

Pridobivanje plemenitih kovin iz sekundarnih surovin z majhnim deležem teh kovin

Recovery of Precious Metals from Low Grade Scrap

A. Paulin, V. Gontarev, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20 in*

D. Dretnik, *Rudniki svinca in topilnica Mežica*

Poraba platinskih kovin za avtomobilске katalizatorje je v svetu narasla z 11.4 leta 1975 na 47 t leta 1990. Katalizator povprečno vsebuje okoli 2 g teh kovin. Ker pa je srednja življenska doba avtomobilov 10 let, se danes vrača v predelavo le 12% platinskih kovin iz avtomobilskih katalizatorjev. Vendar bo ta delež v prihodnosti stalno naraščal. Z uporabo katalizatorjev v avtomobilih pri nas, bo tudi v Sloveniji postala zanimiva ta vrsta sekundarnih surovin in je zato potrebno predhodno pripraviti tehnologijo priprave in predelave.

V prvi fazi je bila izdelana študija o avtomobilskih katalizatorjih, da vemo, katere kovine, v kakšni obliki in na katerih mestih v katalizatorjih jih lahko pričakujemo. To bo omogočilo racionalnejšo izvedbo kemičnih analiz, ko bodo konkretne sekundarne surovine na razpolago ter, da bi lažje predvideli tehnologijo priprave takih sekundarnih surovin.

Consumption of platinum group metals for catalytic converters increased in the world from 11.4 t in 1975 to 47 t in 1990. Converters contain in average 2 g pgm per piece. Since average life of cars is 10 years, today only 12% of the consumed pgm is recovered from the scrap catalysts. But this portion will be increasing in the future. By applying the catalysts in our cars, also in Slovenia this kind of pgm scrap will be interested, thus the technology of refining and recovery of pgm should be prepared.

In the first stage, a review on catalytic converters was prepared to acknowledge the used materials and the structure of catalysts which can help in preparing chemical analyses for single types of converters when concrete scrap catalysts will be available, and can help in foreseeing possible technologies of refining.

Izdelava katalizatorjev za zmanjšanje emisij v izpušnih plinih avtomobilov je danes postala največja posamezna poraba platine in stari katalizatorji (slika 1) so potencialno pomembna sekundarna surovina za pridobivanje platine kakor tudi paladija in rodija.

1 Razvoj avtomobilskih katalizatorjev

Platina je že dolgo znana kot pomemben katalizator v kemični industriji. Drobnoprazdeljena platina in paladij na keramičnih ogrodjih se uporabljata za čiščenje plinov s katalitično oksidacijo in hidrogenacijo. Že koncem 50tih let¹ pa je bila omenjena možnost tovrstne uporabe pri zmanjševanju onesnaženja zraka.

V 60tih letih so začeli natančneje študirati zgradbo in delovanje platinskih katalizatorjev na keramičnih podlagah. Raziskave Mossa² z elektronsko mikroskopijo so pokazale, da se platina nahaja na porozni silikatni ali korundni podlagi v obliki kroglastih platinskih delcev velikosti 1 do 10 nm. V praksi se začno pojavljati podlage v obliki satovja^{3,4}, impregniranega s platino. Z razvojem prometa postaja onesnaževanje okolja z izpušnimi plini celo bolj kritično od onesnaževanja kemične industrije. Zaradi snradu in črnega dima (nezgoreli ogljikovodiki) so bila prva na udaru tovorna dizelska vozila⁵ in preje omenjene katalizatorje za kemično industrijo so začeli preskušati na teh vozilih. Leta

1970 so v ZDA izšli prvi predpisi za močno zmanjšanje količine CO, ogljikovodikov (C-H) in dušikovih oksidov (NO_x) v izpušnih plinih vseh motornih vozil. Začel se je intenziven razvoj avtomobilskih katalizatorjev⁶ ter študij obnašanja tankih plasti iz platinskih kovin in njihovih zlitin v katalizatorjih^{7,8}, narejenih z napanjem kovine v vakuumu, kar je omogočalo drobno razporeditev platinskih kovin. Raziskave se začno usmerjati na študij obnašanja tudi drugih kovin platinske skupine⁹, kot npr. rutenija, ki pa je v oksidativni atmosferi slabo obstojen, saj nastaja hlapien tetraoksid. Kljub stabilizaciji v obliki BaRuO₃ (spojina tipa ABO₃) ali LaRuO₃ (perovskit) se rutenij med obratovanjem avtomobilskega katalizatorja tedaj ni dovolj izkazal. Tudi kinetiki katalitičnih reakcij¹⁰ (poskusi s satovjem iz multitne osnove, prevlečenim z Al₂O₃ ter nato z 0.14% Pt) začno posvečati več pozornosti, kakor tudi pripravi drobnega nanašanja platine na keramične¹¹ in kovinske^{12,13} podlage. Glede na to, da je pri katalizatorjih potrebna čim večja specifična površina, so lahko katalizatorji s kovinskimi podlagami manjši (debelina sten satovja 0.05 mm) od keramičnih (debelina sten satovja 0.25 mm). Preskusili so razna jekla, Ni-Cr zlitine in ugotovili, da mora biti Al₂O₃ kot vezna plast med kovino in delci platine.

V začetku 80tih let je znova oživela tudi zamisel kataliznega vžiga revnih plinskih mešanice za povečanje zgorovne

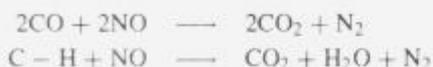


Slika 1. Pogled na različne stare avtomobilске katalizatorje²².

Figure 1. Scrapped catalytic converters, collected for refining and recovery of pgm²².

učinkovitosti pri bencinskih motorjih^{14,17}. Zgorevanje revnih mešanic goriva (zrak:gorivo > 18 : 1) ob prisotnosti Pt-Pd katalizatorjev daje manj NO_x, zato je dodatno katalitično čiščenje izpušnih plinov še bolj učinkovito.

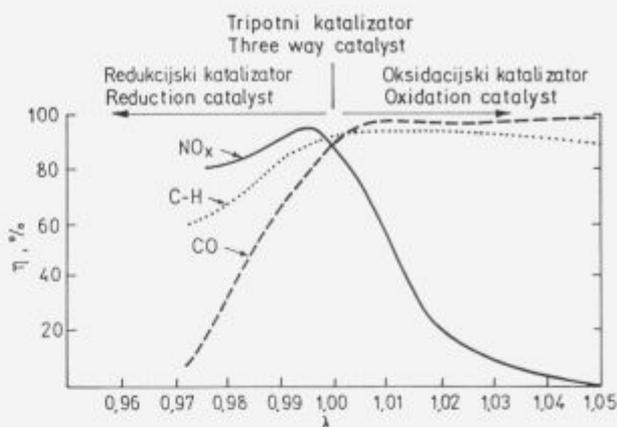
Obenem se razvijajo novi katalizatorji za učinkovitejšo odstranjevanje CO, C-H in NO_x vzporedno s strožjimi predpisi¹⁵. Odkrili so, da je učinkovito odstranjevanje teh plinov, ki poteka z reakcijami:



le pri stehiometričnem razmerju reaktantov (slika 2). Tako so za mešanice zraka in goriva, ki so bogatejše od stehiometrične, razvili dvostopenjski katalizator, ki sestoji npr. iz redukcijskega dela z Pt/Rh katalizatorjem ter iz oksidacijskega dela. V redukcijski stopnji se razgradi dušikovi oksidi ter odstrani del C-H in CO, ostalo pa potem v oksidacijski stopnji.

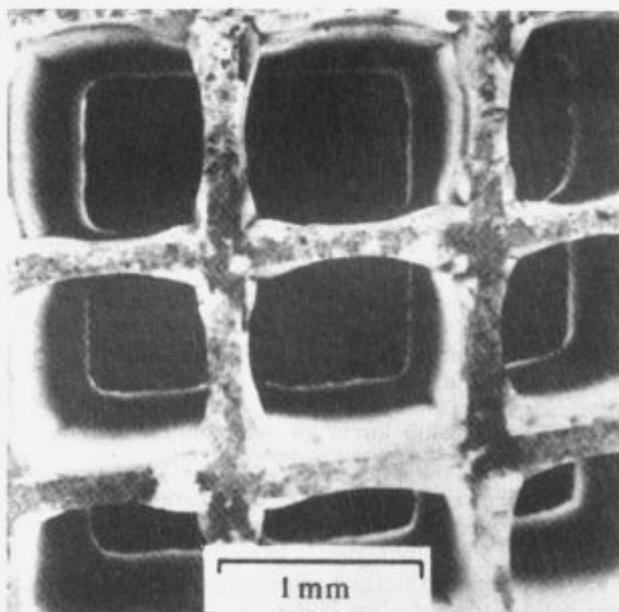
Nadaljnji razvoj gre v smeri gliničnih premazov na keramičnih ali kovinskih podlagah¹⁶. Platinske kovine so večinoma že v premazih (sliki 3 in 4) ali pa jih naprše. Glinico je treba stabilizirati z oksidi alkalijevih ali zemljoalkalijevih kovin ali z redkimi zemljami, da porozen gama Al₂O₃ ne preide med obratovanjem v gosto plast alfa glinice.

Osnovna zgradba katalizatorja v 80tih letih je keramično (najpogosteje iz Al₂O₃, včasih tudi iz kordierita) ali kovinsko satovje z enim ali več premazi. Osnova premazov je tudi Al₂O₃, ki je impregniran s platinskimi kovinami kot katalizatorjem, z oksidi alkalij, redkimi zemljami (CeO₂, La₂O₃) kot stabilizatorji strukture gliničnega premaza in za preprečevanje sintiranja platinskih kovin z drugimi kovinskimi oksidi v premazu ter s t.i. promotorji in geterji. Promotorji so oksidi različnih kovin (Ce, Cu, Mo, Ti, La, Ca, Y, Al, W, Mn, Nd, U), ki povečujejo aktivnost katalizatorja (sposobnost za adsorpcijo kisika), geterji (oksidni Fe,



Slika 2. Učinkovitost reakcij oksidacije v izpušnih plinih (η) v odvisnosti od razmerja zrak-gorivo (λ)¹⁵.

Figure 2. Catalyst conversion efficiency (η) related to the stoichiometry ratio (λ) of entering gases¹⁵.



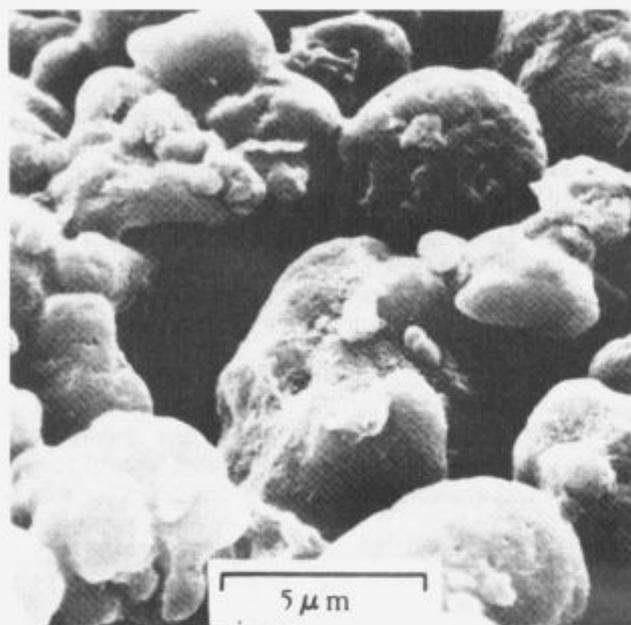
Slika 3. Keramično satovje katalizatorja s premazom¹⁶.

Figure 3. Open channel structure of monolith with washcoat layer deposited on the channel walls¹⁶.

Ni) pa adsorbirajo nastali H₂S. Več premazov se uporablja, kadar želimo osnovni premaz s katalizatorjem zaščititi pred strupenim vplivom svinca, fosforja in tudi mangana¹⁸, t.j. da se prepreči preveliko zmanjšanje aktivnosti katalizatorja. Zaščitni premazi so iz aktivne glinice, ZrO₂, ipd. Velikost

Tabela 1. Poraba platine za avtomobilске katalizatorje v svetu in v Zah. Evropi ter delež platine, dobljene s predelavo starih katalizatorjev v t. za 1980–90²⁰.

		1980	1982	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Svet	poraba	21	20	26	30.4	35.3	38.9	40.1	45	47
	sek. Pt	0	0.3	1.4	2.2	2.8	3.6	5	5.4	6.5
Evropa	poraba	0.9	0.6	1.1	2.2	4.3	7.9	9.5	11.6	13.6
	sek. Pt	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2



Slika 4. Porozna zgradba premaza¹⁶.

Figure 4. Porous structure of the washcoat¹⁶.

delcev keramične osnove premaza je 500 do 20 000 nm, količina platinskih kovin med 0.05 in 3%. Premaz impregnirajo s platinskimi kovinami pogosto tako, da ga namočijo v raztopino soli, nato pa žare. Učinkovitost paladija kot katalizatorja je slabša od platine, zato ga je okoli 3.5 krat več v katalizatorjih¹⁹.

2 Poraba platinskih kovin za avtomobilске katalizatorje

Porabo platine za avtomobilске katalizatorje prikazuje tabela 1²⁰. Povečevanje se pričakuje do leta 1993–95, ker bo tedaj poraba v Evropi dosegla okoli 23 t.

Ker je povprečno trajanje avtomobilov okoli 10 let, je danes delež platine, dobljen iz starih katalizatorjev še majhen in kar 85% tako regenerirane platine odpade na ZDA. Sedanja cena okoli 16.- USD/g (500.-/tr.oz) ne stimulira ravno zbiranja in predelave starih katalizatorjev, katerih povprečna odkupna cena je 11 do 12.00 USD. Vendar so zbiralci starih katalizatorjev v ZDA v letu 1990 ugotovili, da z razvrščanjem po tipih katalizatorjev, lahko dobe zanje več²², od 10.00 USD za oksidacijske Pt-Pd katalizatorje do 17.00 USD za triptotne Pt-Rh katalizatorje. Da bi bolj spodbudili zbiranje starih katalizatorjev, so v ZDA v letu 1991 celo povečali odkupne cene na 12.00 do 24.00 USD, a zaenkrat še ni učinka.

Poraba paladija za avtomobilске katalizatorje je bila v letu 1990 9.6 t, iz starih katalizatorjev so ga regenerirali 2.7 t.

Poraba rodija narašča od leta 1983, ker so tedaj spoznali, da je nepogrešljiv pri dobrem čiščenju NO_x. Leta 1990 je bila njegova poraba že 10.6 t, regeneracija iz starih katalizatorjev pa je zaenkrat le 0.4 t. Zaradi še strožjih predpisov (zmanjšanje sedanje emisije še za 1/3) v 90tih letih pa je pričakovati njegovo povečano porabo, ker bodo tem predpisom zadovoljili le Pt-Rh katalizatorji z razmerjem Pt : Rh 5 : 1.

3 Predelava starih avtomobilskih katalizatorjev

Zaenkrat je tehnologija pridobivanja platinskih kovin iz starih katalizatorjev nedodelana²¹. Problemi so povezani s kemičnim obnašanjem keramičnih osnov, nečistočami v katalizatorjih, kot so svinec, ogljik in klorove spojine. Na posvetovanjih se pojavljajo dela, ki natančneje obravnavajo to področje. Hoffmann²¹ analizira prednosti in slabosti popolnega raztapljanja katalizatorjev s prednostnim raztapljanjem platinskih kovin, suhim kloriranjem ter tremi pirometalurškimi postopki. Bautista s soavtorji²¹ daje akademsko študijo pridobivanja platine in paladija z luženjem katalizatorjev z mešanico HCl + HNO₃ v nasuti in zvrtnični plasti. Ugotovil je zelo velike začetne hitrosti luženja in predlaga večstopenjski proces. Lakshmanan in Ryder²¹ pa sta katalizatorje oksidacijsko lužila s kloridno-organskim lužilom, nato pa izločala platinske kovine iz raztopine s tekočinsko ekstrakcijo in selektivnim izpiranjem.

4 Literatura

- Houdry J.H., C.T. Hayes. PMR, 2, 110 (1958)
- Moss L.R. The Structure of Supported Platinum Catalysts, PMR, 11, (1967)141
- Hunter J.B. Platinum Catalysts for the Control of Air Pollution, PMR, 12, (1968)2
- Acres G.J.K. Platinum Catalysts for the Control of Air Pollution, PMR, 14, (1970)2
- Acres G.J.K. Platinum Catalysts for Diesel Engine Exhaust Purification, PMR, 14, (1970)78
- Acres G.J.K., B.S. Cooper, G.L. Matlack. The Production of Automobile Emission Control Catalysts, PMR, 17, (1973)82
- Moss R.L. Alloy Films of the Platinum Metals as Model Catalysts for Research, Part I., PMR, 17, (1973)90
- Lit. 7, Part II, PMR, 17, (1973)136
- Shelef M., M.S. Gandhi. The Reduction of Nitric Oxide in Automobile Emissions, PMR, 18, (1974)2
- Shishu R.C., L.S. Kowalczyk. The Oxidation of Carbon Monoxide on Supported Platinum, PMR, 18, (1974)58
- Yamaguchi S. Preparation of Alumina Supported Palladium-Platinum Catalyst, PMR, 21, (1977)25

- ¹² Pratt A.S., J.A. Cairns. Noble Metal Catalysts on Metallic Substrates, PMR, 21, (1977)74
- ¹³ Enga B.E., D.T. Thompson. Catalytic Combustion Applied to Gas Turbine Technology, PMR, 23, (1979)134
- ¹⁴ Thring R.H. The Catalytic Engine, PMR, 24, (1980)126
- ¹⁵ Harrison B., B.J. Cooper, A.J.J. Wilkins. Control of Nitrogen Oxide Emissions from Automobile Engines, PMR, 25, (1981)14
- ¹⁶ Cooper B.J. Durability of Platinum-Containing Automotive Exhaust Control Catalysis, PMR, 27, (1983)146
- ¹⁷ Searles R.A. Car Exhaust Pollution Control, PMR, 32, (1988)123
- ¹⁸ Wilkins J.J., N.A. Hannington. The Effect of Fuel and Oil Additives on Automobile Catalysts Performance, PMR, 34, (1990)16
- ¹⁹ Automobile Emissions Control System, PMR, 33, (1989)61: predavanje J.C. Summers, J.J. White, W.B. Williams na SAE International Congress, Detroit, 27.2.-3.3.1989
- ²⁰ Platinum, Johnson Matthey, London 1990, 1991
- ²¹ Recovering Spent Autocatalysts, PMR, 34, (1990)25. Recenzija zbornika kongresa: A.G. Thorma, I.H. Gundiler. Precious and Rare Metals Technologies, Elsevier, Amsterdam 1989
- ²² Platinum, Johnson Matthey, London 1991, 27 PMR = Platinum Metals Review