημιά στην καταλυτική ικανότητα του ενεργού στρώματος. Επιπρόσθετα, υπάρχει περίπτωση οι μικροί κρύσταλλοι των πολύτιμων μετάλλων να ενωθούν σε μεγαλύτερους, μειώνοντας έτσι την επιφάνεια των τελευταίων, με αποτέλεσμα, την ταυτόχρονη μείωση του συνολικού αριθμού των ενεργών καταλυτικών κέντρων. Σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 1200°C το καταλυτικό υπόστρωμα οδηγείται σε μαλάκυνση, που δύναται να επιφέρει έως και συρρίκνωση αυτού, ενώ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1450°C το υπόστρωμα τήκεται και η δομή του καταστρέφεται.

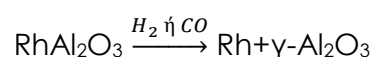
Οι υψηλές θερμοκρασίες στον καταλύτη, που αναφέρθηκαν, οφείλονται στα παρακάτω:

- στις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα,
- στις εξώθερμες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στον καταλύτη (για παράδειγμα, καύση 1% CO επιφέρει αδιαβατική αύξηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων κατά 87°C) [3].

Ακόμη, σε θερμοκρασίες 800-900°C, σε οξειδωτική κατάσταση, υποστηρίζεται ότι το περιεχόμενο στον καταλύτη ρόδιο αντιδρά με την αλούμινα, προς παραγωγή ενός αργιλικού άλατος, σύμφωνα με την κατωτέρω αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση είναι μερικώς αντιστρεπτή, με αποτέλεσμα μέρος του ροδίου να αποδεσμεύεται από το άλας σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου:



Ωστόσο, ο μηχανισμός απενεργοποίησης των βασιζόμενων σε ρόδιο καταλυτών παραμένει ακόμη και σήμερα αντικείμενο έρευνας.

Η απενεργοποίηση του καταλύτη και η αναστολή των αντιδράσεων, λόγω των περιεχομένων στα λιπαντικά και καύσιμα, φωσφόρο και θείο αντίστοιχα, είναι ένα γεγονός που απασχολεί έως τις μέρες μας, τους σύγχρονους καταλύτες. Πιο συγκεκριμένα, ο φωσφόρος που υπάρχει στα λιπαντικά, υπό μορφή ZDDP (διαλκυλο-διθειο-φωσφορικό άλας του ψευδαργύρου), εναποτίθεται πάνω στον καταλύτη, οδηγώντας στην απενεργοποίησή του [1].

Αναλυτικότερα, και σύμφωνα με τους λόγους που οδηγούν στην απενεργοποίηση των καταλυτών, η διαδικασία αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί ως:

- 1) χημική απενεργοποίηση,
- 2) μηχανική απενεργοποίηση και
- 3) θερμική απενεργοποίηση.

Η καταλυτική ικανότητα των ομώνυμων συστημάτων είναι δυνατό να φθίνει, γεγονός που οφείλεται σε έναν από τους κατωτέρω παράγοντες:

- 1) δηλητηρίαση,
- 2) προσθήκη ακαθαρσιών,
- 3) θερμική υποβάθμιση,
- 4) χημική υποβάθμιση,
- 5) μηχανική αστοχία.

Οι {1,3} είναι αργές διεργασίες και άρα μπορεί να θεωρηθούν ως μερικώς αντιστρεπτές, σε αντίθεση με τη {2}, η οποία λαμβάνει χώρα σχετικά γρήγορα και είναι αντιστρεπτή μόνο με αναγέννηση του καταλύτη με οξυγόνο ή υδρογόνο. Στην κατηγορία αυτή μπορεί να συμπεριληφθεί και ο σχηματισμός

άνθρακα ή κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα να φράσσεται η πορώδης δομή αρχικά και εν συνεχεία, σε μεταγενέστερο στάδιο και μεγαλύτερο βαθμό συγκέντρωσης άνθρακα στα τοιχώματα της καταλυτικής δομής, η δίοδος των καυσαερίων προς το κύριο σώμα του καταλύτη, με φυσικό επακόλουθο την αναστολή της καταλυτικής δράσης. Γίνεται συνεπώς αντιληπτό πως η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί ευκολότερα να προβλεφθεί παρά να θεραπευτεί, ύστερα από την απενεργοποίηση του καταλύτη [7].

Πιο συγκεκριμένα, κάτω από τις επικρατούσες στον καταλύτη συνθήκες λειτουργίας, υπό το θερμοκρασιακό εύρος των 20-850°C, επηρεάζονται τόσο το υποστρώμα, όσο και τα ενεργά μέταλλα (πλατίνα και ρόδιο). Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα είναι τα ακόλουθα:

- κρυσταλλικές μεταβολές των συστατικών του υποστρώματος,
- αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υποστρώματος και των ενεργών μετάλλων,
- μείξη (alloying), πυροσυσσωμάτωση και άλλες θερμικές μεταβολές, οι οποίες επιφέρουν μείωση της συνολικής επιφάνειας των ενεργών καταλυτικών κέντρων και κατά συνέπεια μείωση της καταλυτικής ικανότητας του συστήματος κατάλυσης [8].

Η δηλητηρίαση των καταλυτικών συστημάτων είναι το αποτέλεσμα της δράσης των ακόλουθων συστατικών, όπως:

- μόλυβδος (Pb),
- ψευδάργυρος (Zn),
- ασβέστιο (Ca),
- φωσφόρος (P),
- θείο (S),

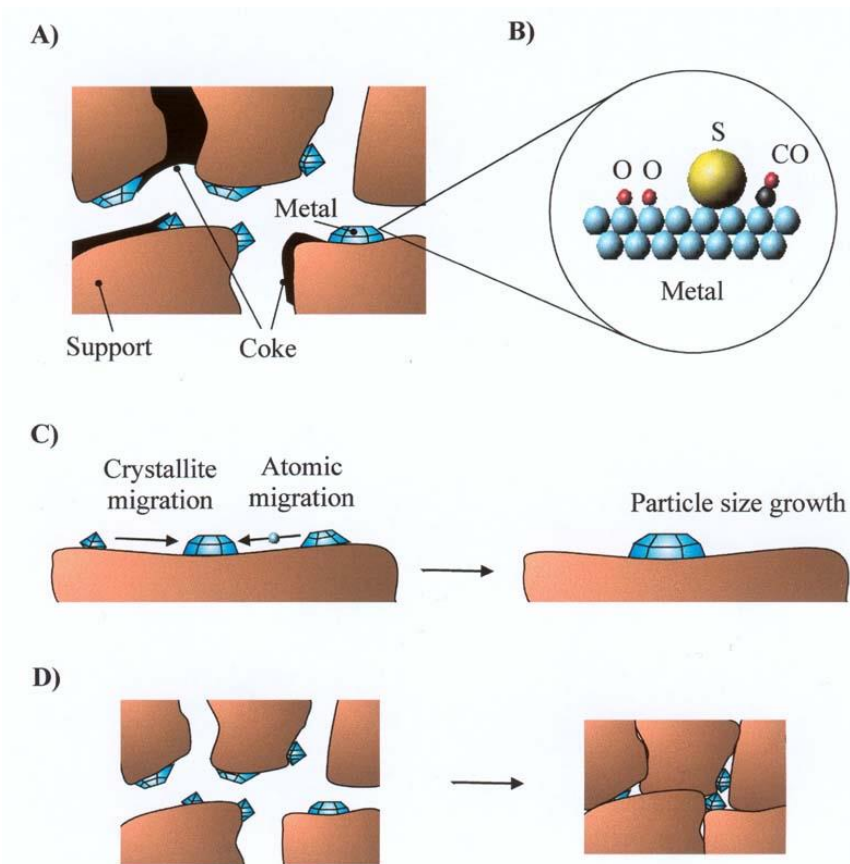
- πυρίτιο (Si),
- άλλα μεταλλικά στοιχεία,
- ενανθρακοποιημένα υλικά (carbonaceous materials).

Από τα παραπάνω συστατικά, πρέπει να σημειωθεί πως ο μόλυβδος και το θείο προέρχονται κυρίως από τα καύσιμα, ο φωσφόρος, ο ψευδάργυρος και το ασβέστιο από τα χρησιμοποιούμενα λιπαντικά, και τέλος, τα μεταλλικά στοιχεία (σίδηρος, νικέλιο, χρώμιο και χαλκός) από τα μεταλλικά μέρη του κινητήρα και του συστήματος της εξάτμισης [8].

Αναφορικά με το μηχανισμό στον οποίο οφείλεται η δηλητηρίαση των καταλυτικών συστημάτων, υπάρχουν οι παρακάτω τρεις μορφές, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω και αναπαριστώνται στην εικόνα 2.11.

1. Χημική δηλητηρίαση, βασικός μηχανισμός της οποίας είναι η χημική αντίδραση μεταξύ των μολυντών με το υπόστρωμα ή τα ενεργά καταλυτικά υλικά του καταλύτη,
2. Φυσική δηλητηρίαση, κατά την οποία τα επιμολυντικά συστατικά δρουν ως πληρωτικά υλικά, φράσσοντας τους πόρους της καταλυτικής δομής,
3. Αναστολή της καταλυτικής ικανότητας, η οποία πραγματοποιείται σε σχεδόν μηδενικό χρόνο (ακαριαία), ενώ τα επιβλαβή για τον καταλύτη συστατικά βρίσκονται στο ρεύμα των καυσαερίων της εξάτμισης.

Από τους παραπάνω μηχανισμούς, οι δύο πρώτοι θεωρούνται υπεύθυνοι για τη συσσώρευση των επιβλαβών συστατικών (επιμολυντικά στοιχεία) στην επιφάνεια του καταλύτη [8].



Εικόνα 2.11. Μηχανισμοί απενεργοποίησης καταλυτικών συστημάτων: Α) Σχηματισμός κωκ, Β) Δηλητηρίαση, Γ) Πυροσυσσωμάτωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων (πολύτιμαμέταλλα) και Δ) Πυροσυσσωμάτωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων (πολύτιμα μέταλλα) και κατάρρευση της δομής του καταλυτικού συστήματος

Η απώλεια της καταλυτικής ικανότητας στις περισσότερες διεργασίες είναι ένα αναπόφευκτο γεγονός. Όταν η ικανότητα αυτή των καταλυτών φθίνει αρκετά, σε ένα κρίσιμο επίπεδο, παρουσιάζονται τέσσερις διαθέσιμες επιλογές αναφορικά με την επεξεργασία του νεόδητου αποβλήτου, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω:

- αποκατάσταση της καταλυτικής ικανότητας,
- χρήση του μη-καταλυτικού πλέον υλικού σε άλλες εφαρμογές,

- ανάκτηση και ανακύκλωση των χρήσιμων και ακριβών καταλυτικών συστατικών,
- απόρριψη του καταλύτη.

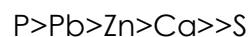
Η επιλογή είτε για αναγέννηση ή ανακύκλωση του καταλύτη, είτε για απόρριψη και απόθεση αυτού εξαρτάται από το βαθμό απενεργοποίησής του. Έτσι, αν η απενεργοποίηση είναι πολύ γρήγορη, για παράδειγμα αν λαμβάνει χώρα ενανθράκωση (coking) ραγισμένων καταλυτών, η επαναλαμβανόμενη ή συνεχής αναγέννηση του καταλύτη αποτελεί την πιο οικονομικά ορθή επιλογή διαχείρισής του. Τα πολύτιμα μέταλλα που περιέχονται σε αυτόν συνηθέστερα ανακτώνται, όταν δεν είναι δυνατή η αναγέννηση του καταλύτη. Αντίθετα, η απόθεση των καταλυτών που περιέχουν μη ευγενή μέταλλα (χρώμιο, μόλυβδο, κασσίτερο, κ.α.), είναι μια τεχνική διαχείρισης των απενεργοποιημένων καταλυτών, η οποία περιέχει πληθώρα προβλημάτων, κυρίως περιβαλλοντικής φύσης και συνεπώς αποτελεί την τελευταία επιλογή. Κατά την απόρριψη των καταλυτών και την απόθεσή τους, απαιτείται μεγάλη προσοχή, ενώ το κόστος της είναι μεγαλύτερο από τις άλλες προαναφερθείσες τεχνικές διαχείρισης των απενεργοποιημένων καταλυτών. Από τις παραπάνω τεχνικές συνηθέστερη εφαρμογή παρουσιάζει η αναγέννηση του καταλύτη, ενώ μειωμένη προτίμηση και εφαρμογή εμφανίζει η απόρριψη των καταλυτών, η οποία όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιείται μόνο όταν καμία από τις άλλες διαθέσιμες τεχνικές δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα και άρα θεωρείται πρακτικά μη εφαρμόσιμη. Η ικανότητα επανενεργοποίησης του καταλύτη εξαρτάται πάντα από την αναστρεψιμότητα της διαδικασίας απενεργοποίησής του. Έτσι, για παράδειγμα ο σχηματισμός άνθρακα και κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη είναι εύκολα αναστρέψιμος, μέσω αεριοποίησης (gasification) με υδρογόνο, νερό, ή οξυγόνο. Αντίθετα, η πυροσυσσωμάτωση είναι γενικά αναντίστρεπτη, ενώ η αναδιασπορά συγκεκριμένων μετάλλων υπό συγκεκριμένες συνθήκες είναι δυνατή. Επιπροσθέτως, κάποια επιμολυντικά για τον καταλύτη συστατικά δύναται να απομακρυνθούν από αυτόν μέσω χημικών διεργασιών, ή μέσω μηχανικής ή θερμικής κατεργασίας, ή τέλος μέσω της οξειδωσής τους, ενώ

άλλα δεν είναι δυνατό να απομακρυνθούν από αυτόν παρά μόνο μετά από την πλήρη και ολοκληρωτική καταστροφή του [7].

## 2.4 Αναγέννηση του καταλύτη

### 2.4.1 Αναγέννηση καταλύτη μετά από συσσώρευση επιβλαβών συστατικών στην επιφάνειά του

Τα κυριότερα επιμολυντικά συστατικά για τον καταλύτη παρουσιάζουν μεγάλη χημική συγγένεια με τα συστατικά από τα οποία αποτελείται ο ίδιος ο καταλύτης. Η συσσώρευση επιβλαβών στοιχείων στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία δύναται να οδηγήσουν στη δηλητηρίαση αυτού, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι μια διεργασία που προωθείται κυρίως κατά τη λειτουργία του καταλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο βαθμός κράτησης των επιμολυντικών στοιχείων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη φαίνεται παρακάτω:



Παρατηρείται πως τα προερχόμενα από λιπαντικά επιβλαβή στοιχεία υπερτερούν των αντιστοιχών των καυσίμων, ιδιαίτερα μετά τη σημαντική μείωση του θείου και του μολύβδου από τα καύσιμα.

Οι πιο σημαντικές ενώσεις που σχηματίζονται είναι φωσφορικές, θειούχες, θειϊκές και αργιλικές, ενώ σχηματίζονται και οξείδια σε μικρότερο, όμως, βαθμό. Οι περισσότερες από τις προαναφερθείσες ενώσεις είναι εύκολα διαλυτές σε όξινο περιβάλλον και κατά τον τρόπο αυτό η εκχύλιση με όξινα διαλύματα αναμένεται να απομακρύνει τα επιμολυντικά συστατικά από την επιφάνεια των καταλυτών. Η χρήση ισχυρών οξέων, όπως το υδροχλωρικό (HCl), το νιτρικό (HNO<sub>3</sub>), ή το θειϊκό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) δεν ενδείκνυται, καθώς αυτή είναι σίγουρο πως θα επιτεθεί στο υπόστρωμα του καταλύτη. Έτσι, προτιμάται η χρήση ασθενών οξέων, όπως είναι για παράδειγμα τα οργανικά οξέα, καθώς αυτά δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το υπόστρωμα του καταλύτη. Τα βασικότερα τέτοια οξέα, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί, είναι τα ακόλουθα:

- οξικό οξύ (acetic acid), το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία για την αναγέννηση καταλυτών, βασισμένων σε πλατίνα,



- οξαλικό οξύ (oxalic acid), το οποίο χρησιμοποιείται κατά την υδρογονοαποθείωση (hydrodesulfurization) των καταλυτών.

Από τα παραπάνω δύο, στις περισσότερες των περιπτώσεων αναγέννησης των καταλυτών προτιμάται το οξικό οξύ, για τους παρακάτω λόγους:

- είναι ασθενέστερο του οξαλικού οξέος ( $pK_a=1,2$ ), με  $pK_a=4,72$ ,
- επιτίθεται στο υπόστρωμα του καταλύτη σε σημαντικά μικρότερο βαθμό,
- είναι το προτεινόμενο διάλυμα για φωσφορικές ενώσεις και ενώσεις με μόλυβδο [8].

#### 2.4.2 Αναγέννηση καταλύτη απενεργοποιημένου λόγω σχηματισμού άνθρακα ή κωκ

Ανθρακούχες αποθέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη δύνανται να απομακρυνθούν με αεριοποίηση με υδρογόνο, νερό, ή οξυγόνο. Η απαιτούμενη θερμοκρασία για μια ικανοποιητικού βαθμού αεριοποίηση των αποθέσεων άνθρακα, εξαρτάται από:

- τον τύπο του αερίου,
- τη δομή και την αντιδραστικότητα του άνθρακα ή του κωκ,
- την ενεργότητα του καταλύτη.

Αξίζει να σημειωθεί πως η αεριοποίηση του άνθρακα ή του κωκ επιταχύνεται σημαντικά από το μέταλλο ή το οξείδιο του μετάλλου, πάνω στο οποίο εναποτίθενται τα επιμολυντικά αυτά συστατικά.

Η καταλυτική απομάκρυνση του άνθρακα με οξυγόνο είναι πολύ γρήγορη σε θερμοκρασία μεταξύ των 400-600°C και για αυτό οι βιομηχανικές διεργασίες

αναγέννησης των απενεργοποιημένων από άνθρακα ή κωκ καταλυτών λαμβάνουν χώρα σε αέρα. Τέτοιες διεργασίες μπορεί να είναι οι ακόλουθες:

- απομάκρυνση του κωκ από ραγίσματα και ρωγμές της επιφάνειας του καταλύτη,
- διεργασίες υδρογονοκατεργασίας,
- αναμόρφωση των καταλυτών.

Σημαντικό σημείο για την αναγέννηση των καταλυτών σε αέρα, το οποίο απαιτεί προσοχή, είναι η αποφυγή θερμών σημείων, που μπορεί να προκαλέσουν υπερθέρμανση και περαιτέρω απενεργοποίηση του καταλύτη [7].

#### 2.4.3 Αναδιασπορά πυροσυσσωματωμένων καταλυτών

Κατά την καταλυτική μετατροπή των άκαυστων υδρογονανθράκων σε καταλύτες που περιέχουν πλατίνα, τα τεμαχίδια αυτής με μέγεθος μικρότερο του 1nm αναπτύσσονται σε μεγαλύτερα σωματίδια μεγέθους 5-20nm, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν κατά την καταλυτική καύση των πρώτων. Σημαντικό μέρος της αναγέννησης των καταλυτών είναι η αναδιασπορά της φάσης της πλατίνας, μέσω μιας κατεργασίας υψηλών θερμοκρασιών, με οξυγόνο ή χλώριο, η οποία αναφέρεται ως οξυχλωρίωση (oxyclorination). Κατά την κατεργασία του καταλύτη με την ως άνω μέθοδο, αυτός εκτίθεται σε υδροχλώριο (HCl) ή τετραχλωράνθρακα (CCl<sub>4</sub>), στους 450-550°C, με την περιεκτικότητα του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα, στην οποία πραγματοποιείται η οξυχλωρίωση να είναι μεταξύ 2-10% και το χρόνο παραμονής του καταλύτη στις συνθήκες αυτές να κυμαίνεται μεταξύ 1-4h.

Οι βασικές αρχές της διεργασίας της αναδιασποράς αναπτύσσονται παρακάτω:

- Σε περίπτωση που ο βαθμός πυροσυσσωμάτωσης της πλατίνας είναι υψηλός, είναι πιθανό να απαιτείται ειδική τεχνική αναγέννησης, ενώ στην περίπτωση που παρατηρούνται κρύσταλλοι πλατίνας αρκετά μεγάλου μεγέθους, απαιτείται η επανάληψη της οξυχλωρίωσης, ίσως και αρκετές φορές.
- Η εισαγωγή του οξυγόνου στους αντιδραστήρες, στους οποίους πραγματοποιείται οξυχλωρίωση των καταλυτών, πρέπει να γίνεται εν σειρά, καθώς σε αντίθετη περίπτωση (εισαγωγή οξυγόνου εν παραλλήλω) σημειώνεται σημαντική μείωση του απαιτούμενου χρόνου αναγέννησης.
- Η εισαγωγή των υδρογονανθράκων στον αντιδραστήρα μετά την αναγέννηση του καταλύτη συμβάλλει στη σταθεροποίησή του.

Τα επίπεδα αναδιασποράς των ενεργών καταλυτικών συστατικών εξαρτώνται από τις εκάστοτε ιδιότητες του καταλύτη και τη θερμοκρασία [7].

## 2.5 Ανακύκλωση καταλυτών - Ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (PGMs) από απενεργοποιημένους καταλυτικούς μετατροπείς οχημάτων

Η βιομηχανία παραγωγής καταλυτών που προορίζονται για οχήματα, με σκοπό τη μείωση των εκπεμπόμενων αέριων ρύπων, αποτελεί στις μέρες μας τη μεγαλύτερη αγορά για τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας. Κατά συνέπεια γίνεται αντιληπτό πως οι απενεργοποιημένοι καταλύτες, μετά το τέλος της ζωής τους, είναι μια σημαντική δευτερογενής πηγή για την παραγωγή πλατίνας, καθώς και των άλλων δύο μετάλλων της ομώνυμης ομάδας, του παλλαδίου και του ροδίου [9]. Πιο συγκεκριμένα, έως το 1996, η ετήσια ζήτηση για τα μέταλλα αυτά στον τομέα της κατασκευής καταλυτών ξεπερνούσε κατά πολύ τις 120.000kg (52.000kg πλατίνας, 65.000kg παλλαδίου και 1.000kg ροδίου) [9]. Στους καταλύτες, η περιεχόμενη ποσότητα μετάλλων της ομάδας της πλατίνας είναι αρκετά υψηλή, φτάνοντας στα 2620ppm στο κεραμικό υπόστρωμα ή περίπου στο 1,936g ανά καταλύτη. Η αξία των μετάλλων αυτών σε περίπτωση που ανακτηθούν υπερβαίνει σήμερα τις 75.000\$ ανά τόνο καταλυτών. Παρόλα αυτά, από το 1975 μέχρι το 1996, από τα 586.000kg των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη βιομηχανία παρασκευής καταλυτών στις ΗΠΑ, μόνο τα 56.800kg έχουν ανακτηθεί, είτε λόγω των υπάρχουσών δυσκολιών στην ανάκτηση των μετάλλων αυτών από τους καταλύτες, είτε λόγω απόθεσης των απενεργοποιημένων καταλυτών [10]. Ακόμα, αξίζει χαρακτηριστικά να αναφερθεί πως στην Ελλάδα κατά την περίοδο 2004-2011 η απώλεια των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας που δεν ανακυκλώθηκαν από τους καταλυτικούς μετατροπείς των οχημάτων ξεπερνά τους 5,7 τόνους. Οι δυσκολίες που παρουσιάζονται στην ανάκτηση των μετάλλων αυτών αποδίδονται εν μέρει στη χημική συμπεριφορά του κεραμικού υλικού (μονόλιθος) και των επιμολυντικών στοιχείων που βρίσκονται στην επιφάνεια του απενεργοποιημένου καταλύτη [9]. Σήμερα, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων από τους καταλύτες, οι οποίες στηρίζονται είτε σε πυρομεταλλουργικές τεχνικές, είτε σε τεχνικές υδρομεταλλουργίας [10].

### 2.5.1 Πυρομεταλλουργική μέθοδος ανάκτησης των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (PGMs) - Διεργασία Johnson-Matthey (JM process)

Η ανάκτηση των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας από τους απενεργοποιημένους καταλύτες μέσω πυρομεταλλουργικών διεργασιών και τεχνικών, παρουσιάζει την προοπτική υψηλών ποσοστών ανάκτησης των μετάλλων, σε συνδυασμό με την ικανότητα της μεθόδου να αντιμετωπίζει τις ακαθαρσίες που περιέχονται στον καταλύτη. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη χημική συγγένεια που παρουσιάζουν τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας με ένα μέταλλο συλλέκτη (collector metal) το οποίο προστίθεται σε λειοτριβημένο καταλύτη, με σκοπό τη συλλογή αυτών στο τήγμα του [10].

Αναλυτικότερα, η μέθοδος αυτή, που αναπτύχθηκε από την Johnson-Matthey, είναι γνωστή ως μέθοδος JM και πραγματοποιείται την τήξη λειοτριβημένου καταλύτη αυτοκινήτων και λοιπών οχημάτων, μαζί με συλλιπάσματα (flux materials) σε χωνευτήριο, παρουσία ενός μετάλλου συλλέκτη, το οποίο μπορεί να είναι είτε ο σίδηρος, είτε ο χαλκός, με χρήση πλάσματος. Η προκύπτουσα τηγμένη σκουριά αφήνεται για κάποιο χρόνο να κατασταλάξει, την ώρα που τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας ανακτώνται στο μέταλλο συλλέκτη, στον πυθμένα του χωνευτηρίου. Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της διεργασίας κυμαίνεται μεταξύ 1500-1700°C. Το μέταλλο συλλέκτης στη συνέχεια λαμβάνεται και τα περιεχόμενα σε αυτό μέταλλα της ομάδας της πλατίνας ανακτώνται μέσω συμβατικών τεχνικών εξευγενισμού. Παρατηρείται πως η θερμοκρασία λειτουργίας της μεθόδου JM, καθώς και άλλων παρόμοιων πυρομεταλλουργικών τεχνικών, είναι χαμηλότερη του σημείου τήξεως των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας. Με τον τρόπο αυτό, και καθώς τα μέταλλα αυτά δεν τήκονται, πρέπει να εξασφαλίζεται η παρουσία τους στη σκουριά ως πολύ μικρά σωματίδια. Έτσι, είναι οι δυνάμεις που επιδρούν πάνω στα σωματίδια αυτά και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας αυτών στη σκουριά, που ελέγχουν τον απαιτούμενο χρόνο καθίζησης. Παρόλα αυτά καθίσταται σαφές σε όλες τις εργασίες που μελετούν τη μέθοδο JM πως τα σωματίδια των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας έχουν διάμετρο αρκετά μεγάλη, ώστε

ουσιαστικά να καταβυθίζονται, λόγω της βαρύτητας. Η φάση πλήρωσης και η φάση της τήξης περιλαμβάνουν την ανάδευση του λουτρού, η οποία ακολουθείται από μία φάση ηρεμίας, κατά την οποία τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας εγκαθίστανται στο μέταλλο-συλλέκτη (σίδηρος ή χαλκός) [10].

#### Μαθηματική προσέγγιση της μεθόδου JM

Θεωρώντας πως τα μεταλλικά σωματίδια κινούνται στη ρευστή φάση ανεξάρτητα, η οποία είναι μια λογική θεώρηση μιας και τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας είναι πυκνότερα από τη σχηματιζόμενη σκουριά καθώς και από το μέταλλο συλλέκτη, και αποτελούν το λιγότερο από το 0,1% της σκουριάς, ο νόμος του Stokes δίνει μια ικανοποιητική εκτίμηση του χρόνου παραμονής. Ο νόμος του Stokes δίνει την ταχύτητα καθίζησης των σωματιδίων όταν έχει αποκατασταθεί ισορροπία δυνάμεων σε αυτά. Ο νόμος του Stokes δίνεται παρακάτω:

$$u_t = \frac{(\rho_p - \rho_L)d_p^2 g}{18\mu} \quad (1)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, το  $u_t$  συμβολίζει την οριακή ταχύτητα καθίζησης του σωματιδίου, το  $\rho_p$  την πυκνότητα του σωματιδίου, το  $\rho_L$  την πυκνότητα της ρευστής φάσης (της σκουριάς), το  $d_p$  τη διάμετρο του σωματιδίου, το  $g$  τη βαρύτητα και το  $\mu$  το ιξώδες της σκουριάς.

Ο μέσος χρόνος καθίζησης  $t_s$  δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$t_s = \frac{H}{2u_t} \quad (2),$$

όπου  $H$  είναι το ύψος του λουτρού πάνω από τη ζώνη του μετάλλου συλλέκτη.

Η εξίσωση αυτή θεωρεί πως τα σωματίδια των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας είναι ομοιόμορφα διασπαρμένα μέσα στη σκουριά, κατά τη στιγμή της εκκίνησης της καταβύθισης. Όμως, πρέπει στο σημείο αυτό να γίνει σαφές πως η θεώρηση αυτή δεν είναι ακριβής, καθώς στο τέλος της διαδικασίας της τήξεως, παραμένει ανάδευση για ένα μικρό χρονικό διάστημα στο χωνευτήριο.

Παρόλα αυτά όμως, η εξίσωση του χρόνου καταβύθισης δίνει μια ικανοποιητική εκτίμηση αυτού [10].

#### Πειραματικά αποτελέσματα μεθόδου JM

Η πειραματική διαδικασία για την επαλήθευση πως η μέθοδος JM λειτουργεί, παρουσιάζεται παρακάτω. Κατά αυτήν έγινε χρήση των ακόλουθων υλικών, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Υλικά που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο JM

Λειοτριβημένος καταλύτης	85% κ.β
Ασβεστόλιθος (CaO) ως συλλίπασμα (fluxing agent)	10% κ.β
Σίδηρος (Fe), ως μέταλλο συλλέκτης	5% κ.β

Η σύσταση της προκύπτουσας σκουριάς, μετά το πέρας του πειράματος φαίνεται αντίστοιχα στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Χημική ανάλυση σκουριάς (μέθοδος JM)

Σχηματιζόμενες φάσεις	% κ.β
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,5
SiO <sub>2</sub>	42,9
MgO	9,8
CaO	7,9

Σημειώνεται στο σημείο αυτό πως οι συγκεντρώσεις των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, καθώς και του σιδήρου που προστίθεται είναι πολύ χαμηλές, ώστε δεν επηρεάζουν τις ιδιότητες της σχηματιζόμενης σκουριάς, κατά τη φάση της καθίζησης, η οποία για την προαναφερθείσα πειραματική διαδικασία είναι 10min στους 1560°C. Ακόμα, το πείραμα πραγματοποιήθηκε υπό τη θεώρηση πως όλα τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας έχουν τις ιδιότητες της πλατίνας, ως το πιο σύνηθες από τα μέταλλα αυτά στους καταλύτες, καθώς και πως η κίνησή τους υπακούει στο νόμο του Stokes [10].

Προτεινόμενος μηχανισμός ανάκτησης των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας μέσω της μεθόδου JM

Ο μηχανισμός ανάκτησης των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας από τους καταλύτες είναι μια διεργασία πολλών φάσεων, τα βήματα της οποίας παρουσιάζονται παρακάτω:



- ο λειοτριβημένος καταλύτης και το μέταλλο συλλέκτης αναμειγνύονται σε ένα δοχείο, όπου τήκονται υπό τη δράση του πλάσματος·
- καθώς το μέταλλο συλλέκτης περνά στη ρευστή φάση, υπό μορφή σταγονιδίων και αναμειγνύεται με τη ρευστή σκουριά, τα σωματίδια των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας παρασύρονται από τα μεγαλύτερα σταγονίδια του μετάλλου συλλέκτη και απορροφώνται από αυτά·
- όταν η λειτουργία του πλάσματος παύει, τα σταγονίδια του μετάλλου συλλέκτη, τα οποία σε πρωθύστερο στάδιο έχουν απορροφήσει τα πολύτιμα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας, καθιζάνουν στον πυθμένα του δοχείου, όπου στη συνέχεια στερεοποιούνται και συλλέγονται.

Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το ποσοστό ανάκτησης των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, απαριθμούνται παρακάτω:

- το ποσοστό καθίζησης των σταγονιδίων του μετάλλου συλλέκτη,
- η κατανομή μεγέθους των σταγονιδίων του μετάλλου συλλέκτη,
- η χρονική περίοδος κατά την οποία τα σταγονίδια/τεμαχίδια του μετάλλου συλλέκτη αναμειγνύονται με τη σκουριά [10].

### 2.5.2 Ανάκτηση των περιεχομένων στους καταλύτες μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (PGMs) μέσω υδρομεταλλουργικών τεχνικών

Η ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας μέσω υδρομεταλλουργικών τεχνικών βασίζεται στην επιλεκτική χλωρίωση των πολύτιμων μετάλλων με βασιλικό νερό. Η τεχνική χλωρίωσης εφαρμόζεται σε κάποιο βαθμό και για μέταλλα, όπως είναι ο ψευδάργυρος (Zn), το τιτάνιο (Ti), το βηρύλλιο (Be), και το ταντάλιο (Ta). Το βασικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής, της χρήσης δηλαδή μεταλλικών χλωριδίων για την παραγωγή καθαρών μετάλλων, έγκειται στο γεγονός πως ο διαχωρισμός των χλωριδίων αυτών καθίσταται εύκολος, όπως και οι διεργασίες εξευγενισμού, μέσω τεχνικών απόσταξης, εξάνχωσης ή κρυσταλλοποίησης, ώστε τελικά, η

αναγωγή σε μεταλλική μορφή, να επιτυγχάνεται μέσω μιας απλής διεργασίας, της διεργασίας της ηλεκτρόλυσης [11].

#### Πειραματική διαδικασία

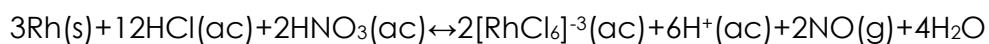
Τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας είναι πολύ ανθεκτικά σε οξέα διαλύματα και για το λόγο αυτό, για να επιτευχθεί διαλυτοποίηση των πλατίνας, παλλάδιο και ρόδιο, που περιέχονται στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων, χρησιμοποιούνται χλωριούχα υδατικά μέσα, με σκοπό το σχηματισμό των συμπλόκων  $PtCl_6^{2-}$ ,  $PdCl_4^{2-}$ ,  $RhCl_6^{3-}$ . Για το σχηματισμό των συμπλόκων αυτών ενώσεων μέσα σε ένα χλωριούχο υδατικό μέσο απαιτείται η παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου, που μπορεί να είναι είτε το νιτρικό οξύ  $HNO_3$  είτε το υπεροξείδιο του υδρογόνου  $H_2O_2$ . Έτσι γίνεται αντιληπτό πως υπάρχουν υπάρχουν δύο διαφορετικά συστήματα:

1.  $HCl$  ως μέσο εκχύλισης και  $HNO_3$  ως οξειδωτικό (βασιλικό νερό)
2.  $HCl$  ως μέσο εκχύλισης και  $H_2O_2$  ως οξειδωτικό

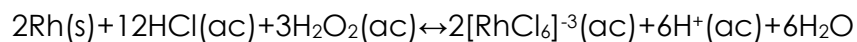
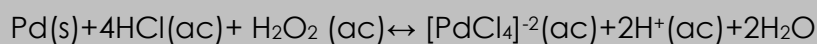
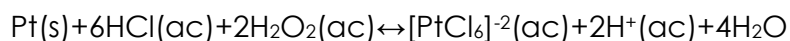
Στην πρώτη περίπτωση, κατά την οποία τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας που περιέχονται στους καταλύτες διαλυτοποιούνται με βασιλικό νερό, οι αντιδράσεις διαλυτοποίησής τους μαζί με τις αντιδράσεις αλληλεπίδρασης των  $HNO_3$  με το  $HCl$  παρουσιάζονται παρακάτω.

<b>Αντιδράσεις αλληλεπίδρασης <math>HNO_3</math> και <math>HCl</math> στο βασιλικό νερό</b>
$HNO_3 + 3HCl \leftrightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$
$NOCl + H_2O \leftrightarrow HNO_2 + HCl$

Η πλατίνα και το παλλάδιο διαλύονται πλήρως στο βασιλικό νερό, μετρίας οξύτητας (aqua regia medium). Η διάλυσή τους είναι μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, η οποία περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις.



Αναφορικά με τη δεύτερη περίπτωση και όπως είναι γνωστό, παρουσία του οξειδωτικού μέσου  $\text{H}_2\text{O}_2$ , η πλατίνα και το παλλάδιο διαλύονται πλήρως. Το γεγονός αυτό περιγράφεται με τις κατωτέρω αντιδράσεις:



Με την υδρομεταλλουργική μέθοδο ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας από τους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινητών επιτυγχάνεται ανάκτηση αυτών, σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95%, το οποίο θεωρείται κρίσιμο τόσο για την οικονομικότητα, όσο και για την περιβαλλοντική αποδοτικότητα της μεθόδου [12].

### 3. Πειραματικό μέρος

#### 3.1 Σκοπός

Κυρίαρχος στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η ανάκτηση των περιεχομένων στους καταλύτες πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας σε ποσοστό ει δυνατόν μεγαλύτερο του 80-90%, ούτως ώστε η μέθοδος να κριθεί οικονομικά αποδοτική και συμφέρουσα, μιας και η ποσότητα των πολύτιμων αυτών μετάλλων που περιέχεται στους καταλυτικούς μετατροπείς είναι αρκετά μικρή. Η μέθοδος που επιλέγεται στην παρούσα εργασία για την ανάκτησή τους, είναι η πυρομεταλλουργική μέθοδος ανάκτησης, μέσω ενός μετάλλου φορέα (carrier metal), το οποίο εν προκειμένω είναι ο χαλκός (Cu). Η επιλογή του χαλκού ως μέταλλο φορέα, ανάμεσα στο σίδηρο (Fe) και το νικέλιο (Ni), κρίθηκε σκόπιμη καθώς η θερμοδυναμική μελέτη των τριών συστημάτων δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφορές συνθηκών για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος, ενώ παράλληλα ο μεταλλουργικός εξευγενισμός του χαλκού είναι μια μέθοδος πλήρως ανεπτυγμένη. Επιπρόσθετα, εκτός από τα υψηλά ποσοστά ανάκτησης επιθυμείται μέσω της πειραματικής μελέτης, να εξηγηθεί ο μηχανισμός λειτουργίας της μεθόδου που επιλέχθηκε και η επίδραση των εκάστοτε συνθηκών: θερμοκρασία, χρόνος, ιξώδες σκωρίας, ποσότητα χαλκού στην ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας στο μέταλλο φορέα, από τη σκόνη των λειοτριβημένων καταλυτικών μετατροπέων.

### 3.2 Ανάλυση και σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας

Βασικό πυλώνα για τον επιτυχή σχεδιασμό και εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας μιας ερευνητικής εργασίας αποτελεί ο πλήρης και ακριβής χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης την οποία καλείται κανείς να επεξεργαστεί. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι σκόνη, η οποία έχει προκύψει ύστερα από λειοτριβήση καταλυτικών μετατροπέων. Ακολούθως, παρουσιάζονται αναλυτικά τα χρησιμοποιηθέντα υλικά και οι ακολουθηθείσες πειραματικές μέθοδοι, με σκοπό την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος και την εξαγωγή των κατάλληλων συμπερασμάτων για την περιγραφή του μηχανισμού λειτουργίας της μεθόδου που επιλέχθηκε και των παραγόντων που τον επηρεάζουν. Ο πειραματικός σχεδιασμός της πραγματοποιηθείσας έρευνας παρουσιάζεται σε πίνακα, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα.

#### A) Υλικά και μέθοδοι

Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα ακόλουθα:

<b>Υλικό</b>	<b>Χρήση</b>
RCD (raw catalytic dust: σκόνη λειοτριβημένων καταλυτικών μετατροπέων)	Πρώτη ύλη
Μεταλλικός χαλκός Cu	Μέταλλο φορέας (carrier metal)
NaOH	Συλλίπασμα
SiO <sub>2</sub>	Συλλίπασμα

CaO	Συλλίπασμα
Χωνευτήρια γραφίτη	Υποδοχέας του «φορτίου» προς τήξη στην κάμινο
Κερί (Fluxana)	Χημικές αναλύσεις επί στερεού δείγματος στο XRF

Αντίστοιχα τα μηχανήματα στα οποία πραγματοποιήθηκε το πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας αυτής φαίνονται παρακάτω:

Μηχάνημα - Όργανο	Χρήση
SpectroXepos (XRF)	Χημικές αναλύσεις επί στερεού δείγματος στην αρχική σκόνη (RCD) καθώς και στη λειοτριβημένη μετά την τήξη σκωρία για τον ποσοτικό προσδιορισμό των PGMs σε αυτά
Leco CS-200	Μέτρηση C, S
XRD	Ορυκτολογικές αναλύσεις επί στερεού δείγματος στην αρχική σκόνη (RCD) καθώς και στη λειοτριβημένη μετά την τήξη σκωρία για τον προσδιορισμό των υπάρχουσών ορυκτολογικών φάσεων
Malvern Instrument - Mastersizer - Particle size analyser	Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

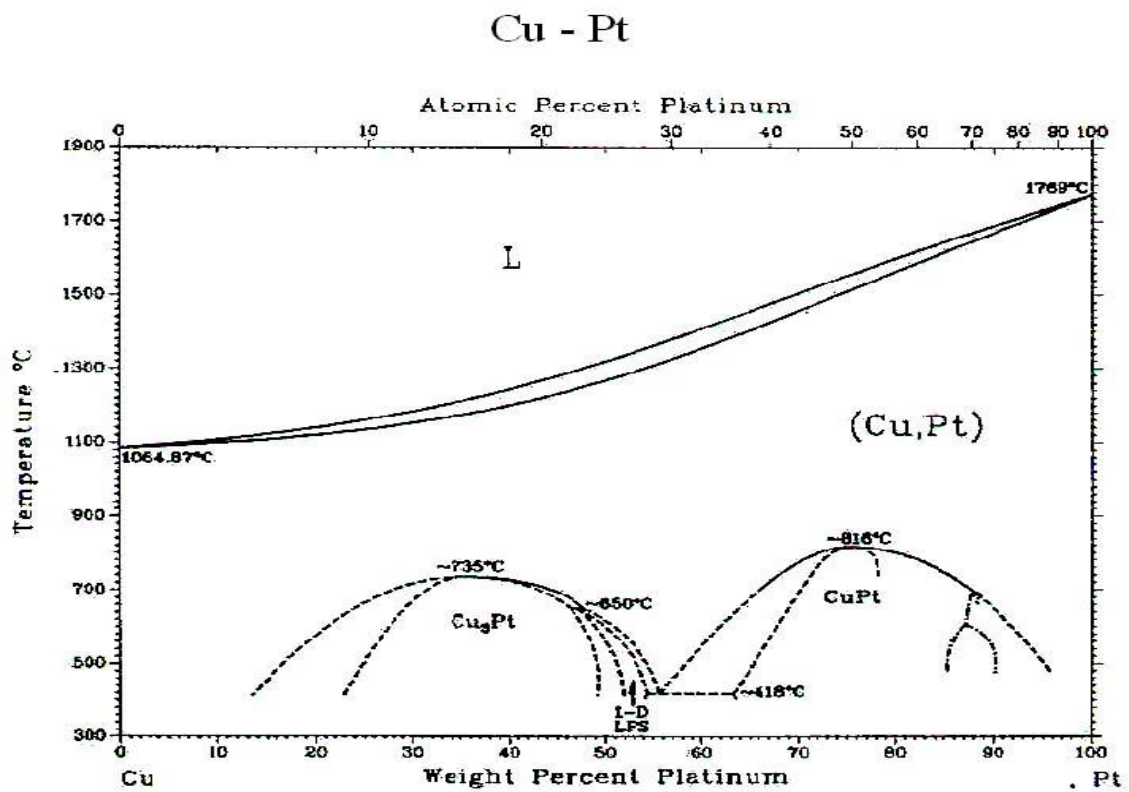
Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

	(Κοκκομετρία)
Perkin Elmer - Spectrum 100 FT-IR Spectrometer	Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης (IR)
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM	Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης (Μικροδομή του καταλυτικού μετατροπέα μονολιθικής δομής)
Pulverisette	Λειτριβήση της μετά την τήξη προκύπτουσας σκωρίας
Κάμιнос αντιστάσεων τύπου Thermawatt	Τήξη του «φορτίου»
Master	Δημιουργία υπό υψηλή πίεση των δειγμάτων που πρόκειται να οδηγηθούν για χημική ανάλυση στο XRF

Η μέθοδος που επιλέγεται στην παρούσα διπλωματική για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (PGMs), που περιέχονται στους καταλυτικούς μετατροπείς είναι η πυρομεταλλουργική μέθοδος ανάκτησης, μέσω ενός μετάλλου φορέα (carrier metal), το οποίο εν προκειμένω είναι ο χαλκός (Cu). Μια σύντομη περιγραφή της μεθόδου αυτής δίδεται ακολούθως. Ο λειοτριβημένος καταλύτης, μαζί με το μέταλλο-συλλέκτη και τα κατάλληλα συλλιπάσματα για τον έλεγχο των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της δημιουργούμενης σκωρίας, τοποθετούνται σε ένα χωνευτήριο γραφίτη και οδηγούνται για τήξη. Καθώς η θερμοκρασία υπερβαίνει το σημείο τήξης του χαλκού (σ.τ Cu: 1083°C), το μέταλλο φορέας μεταβαίνει σε ρευστή φάση και

αρχίζει να διαβρέχει τους κόκκους του φορτίου. Ακολούθως, όταν η θερμοκρασία υπερβεί και το σημείο τήξης της σκουριάς, τότε ο ρευστός χαλκός περνά μέσα από τη σκουριά και κατευθύνεται προς τον πυθμένα του χωνευτηρίου (λόγω διαφοράς ειδικού βάρους των δύο φάσεων, μετάλλου-σκουριάς), παρασέρνοντας στο πέρασμά του τα πολύτιμα μέταλλα, τα οποία όπως φαίνεται και στα διαγράμματα φάσεων του χαλκού με αυτά (εικόνες 3.1, 3.2 και 3.3), παρουσιάζουν πλήρη διαλυτότητα στο χαλκό.

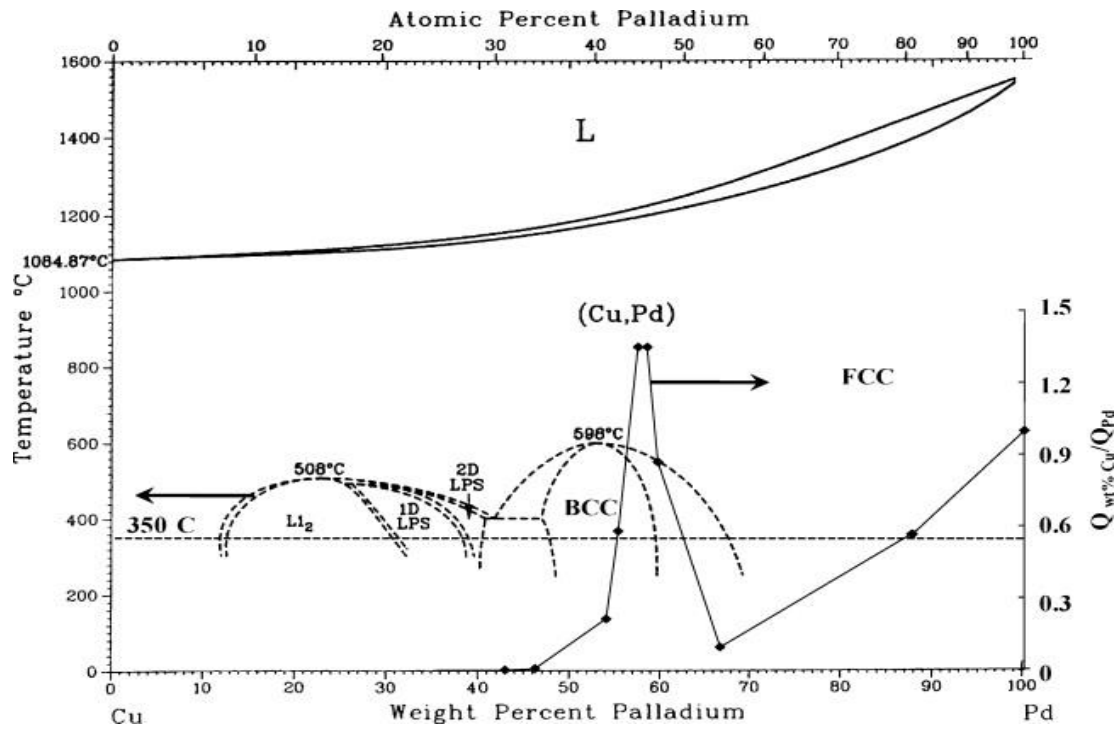


Εικόνα 3.1: Διάγραμμα φάσης Cu - Pt

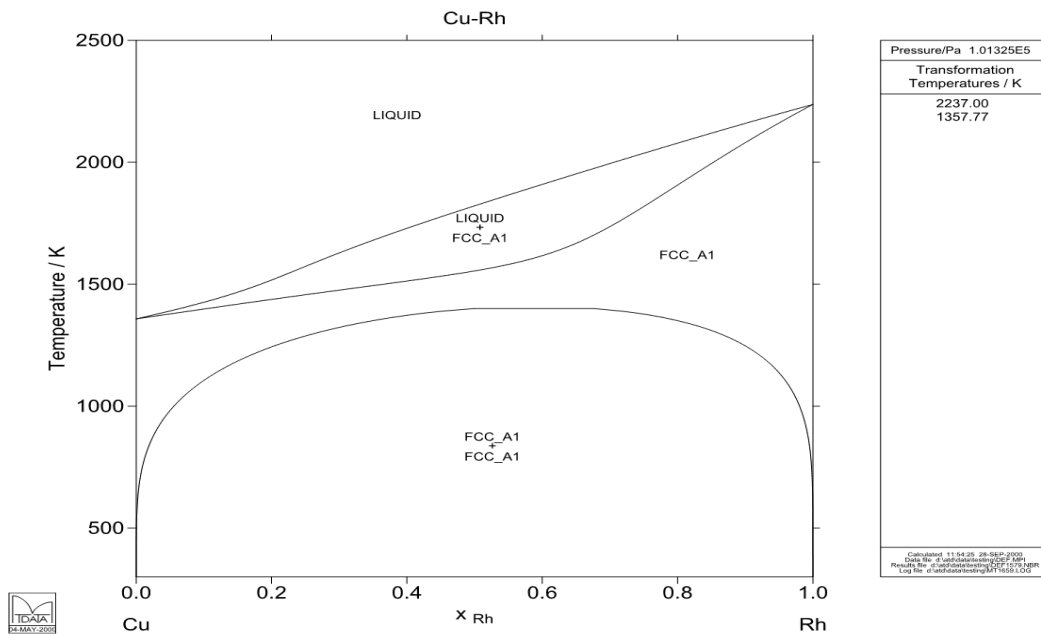


Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος



Εικόνα 3.2: Διάγραμμα φάσης Cu - Pd



Εικόνα 3.3: Διάγραμμα φάσης Cu - Rh

### B) Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία, έτσι όπως πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο, παρουσιάζεται σε αυτήν την ενότητα. Το πρώτο βήμα είναι η χημική και ορυκτολογική ανάλυση της σκόνης του καταλύτη, καθώς και μετρήσεις (κοκκομετρία, SEM σε εγκιβωτισμένους καταλύτες) για τον πλήρη χαρακτηρισμό του υλικού που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη στα πειράματα. Στη συνέχεια, για κάθε ένα πείραμα πραγματοποιούνται πρώτα οι ζυγίσεις, του χωνευτηρίου του γραφίτη (κενό), όλων των υλικών που αποτελούν το φορτίο (σκόνη καταλύτη, συλλιπάσματα και μέταλλο συλλέκτης) και του χωνευτηρίου του γραφίτη (γεμάτο). Η σκόνη του καταλύτη μαζί με τα συλλιπάσματα τοποθετούνται πρώτα στο χωνευτήριο και αναμειγνύονται, ενώ το μέταλλο συλλέκτης τοποθετείται τελευταίο, στο πάνω μέρος του φορτίου προσεκτικά και χωρίς να αναμειχθεί με τα υπόλοιπα υλικά. Στην εικόνα 3.4 φαίνεται το πληρωμένο χωνευτήριο άνθρακα πριν αυτό οδηγηθεί στην κάμινο αντιστάσεων για την τήξη του φορτίου.



Εικόνα 3.4: Πληρωμένο χωνευτήριο άνθρακα πριν την τήξη του φορτίου

Στη συνέχεια το γεμάτο χωνευτήριο τοποθετείται σε κάμινο αντιστάσεων τύπου Thermaxatt. Η αρχική θερμοκρασία της καμίνου είναι ίδια με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $\theta \approx 25^{\circ}\text{C}$ ), ενώ η κάμινος προγραμματίζεται να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, στην οποία το φορτίο θα παραμείνει για χρόνο παραμονής  $t$ . Ύστερα, το φορτίο αφήνεται στη θερμοκρασία, ενώ η κάμινος προγραμματίζεται να ψυχθεί. Την επόμενη ημέρα και ενώ το φορτίο έχει φτάσει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, το χωνευτήριο γραφίτη παραλαμβάνεται από την κάμινο (εικόνα 3.5) και οδηγείται για θραύση, ενώ οι φάσεις της σκωρίας και του μετάλλου διαχωρίζονται (εικόνες 3.6, 3.7).



Εικόνα 3.5: Χωνευτήριο γραφίτη μετά την τήξη του φορτίου



Εικόνα 3.6: Στερεοποιημένες φάσεις σκωρίας και μετάλλου στην επιφάνεια του  
χωνευτηρίου



Εικόνα 3.7: Στερεοποιημένες φάσεις σκωρίας και μετάλλου στον πυθμένα του χωνευτηρίου

Η σκωρία στη συνέχεια, οδηγείται για λειοτρίβηση και η προκύπτουσα σκόνη για χημική ανάλυση επί στερεού δείγματος, για τον προσδιορισμό της ποσότητας των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας που παρέμειναν στη σκωρία. Επιπλέον, η ορυκτολογική ανάλυση της σκωρίας που πραγματοποιήθηκε έδειξε πως το αποτέλεσμα σε όλα τα πειράματα είναι μια άμορφη υαλώδης σκωρία. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως τα ποσοστά ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων στο χαλκό προσδιορίζονται διαφορετικά, δηλαδή από την αρχική ποσότητά τους στη σκόνη του καταλύτη αφαιρείται η ποσότητα αυτών που έχει παραμείνει στη σκουριά και δεν έχει περάσει στο μέταλλο συλλέκτη.

### Γ) Αναλύσεις-Μετρήσεις

Ο χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης (RCD) περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

- χημική ανάλυση δείγματος της RCD,
- ορυκτολογική ανάλυση δείγματος της RCD,
- κοκκομετρία της RCD,
- μικροσκόπιο (SEM), σε εγκιβωτισμένο κομμάτι καταλυτικού μετατροπέα.

Τα αποτελέσματα για το κάθε ένα βήμα το οποίο πραγματοποιείται, συμβάλλοντας στο χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης, παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω.

### Δ) Σχεδιασμός πειραμάτων

Ακολούθως, το επόμενο τμήμα της έρευνας είναι ο σχεδιασμός των πειραμάτων, στον οποίο περιλαμβάνονται τα ακόλουθα βήματα:

- επιλογή, ύστερα από μελέτη, των κατάλληλων, με στόχο την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων, πρώτων υλών, όπως είναι το μέταλλο συλλέκτης καθώς και τα συλλιπάσματα,
- μαθηματική και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Για το πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη στο λογισμικό *factsage*, τα αποτελέσματα της οποίας οδήγησαν στην απόφαση για χρησιμοποίηση ως μετάλλου φορέα των πολυτίμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, το χαλκό (Cu). Πιο αναλυτικά, η «συνταγή» που χρησιμοποιήθηκε συστηματικά στην πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα υλικά:

- a) λειοτριβημένη σκόνη καταλύτη, στην οποία περιέχονται τα πολύτιμα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGMs),
- b) χαλκός, ως μέταλλο φορέας των PGMs και

c) NaOH και SiO<sub>2</sub>, ως συλλιπάσματα για τον έλεγχο των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της δημιουργούμενης σκωρίας.

Ο πειραματικός σχεδιασμός που έγινε επιδιώκει την εξαγωγή ωφέλιμων συμπερασμάτων ως προς την βέλτιστη θερμοκρασία, στην οποία επιτυγχάνεται η μέγιστη ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας στο χαλκό, τον βέλτιστο χρόνο παραμονής του φορτίου στην υψηλή θερμοκρασία, καθώς και την ποσότητα του χαλκού που προστίθεται ως μέταλλο φορέας ανά μονάδα μάζας σκόνης καταλυτικών μετατροπέων. Ο σχεδιασμός περιλαμβάνει τα ακόλουθα πειράματα, όπως αυτά παρουσιάζονται στους πίνακες 3.1 και 3.2.

Πίνακας 3.1: Πειραματική συνταγή που ακολουθείται  
\*εμφανίζονται μόνο τα υλικά οι ποσότητες των οποίων δεν μεταβάλλονται, όλα δηλαδή πλην του μετάλλου συλλέκτη

<b>Πειραματική συνταγή</b>	
<i>Υλικά*</i>	<i>Ποσότητα (g)</i>
Σκόνη καταλύτη (RCD)	50
NaOH	10
SiO <sub>2</sub>	15

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

Πίνακας 3.2: Πειραματικός σχεδιασμός - Ανάλυση διενεργηθέντων πειραμάτων

<b>Πειραματικός σχεδιασμός</b>				
A/A	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	g Cu	g CaO
1	1450	30	10	---
2	1500	30	10	---
3	1550	30	10	---
4	1550	60	10	---
5	1550	30	15	---
6	1550	60	15	---
7	1550	30	10	10
8	1550	120	10	---
9	1550	30	20	---
10	1600	30	10	---



### 3.3 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διενεργήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω αναλυτικά.

#### 1) Χημική ανάλυση (XRF) δείγματος της RCD

Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της προερχόμενης από καταλύτες αυτοκινήτων λειοτριβημένης σκόνης. Από τη χημική ανάλυση αυτή φαίνεται πως πρόκειται για ένα υλικό πλούσιο σε αλούμινα και οξείδιο του πυριτίου, που περιέχει μικρή ποσότητα από πολύτιμα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας. Συνεπώς η χημική ανάλυση επιβεβαιώνει τα όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια για τη σύσταση των καταλυτικών μετατροπέων (κορδιεριτικός μονόλιθος, που περιέχει πολύτιμα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας).

Πίνακας 3.3: Χημική ανάλυση δείγματος της RCD

Χημικό στοιχείο/ένωση	%
NaOH	3,07
MgO	7,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,76
SiO <sub>2</sub>	23,87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,81
CaO	1,16

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινητών με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

TiO <sub>2</sub>	0,29
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,53
ZnO	0,29
ZrO <sub>2</sub>	4,55
La	>0,21
Ce	>3,10
BaO	0,77
Pt	0,1364
Pd	0,0754
Rh	0,0275

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς  
αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

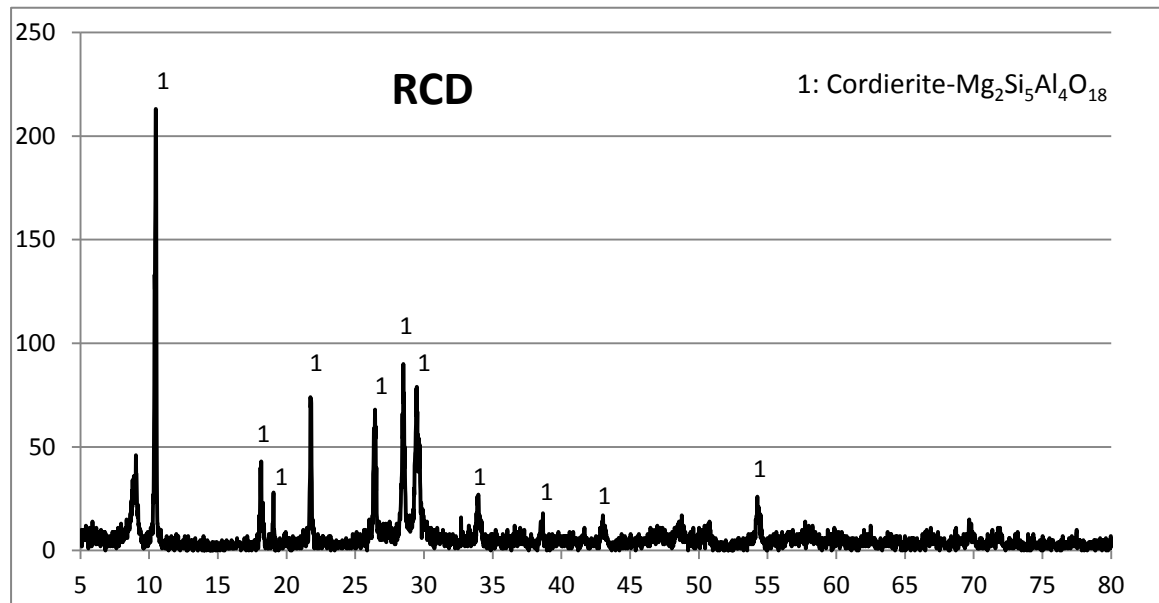
Γ. Ι. Κολλιόπουλος

2) Μέτρηση C, S

	Δείγμα A	Δείγμα B
Βάρος (g)	0,16900	0,16440
C (%)	0,5076	0,3573
S (%)	0,5234	0,3574

### 3) Ορυκτολογική ανάλυση (XRD) δείγματος της RCD

Το αποτέλεσμα της ορυκτολογικής ανάλυσης (XRD) σε δείγμα σκόνης προερχόμενης από λειοτριβημένους καταλυτικούς μετατροπείς, φαίνεται στην εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8: Ορυκτολογική ανάλυση σε δείγμα RCD

Οι κορυφές που προκύπτουν από το παραπάνω διάγραμμα οδηγούν στο συμπέρασμα πως το προς επεξεργασία υλικό, που αποτελεί την πρώτη ύλη της παρούσας ερευνητικής εργασίας, είναι ένα αλουμινοπυριτικό κεραμικό υλικό, το οποίο ονομάζεται κορδιερίτης (cordierite -  $Mg_2Si_5Al_4O_{18}$ ).

### 4) Κοκκομετρία της RCD

Η κοκκομετρία της πρώτης ύλης (RCD) -η οποία είναι σκόνη καταλυτικών μετατροπέων, λειοτριβημένη από την εταιρεία Μονόλιθος- υπολογίζεται από το Malvern Instrument - Mastersizer - Particle size analyser από όπου προκύπτει μέσο μέγεθος κόκκων  $d_{50}=42,75\mu m$ . Αναλυτικότερα τα στατιστικά στοιχεία της

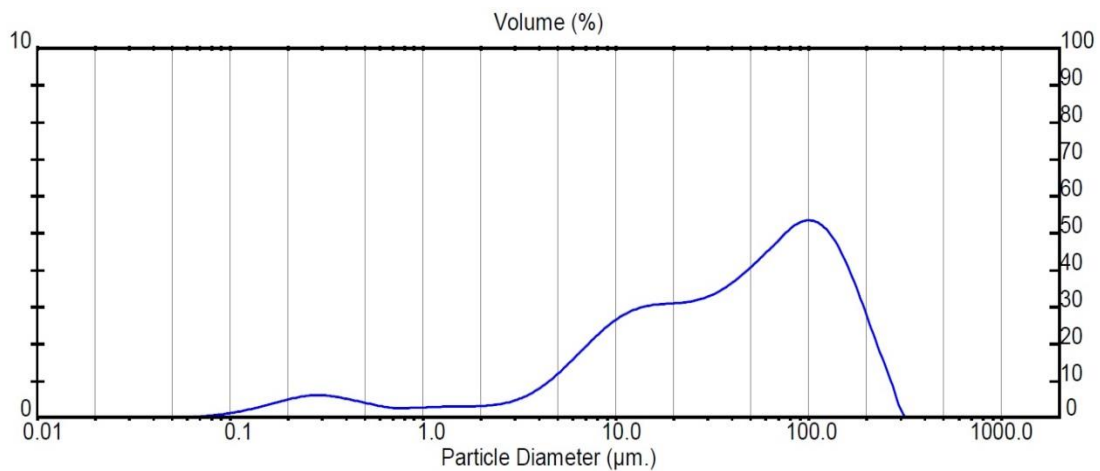
Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς  
αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

κοκκομετρικής ανάλυσης φαίνονται στον πίνακα της εικόνας 3.9, ενώ η κοκκομετρική κατανομή στο διάγραμμα της εικόνας 3.10.

Result Statistics							
Distribution Type: Volume		Concentration = 0.0190 %Vol		Density = 2.185 g / cub. cm		Specific S.A. = 0.8425 sq. m / g	
Mean Diameters:		D (v, 0.1) = 4.11 $\mu$ m		D (v, 0.5) = 42.75 $\mu$ m		D (v, 0.9) = 154.56 $\mu$ m	
D [4, 3] = 63.15 $\mu$ m		D [3, 2] = 3.26 $\mu$ m		Span = 3.519E+00		Uniformity = 1.113E+00	
Size Low ( $\mu$ m)	In %	Size High ( $\mu$ m)	Under%	Size Low ( $\mu$ m)	In %	Size High ( $\mu$ m)	Under%
0.05	0.01	0.06	0.01	5.69	1.63	6.63	14.03
0.06	0.03	0.07	0.04	6.63	1.98	7.72	16.01
0.07	0.05	0.08	0.10	7.72	2.31	9.00	18.32
0.08	0.09	0.09	0.18	9.00	2.60	10.48	20.92
0.09	0.13	0.11	0.31	10.48	2.82	12.21	23.74
0.11	0.19	0.13	0.51	12.21	2.96	14.22	26.70
0.13	0.27	0.15	0.77	14.22	3.04	16.57	29.75
0.15	0.35	0.17	1.13	16.57	3.08	19.31	32.83
0.17	0.45	0.20	1.57	19.31	3.10	22.49	35.93
0.20	0.53	0.23	2.10	22.49	3.14	26.20	39.07
0.23	0.60	0.27	2.70	26.20	3.22	30.53	42.29
0.27	0.62	0.31	3.32	30.53	3.37	35.56	45.66
0.31	0.59	0.36	3.91	35.56	3.58	41.43	49.23
0.36	0.53	0.42	4.44	41.43	3.84	48.27	53.08
0.42	0.46	0.49	4.90	48.27	4.15	56.23	57.23
0.49	0.38	0.58	5.28	56.23	4.48	65.51	61.70
0.58	0.31	0.67	5.59	65.51	4.82	76.32	66.52
0.67	0.27	0.78	5.86	76.32	5.16	88.91	71.68
0.78	0.27	0.91	6.13	88.91	5.32	103.58	77.00
0.91	0.28	1.06	6.41	103.58	5.27	120.67	82.27
1.06	0.30	1.24	6.71	120.67	4.95	140.58	87.22
1.24	0.31	1.44	7.02	140.58	4.34	163.77	91.56
1.44	0.31	1.68	7.33	163.77	3.53	190.80	95.09
1.68	0.32	1.95	7.65	190.80	2.58	222.28	97.67
1.95	0.33	2.28	7.98	222.28	1.64	258.95	99.31
2.28	0.37	2.65	8.35	258.95	0.69	301.68	100.00
2.65	0.44	3.09	8.79	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.57	3.60	9.35	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	0.75	4.19	10.10	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	1.00	4.88	11.10	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	1.30	5.69	12.40				

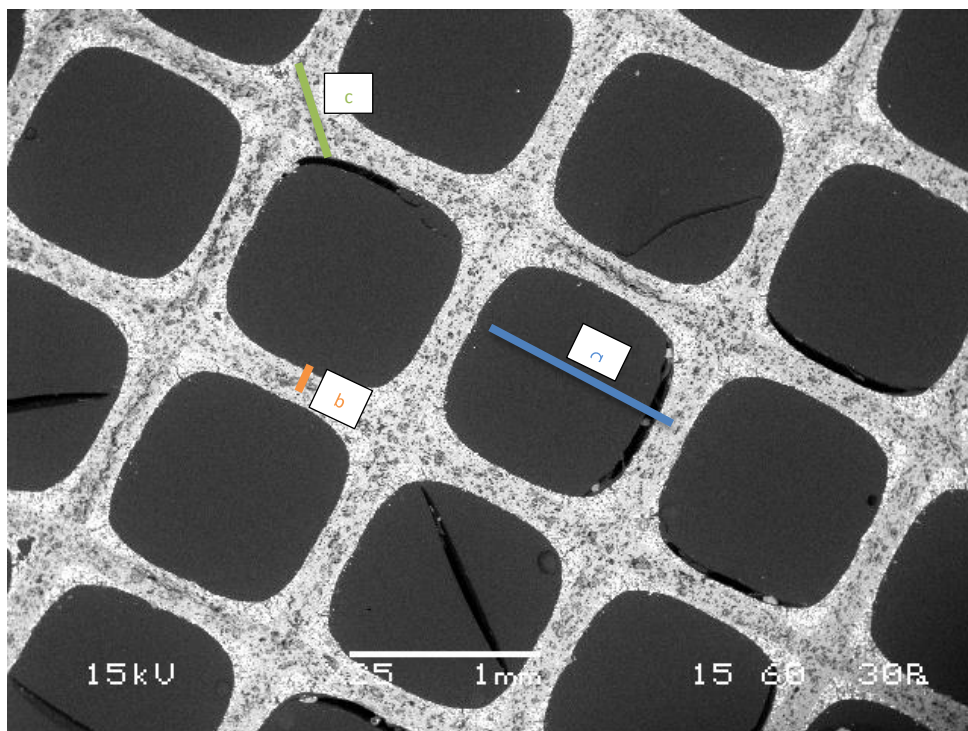
Εικόνα 3.9: Στατιστικά αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης



Εικόνα 3.10: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής

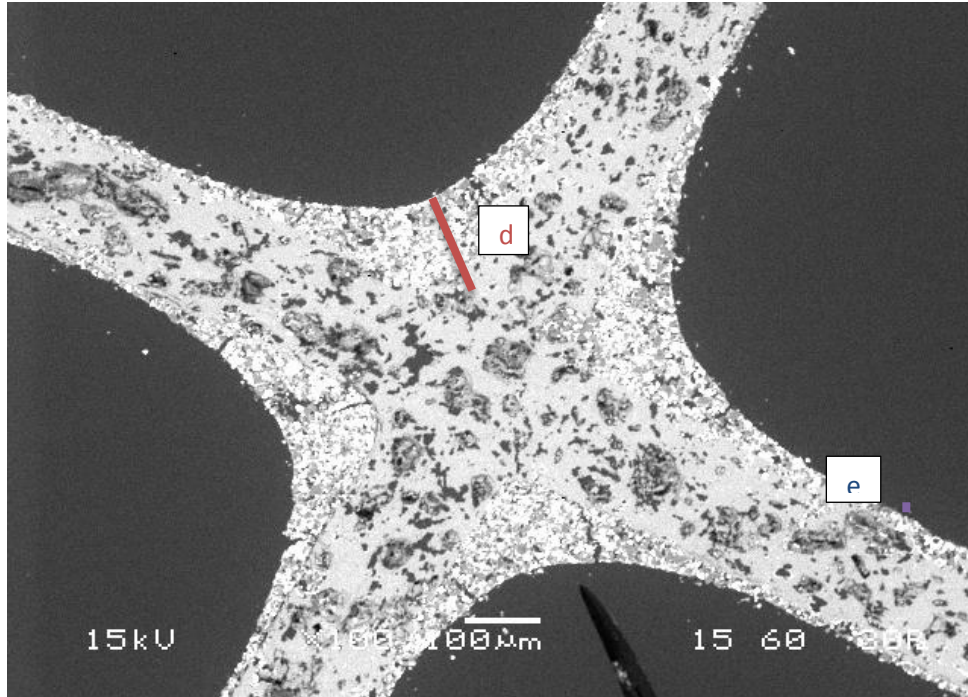
5) SEM

Στο κομμάτι αυτό παρατίθενται φωτογραφίες εγκιβωτισμένων καταλυτικών μετατροπέων, όπως αυτές προήλθαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM. Πιο συγκεκριμένα στην εικόνα 3.11 φαίνεται η δομή κυψελίδων του καταλύτη σε μεγέθυνση  $\times 25$ . Από την εικόνα αυτή μπορεί να υπολογιστεί το πάχος των κυψελίδων, το οποίο αντιστοιχεί σε  $a=1,08\text{mm}$ . Αντίστοιχα, το πάχος του κεραμικού είναι ίσο με  $b=0,2\text{mm}$  και  $c=0,52\text{mm}$ .



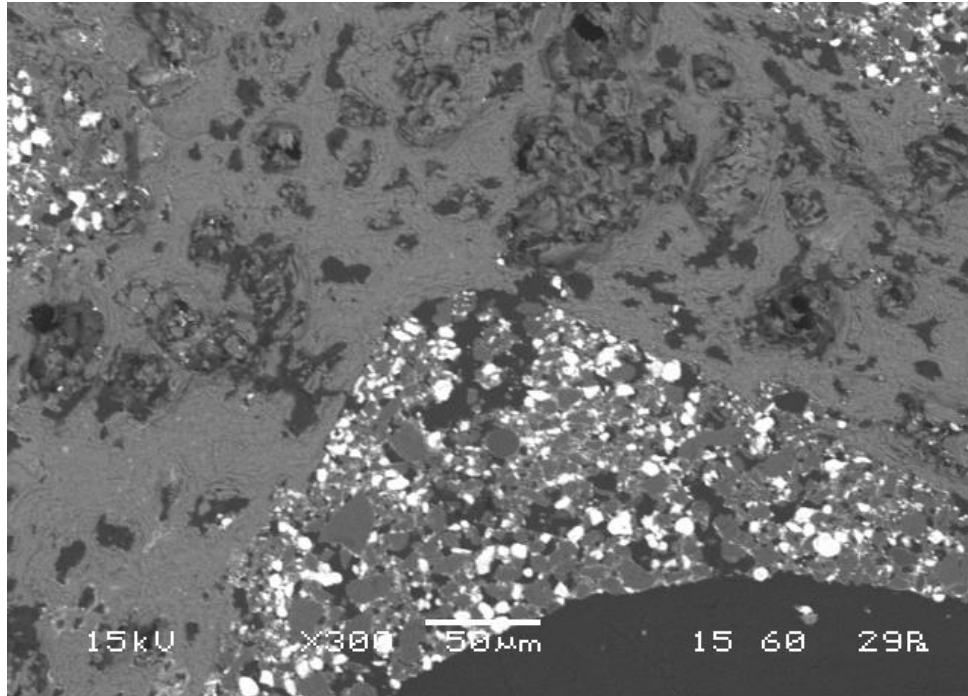
Εικόνα 3.11: Καταλύτης τύπου honeycomb σε μεγέθυνση  $\times 25$  -Δομή κυψελίδων

Στην εικόνα 3.12 φαίνεται σε μεγέθυνση x100 το κεραμικό υλικό μαζί με το επίστρωμα και γίνεται ο υπολογισμός του πάχους του τελευταίου τόσο στη γωνία  $d=0,12\text{mm}$ , όσο και στην πλευρά του κεραμικού υλικού  $e=0,02\text{mm}$ .



Εικόνα 3.12: Καταλύτης τύπου honeycomb σε μεγέθυνση x100 -Κεραμικό και επίστρωμα (washcoat)

Στην εικόνα 3.13 τέλος, παρουσιάζεται σε μεγέθυνση x300 το επίστρωμα.



Εικόνα 3.13: Καταλύτης τύπου honeycomb σε μεγέθυνση x300 -Λεπτομέρεια  
επιστρώματος (washcoat)



Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

Ακολουθως, στον πίνακα 3.4, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ανακτήσεων των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας στο χαλκό, συνολικά, για όλα τα πειράματα που περιλαμβάνει αυτή η ερευνητική εργασία.

Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα % ανακτήσεων των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας στο μέταλλο συλλέκτη

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	g Cu	g CaO	Ανάκτηση %Rh	Ανάκτηση %Pd	Ανάκτηση %Pt
1450	30	10	---	44,32	46,80	63,16
1500	30	10	---	52,40	56,80	75,93
1550	30	10	---	58,06	62,95	82,32
1550	60	10	---	67,14	65,61	81,24
1550	30	15	---	78,66	77,42	86,39
1550	60	15	---	77,50	80,11	86,72
1550	30	10	10	54,99	59,08	77,69
1550	120	10	---	82,22	82,61	89,50
1550	30	20	---	73,91	74,34	83,14
1600	30	10	---	76,58	73,51	82,34

Ισοζύγιο μάζας πειραμάτων

Η πειραματική συνταγή που χρησιμοποιείται στο πειραματικό μέρος αυτής της διπλωματικής εργασίας, όπως έχει περιγραφεί και προηγουμένως είναι η ακόλουθη:

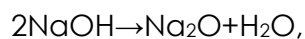
Υλικό	Ποσότητα (g)
RCD	50
NaOH	10
SiO <sub>2</sub>	15
Cu	10-20

Συνεπώς, το βάρος της προκύπτουσας μετά την τήξη σκωρίας πρέπει να είναι το άθροισμα των μαζών της λειοτριβημένης σκόνης των καταλυτικών μετατροπέων (RCD), του οξειδίου του νατρίου Na<sub>2</sub>O και του διοξειδίου του πυριτίου SiO<sub>2</sub>, μείον την ποσότητα των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, που ανακτάται στο μέταλλο συλλέκτη (χαλκός, Cu). Όμως, η ποσότητα των πολύτιμων μετάλλων στη σκόνη καταλύτη είναι πολύ μικρή και μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα ως προς το σύνολο του βάρους της σκωρίας που δημιουργείται. Έτσι, αναμένεται το βάρος της σκουριάς να είναι περίπου 72,75g. Αντίστοιχα, το βάρος του μετάλλου φορέα, μετά την τήξη του φορτίου αναμένεται να είναι ελαφρώς αυξημένο σε σχέση με αυτό το οποίο προστέθηκε -γύρω στα 10g-, με τη διαφορά να εστιάζεται στο ποσοστό ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων σε αυτό. Οι μετά την τήξη του φορτίου ζυγίσεις συμφωνούν με τα παραπάνω ως προς την αναμενόμενη ποσότητα του μετάλλου συλλέκτη, όμως τα αποτελέσματα των ζυγίσεων για τη σκωρία δεν συνάδουν με τα αναμενόμενα, όντας χαμηλότερα, κυμαινόμενα μεταξύ 67,52

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος

και 69,6903g, με μέσο όρο αυτών των τιμών ~68,7g. Στη διαφορά αυτή του βάρους συμβάλλει η παρακάτω αντίδραση:



η οποία για λόγους ευκολίας υπολογισμών μπορεί να γραφεί και ως εξής:



Παρακάτω, υπολογίζεται η απώλεια βάρους που επιφέρει η πραγματοποίηση της παραπάνω αντίδρασης:

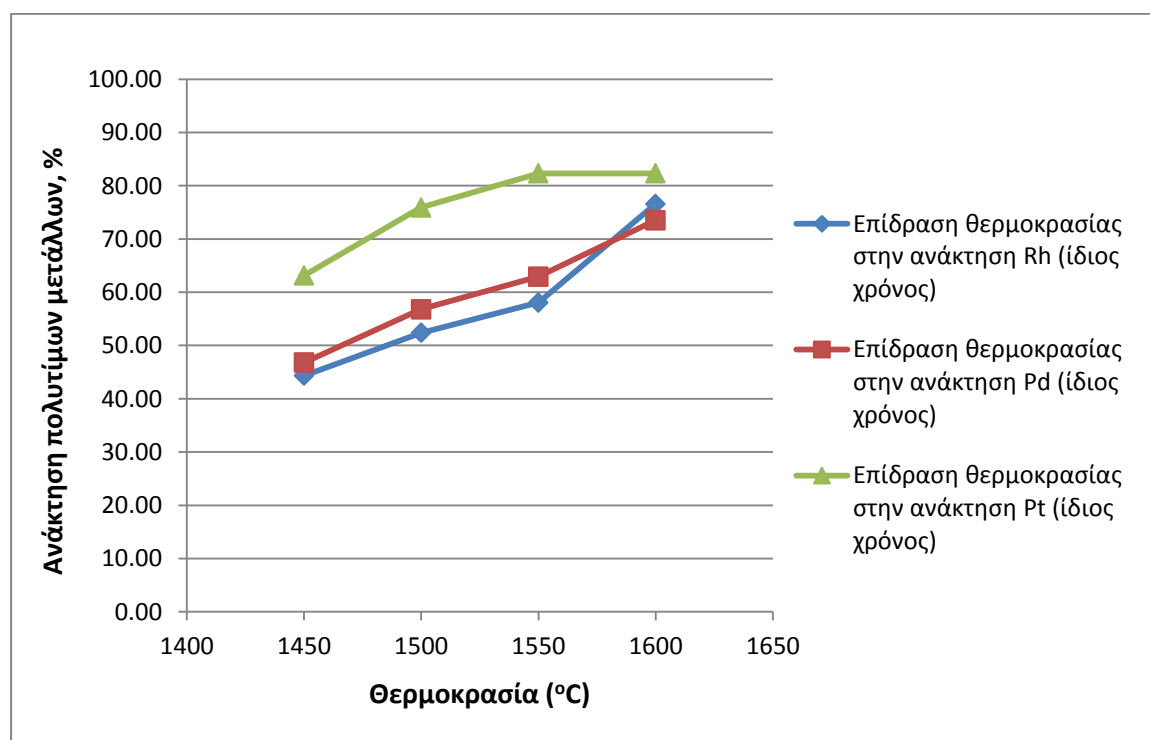
<b>NaOH</b>	→	<b><math>\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}</math></b>	+	<b><math>\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}</math></b>
1mol		0,5mol		0,5mol
$x = \frac{10}{39,99} \rightarrow$ $\rightarrow x = 0,25\text{mol}$		0,125mol		0,125mol
		$m = 0,125 \cdot 61,98 = 7,75\text{g}$		
$Mr = 39,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$		$Mr = 61,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$		$Mr = 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Συνεπώς, τα πειράματα κλείνουν με ένα έλλειμμα μάζας 4,05g, απώλεια που δύναται να εξηγηθεί, αναλογιζόμενοι πιθανές απώλειες, κατά τις φάσεις της θραύσης και λειοτρίβησης της σκωρίας.

#### 4. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Στον επίλογο της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρατίθενται τα συγκριτικά αποτελέσματα των παραπάνω διενεργηθέντων πειραμάτων, μέσα από διαγράμματα, στα οποία απεικονίζεται πλήρως ο ρόλος των παραγόντων που επηρεάζουν την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (PGMs), στο μέταλλο συλλέκτη (χαλκός, Cu), ενώ ακολούθως, δίνονται τα συμπεράσματα της μελέτης του μηχανισμού ανάκτησης αυτών, καθώς και προτάσεις για μελλοντική περαιτέρω έρευνα, ή άλλη εργασία επί του συγκεκριμένου θέματος.

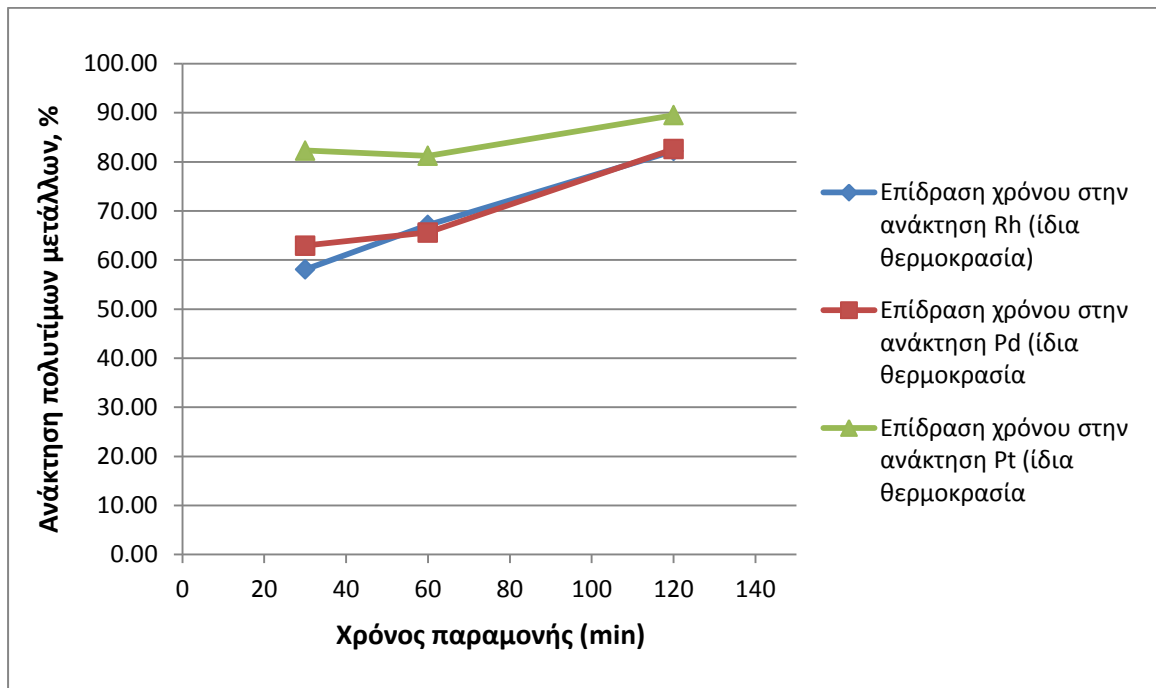
Ακολούθως, παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα για την επίδραση της θερμοκρασίας (εικόνα 4.1), του χρόνου (εικόνα 4.2) και της ποσότητας του χαλκού (εικόνα 4.3) στην ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας.



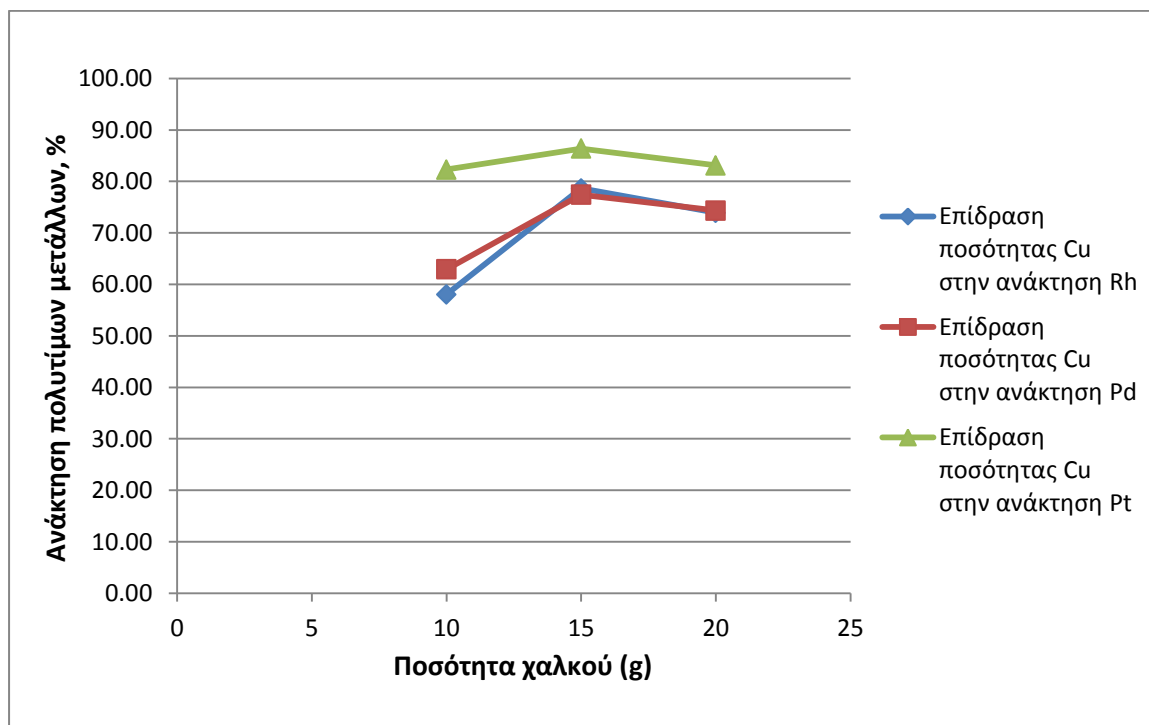
Εικόνα 4.1: Επίδραση της θερμοκρασίας, υπό σταθερό χρόνο παραμονής 30min, στην ανάκτηση των PGMs (10g Cu)

Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εξοφλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους

Γ. Ι. Κολλιόπουλος



Εικόνα 4.2: Επίδραση του χρόνου παραμονής, υπό σταθερή θερμοκρασία 1550°C και για 10g Cu, στην ανάκτηση των PGMs



Εικόνα 4.3: Επίδραση της ποσότητας του μετάλλου συλλέκτη, υπό σταθερή θερμοκρασία 1550°C και χρόνο 30min, στην ανάκτηση των PGMs

Κλείνοντας, μπορεί να εξάχθει μια σειρά συμπερασμάτων, η οποία ακολουθεί και φανερώνει το πώς και το πόσο επηρεάζει την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, ο κάθε ένας εκ των τριών παραγόντων.

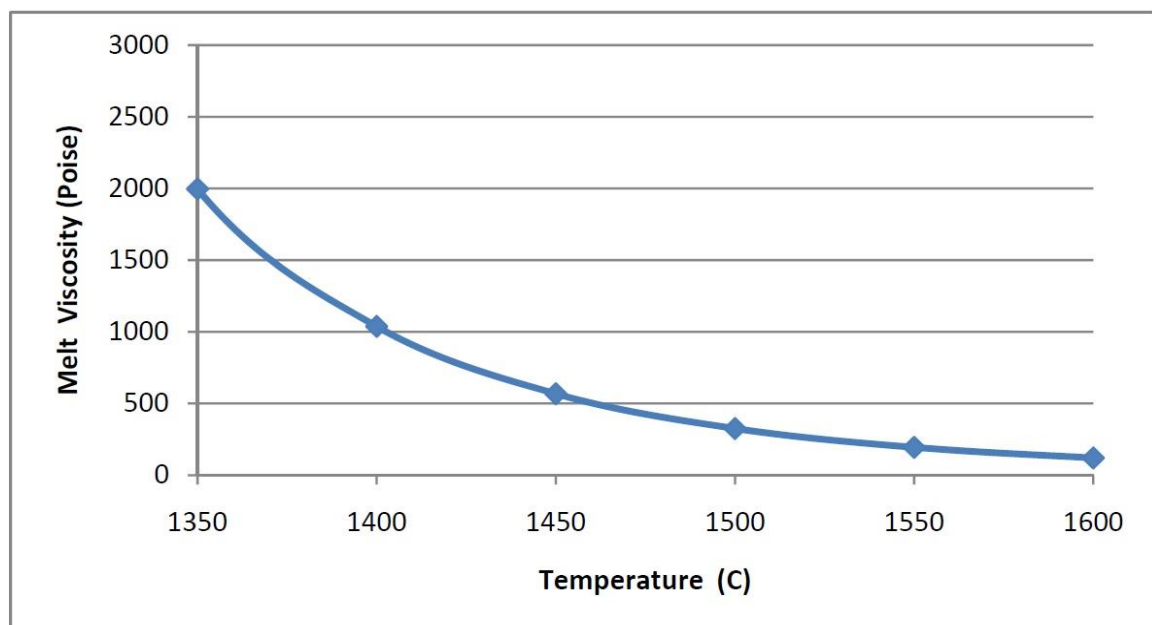
1) Η άνοδος της θερμοκρασίας, παράλληλα με τη σημαντική μείωση του ιξώδους της σχηματιζόμενης σκωρίας -όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 4.4-, οδηγεί σε αύξηση των ποσοστών ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας στο μέταλλο συλλέκτη (χαλκός, Cu), όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 4.1. Η ανάκτηση της πλατίνας είναι πάντα υψηλότερη αυτής των παλλαδίου και ροδίου τα οποία φαίνεται να ακολουθούν σχεδόν παρεμφερή συμπεριφορά (γραμμική αύξηση ανάκτησης συναρτήσει της θερμοκρασίας τήξης με σχεδόν ίδια κλίση).

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων ακολουθεί τους δυο παρακάτω διαφορετικούς μηχανισμούς:

A) Κατείσδυση, λόγω βαρύτητας, τηγμένου χαλκού μέσω της σκωρίας και διαβροχή-διάλυση των μικροτεμαχιδίων των πολύτιμων μετάλλων από αυτό,

B) Κατείσδυση, λόγω βαρύτητας, των στερεών μικροτεμαχιδίων των πολύτιμων μετάλλων μέσω της σκωρίας και διάλυσή τους στο τηγμένο χαλκό που βρίσκεται κάτω από τη σκωρία,

προκύπτει ως συμπέρασμα πως η επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση των μετάλλων είναι ευεργετική. Η ταχύτητα κατείσδυσης είναι εν γένει αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους. Για τον ίδιο χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία τήξης, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει σημαντικά το ιξώδες (από 1000poise σε 200poise) και συνεπώς αυξάνει την ταχύτητα κατείσδυσης των πολύτιμων μετάλλων και του χαλκού που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ανάκτησής τους.



Εικόνα 4.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες της παραγόμενης από την τήξη σκωρίας

- 2) Ο χρόνος παραμονής επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας στο μέταλλο συλλέκτη, όπως φαίνεται από το διάγραμμα της εικόνας 4.2. Πιο αναλυτικά, φαίνεται να υπάρχει μια σχεδόν γραμμική αύξουσα εξάρτηση μεταξύ των ανακτήσεων των μετάλλων και του χρόνου παραμονής στη θερμοκρασία τήξης. Η κλίση της γραμμικής εξάρτησης είναι μικρότερη στην περίπτωση της πλατίνας και σημαντικά μεγαλύτερη (2,6 -3 φορές) στην περίπτωση των παλλαδίου και ροδίου. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται πάλι λαμβάνοντας υπόψη τους δύο μηχανισμούς που αναφέρθηκαν παραπάνω. Για την ίδια θερμοκρασία τήξης και συνεπώς το ίδιο ιξώδες σκωρίας, η ταχύτητα κατείσδυσης των πολύτιμων μετάλλων παραμένει σταθερή. Συνεπώς, η αύξηση του χρόνου παραμονής στη θερμοκρασία τήξης έχει ως συνέπεια την γραμμική αύξηση της ανάκτησης όλων των πολύτιμων μετάλλων, πράγμα που επιβεβαιώθηκε πειραματικά και για τα τρία πολύτιμα μέταλλα.
- 3) Η αύξηση της ποσότητας του μετάλλου συλλέκτη ευνοεί την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, μέχρι η ποσότητα αυτού να φτάσει στο 16,7% (15g στα 90g του φορτίου), ενώ στη συνέχεια περαιτέρω αύξηση αυτής δεν οδηγεί σε αύξηση των ποσοστών ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 4.3. Αυτό είναι αναμενόμενο καθόσον η αύξηση του ποσοστού του μετάλλου συλλέκτη στο φορτίο της τήξης μέχρι ενός ανώτατου οριακού ποσοστού βελτιώνει τη διαβροχή-διάλυση των μικροτεμαχιδίων των πολύτιμων μετάλλων καθόσον το μέταλλο συλλέκτης θα κατεισδύει μέσω της σκωρίας με συνέπεια την αύξηση της ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων.
- 4) Για να κατανοηθεί περισσότερο ο μηχανισμός ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων από το φορτίο των τηγμένων καταλυτών διενεργήθηκαν πειράματα στα οποία άλλαξε ο τρόπος τοποθέτησης του μετάλλου συλλέκτη στο φορτίο της τήξης. Στα πειράματα που έχουν παρουσιαστεί μέχρι τώρα ο χαλκός τοποθετούνταν σε μορφή επιφανειακού στρώματος πάνω από το προς τήξη φορτίο των καταλυτών. Συνεπώς, με αυτό τον τρόπο και οι δύο μηχανισμοί:



A) Κατείσδυση, λόγω βαρύτητας, τηγμένου χαλκού μέσω της σκωρίας και διαβροχή-διάλυση των μικροτεμαχιδίων των πολύτιμων μετάλλων από αυτό,

B) Κατείσδυση, λόγω βαρύτητας, των στερεών μικροτεμαχιδίων των πολύτιμων μετάλλων μέσω της σκωρίας και διαλύσή τους στο τηγμένο χαλκό που βρίσκεται κάτω από τη σκωρία,

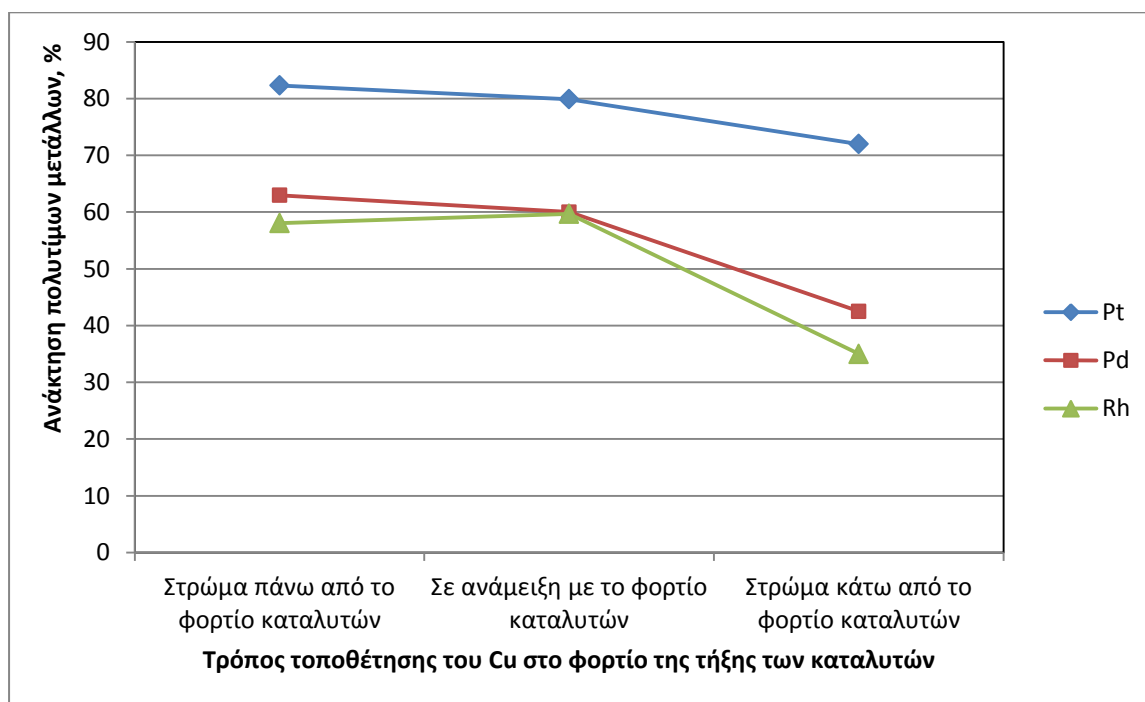
είναι ενεργοί.

Σε ένα άλλο πείραμα ο χαλκός ήταν σε ανάμειξη με το φορτίο καταλυτών. Συνεπώς σε αυτό τον τρόπο εξασθενούσε η επίδραση του μηχανισμού A ενώ η επίδραση του μηχανισμού B παρέμενε αμετάβλητη.

Στο τέλος έγινε και ένα πείραμα όπου ο χαλκός τοποθετείτο ως στρώμα στον πυθμένα του χωνευτηρίου κάτω από το προς τήξη φορτίο των καταλυτών. Συνεπώς, με αυτό τον τρόπο μόνο ο μηχανισμός B ήταν ενεργός.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 4.5. Γίνεται φανερό ότι και οι δύο μηχανισμοί ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων συνυπάρχουν. Τα ποσοστά ανάκτησης μειώνονται: i) ελαφρά καθόσον μειώνεται η επίδραση του μηχανισμού A και ii) σημαντικά όταν απουσιάζει ολοκληρωτικά ο μηχανισμός A. Στην περίπτωση αυτή επηρεάζεται πολύ σημαντικά η ανάκτηση Pd και Rh (μείωση 30-40% της ανάκτησής τους) και λιγότερο σημαντικά της πλατίνας (μείωση κατά 12,5%) πράγμα που αιτιολογείται εύκολα από την πολύ μεγάλη διαφορά πυκνότητας μεταξύ Pt (21.450kg/m<sup>3</sup>), Pd (12.000kg/m<sup>3</sup>) και Rh (12.410kg/m<sup>3</sup>). Στην περίπτωση της πλατίνας φαίνεται ότι ο μηχανισμός της κατείσδυσης λόγω βαρύτητας των στερεών μικροτεμαχιδίων της μέσω της σκωρίας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά είναι αρκετά σημαντικός. Στην περίπτωση των Pd και Rh λόγω της πολύ μικρότερης πυκνότητάς τους και του υψηλού σχετικά ιξώδους της σκωρίας η ωθούσα δύναμη για κατείσδυση λόγω βαρύτητας των στερεών μικροτεμαχιδίων τους είναι σημαντικά μικρότερη με συνέπεια ο μηχανισμός της διαβροχής των μικροτεμαχιδίων τους από το μέταλλο

συλλέκτη να παίζει σημαντικότερο ρόλο. Η διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στην Pt και τα άλλα δυο πολύτιμα μέταλλα Pd και Rh ευθύνεται για το διαφοροποίηση της συμπεριφοράς τους γενικά, με συνέπεια οι ανακτήσεις του Pt να είναι πάντα υψηλότερες από αυτές των δύο άλλων μετάλλων οι ανακτήσεις των οποίων δεν ακολουθούν απλά την ίδια γενική τάση αλλά έχουν σχεδόν πάντα παραπλήσιες τιμές.



Εικόνα 4.5: Πειράματα διαφορετικής φιλοσοφίας όσον αφορά στην τοποθέτηση του χαλκού στο χωνευτήριο (Συνθήκες: 1550°C, 30min, 10g Cu)

### Προτάσεις

Φαίνεται από τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης ότι το ίξωδες της σκωρίας που σχηματίζεται κατά την τήξη των καταλυτών με τα συλλιπάσματα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για το διαχωρισμό και την ανάκτηση όλων των πολύτιμων μετάλλων και συνεπώς, για να αυξηθούν οι ανακτήσεις των PGMs προτείνεται στο μέλλον, σε παρόμοιες ερευνητικές μελέτες, να μελετηθεί βαθύτερα το σύστημα καταλύτες-συλλιπάσματα έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η ρεολογία της ρευστής σκωρίας. Προς την κατεύθυνση αυτή προφανώς συμβάλλει και η αύξηση της θερμοκρασίας τήξης.

## 5. Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Heck R. M., Frrauto R. J., "Auto exhaust catalysis", *Encyclopedia of catalysis*, John Willey & Sons, New York, 2012, pp. 1-40
- 2) Votsmeier M., Kreuzer T., Gieshoff J., Lepperhoff G., "Automobile exhaust control", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 4, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2012, pp. 407-423
- 3) Mooney J. J., "Emission control automotive", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 10, 2012, pp. 30-62
- 4) <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:142:0016:01:EL:HTML>
- 5) Hermann Renner, Günther Schlamp, Ingo Kleinwächter, Ernst Drost, Hans Martin Lüscho, Peter Tews, Peter Panster, Manfred Diehl, Jutta Lang, Thomas Kreuzer, Alfons Knödler, Karl Anton Starz, Klaus Dermann, Josef Rothaut, Ralf Drieselmann, Catrin Peter, Rainer Schiele, "Platinum Metals and Compounds", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 28, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2012, pp. 317-388
- 6) [www.colorado.edu/MCEN/MCEN4131/Lectures/Module\\_6.ppt](http://www.colorado.edu/MCEN/MCEN4131/Lectures/Module_6.ppt)
- 7) Calvin Bartholomew, "Catalyst deactivation and regeneration", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 5, 2003, pp. 303-313
- 8) Angelidis T. N., Papadakis V. G., "Partial regeneration of an aged commercial automotive catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 12, 1997, pp. 194-205
- 9) Torma A. E., Gundiler I. E., "Recovering spent autocatalysts", *Platinum Metals Review*, 34, 1990, pp. 25

- 10) Benson M., Bennett C. R., Harry J. E., Patel M. K., Cross M., "The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems", *Resources, Conservation and Recycling*, 31, 200, pp. 1-7
- 11) Choong-Hyon Kim, Seong Ihl Woo, Sung Hwan Jeon, "Recovery of Platinum-Group-Metals from Recycled Automotive Catalytic Converters by Carbochlorination", *Industrial Engineering Chemical Research*, 39, 2000, pp.1185-1192
- 12) Jimenez de Aberasturi D., Pinedo R., Ruiz de Larramendi I., Ruiz de Larramendi J. I., Rojo T., "Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters", *Minerals Engineering*, 24, 2011, pp. 505-513