

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης
2021



Διπλωματική εργασία

**«Βιώσιμη διαχείριση των μετάλλων ομάδας πλατίνας -
Ανάκτηση μετάλλων ομάδας πλατίνας από καταλύτες αυτοκινήτων»**

Παπανικολόπουλος Κωνσταντίνος

Επιβλέπων καθηγητής: Μπιλάλης Νικόλαος

Εξεταστική επιτροπή: Κουλουριδάκης Παύλος, Αραμπατζής Γεώργιος

Ευχαριστίες

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκδηλώσω την ευγνωμοσύνη μου στους ανθρώπους που συνεισέφεραν με την πολύτιμη βοήθειά τους στην συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας.

Αρχικά, ευχαριστώ τον κύριο Κουλουριδάκη Παύλο και τον κύριο Μπιλάλη Νικόλαο για την πίστη που εκδήλωσαν πάνω στο συγκεκριμένο θέμα και την όρεξη που επέδειξαν προκειμένου να με καθοδηγήσουν πάνω σε αυτό μου το εγχείρημα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Καλλίθρακα - Κόντο Νικόλαο, καθηγητή της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και αντιπρύτανη, για την σημαντική βοήθειά του πάνω στο πειραματικό κομμάτι της εργασίας εκτελώντας τις αναλύσεις φθορισμού ακτινών x, και τον κύριο Ευάγγελο Πετράκη υπεύθυνο Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, ο οποίος με βοήθησε στην διαδικασία άλεσης τους δείγματος του καταλύτη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό της Metal Logic, οι οποίοι με προμήθευσαν αφιλοκερδώς με δείγματα καταλυτών και με τις αντίστοιχες αναλύσεις τους, ενώ επίσης τον κύριο Γιακουμή Ιάκωβο της εταιρείας Μονόλιθος, ο οποίος διευκόλυνε το έργο μου αποστέλλοντάς μου δωρεάν τις επιστημονικές δημοσιεύσεις του πάνω στο αντικείμενο της διαχείρισης των εξαντλημένων καταλυτών.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	3
Περίληψη.....	1
1. Εισαγωγή.....	2
2. Τα μέταλλα ομάδας πλατίνας - platinum group metals	8
2.1 Ευγενή μέταλλα.....	8
2.2 Platinum group metals - σημασία ανάκτησης	8
2.2.1 Εφαρμογές.....	8
2.2.2 Χαρακτηριστικά - Ιδιότητες	10
2.2.3 Σπανιότητα των PGM στην Γη.....	11
2.2.4 Σε τι μορφή τα συναντάμε στο υπέδαφος.....	12
2.2.5 Οικονομικό και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον ανάκτησης PGM από καταλύτες αυτοκινήτων	12
3. Μεταλλεύματα μετάλλων ομάδας πλατίνας.....	15
3.1 Ταξινόμηση μεταλλευμάτων PGM	15
3.2 Μεταλλεύματα Νοτίου Αφρικής	17
3.3 Μεταλλεύματα στη Ζιμπάμπουε	19
3.4 Μεταλλεύματα Ρωσίας.....	19
3.5 Καναδικά μεταλλεύματα	20
3.6 Μεταλλεύματα Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής.....	21
4. Πρωτογενής και δευτερογενής παραγωγή μετάλλων ομάδας πλατίνας.....	23
4.1 Σύντομη περιγραφή διαδικασίας εξόρυξης - παραγωγής PGM	23
4.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της πρωτογενούς εξόρυξης PGM	24
4.2.1 Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για την παροχή ενέργειας.....	25
4.2.2 Απόβλητα και ρύποι ορυχείων	25
4.3 Στρατηγικές για τη μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης	28
4.4 Ανακύκλωση καταλυτών και ανάκτηση PGM από άλλα απόβλητα.....	29
4.4.1 Συγκέντρωση PGM στην οδική σκόνη από τα καυσάερα των καταλυτών	31
4.4.2 Άλλες πηγές ανάκτησης PGM.....	33
5. Παγκόσμιοι πόροι, προσφορά, ζήτηση και χρηματιστηριακές τιμές των μετάλλων ομάδας πλατίνας.....	35
5.1 Παγκόσμιοι πόροι PGM	35
5.1.2 Μη ανακαλυφθέντες πόροι.....	35
5.2 Παγκόσμια προσφορά PGM - προμήθεια PGM.....	36
5.3 Μελλοντική ζήτηση και οι πιθανοί κίνδυνοι για την προσφορά.....	38
5.4 Παγκόσμια ζήτηση πλατίνας.....	40

5.5 Παγκόσμια ζήτηση παλλαδίου	42
5.6 Παγκόσμια ζήτηση ροδίου	44
5.7 Τιμές των PGM	45
5.7.1 Γραφήματα τιμών από τον Σεπτέμβριο του 1992 έως τον Απρίλιο του 2021	46
5.7.2 Γραφήματα πενταετίας 2016-2021	47
5.7.3 Γραφήματα του έτους 2020-2021	48
6. Ο καταλύτης στην αυτοκίνηση.....	49
6.1 Δομή του καταλύτη αυτοκινήτου	49
6.2 Καταλυτική σημασία των PGM- σκοπός του καταλύτη - μηχανισμός λειτουργίας	51
6.3 Σύσταση καταλύτη - περιεκτικότητα σε PGM	53
6.4 Διάρκεια ζωής καταλύτη	57
6.5 Διαχείριση καταλυτών.....	57
6.6 Πείραμα της εταιρείας Μονόλιθος - Ανάλυση της σύστασης καταλυτών [1]	66
7. Ανάκτηση μετάλλων ομάδας πλατίνας από εξαντλημένους καταλύτες αυτοκινήτων	70
7.1 Τρόποι ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων	70
7.1.1 Πρωταρχική επεξεργασία	70
7.1.2 Ανάκτηση μετάλλων ομάδας πλατίνας.....	76
7.2 Υδρομεταλλουργία	77
7.2.1 Προεπεξεργασία	78
7.2.2 Εκχύλιση - Έκπλυση	78
7.2.3 Φιλτράρισμα, διαχωρισμός στερεάς-υγρής φάσης.....	80
7.2.4 Ανάκτηση πλατίνας	81
7.2.5 Ανάκτηση παλλαδίου	81
7.2.6 Ανάκτηση ροδίου	81
7.2.7 Ανάκτηση χρυσού (για άλλες εφαρμογές)	82
7.2.8 Εξουδετέρωση	83
7.3 Πειραματικές διαδικασίες με την μέθοδο της υδρομεταλλουργίας.....	83
7.3.1 Πείραμα 1 - (HCl, H ₂ O ₂).....	84
7.3.2 Πείραμα 2 - (HCl, H ₂ SO ₄ , NH ₄ F, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	88
7.3.3 Πείραμα 3 - (aqua regia).....	92
7.3.4 Πείραμα 4 (εκχύλιση - παρατήρηση διαλυτότητας).....	94
7.4 Πυρομεταλλουργία.....	100
7.4.1 Smelting - Λιώσιμο, τήξη.....	100
7.4.2 Chlorination - Volatilization (εξαέρωση, εξάτμιση)	111
7.4.3 Sintering Process - Σύντηξη	112
7.4.4 Ανακεφαλαίωση μεθόδων πυρομεταλλουργίας	113

8. Πειραματική διερεύνηση.....	114
8.1 Περίληψη.....	114
8.2 Πρώτο σκέλος.....	114
8.2.1 Εξοπλισμός.....	116
8.2.2 Δείγματα καταλυτών, σχολιασμός της σύστασης τους	118
8.2.3 Υπολογισμός αξίας των δύο καταλυτών και σχολιασμός	120
8.2.4 Μέση τιμή λίστας καταλυτών και σύγκριση με βιβλιογραφικά στοιχεία.....	123
8.3 Δεύτερο σκέλος	125
8.3.1 Κοπή του εξωτερικού κελύφους.....	125
8.3.2 Κονιορτοποίηση του μονόλιθου	127
8.3.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών Χ.....	129
8.3.4 Ανάλυση της σκόνης με φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών Χ	137
8.3.4 Κονιορτοποίηση - Άλεσμα της σκόνης σε λεπτόκοκκη μορφή.....	143
8.3.5 Ανάλυση XRF της λεπτόκοκκης σκόνης.....	146
8.3.6 Ανάλυση XRF σε πρότυπα δείγματα σκόνης καταλύτη, γνωστής περιεκτικότητας	148
8.3.7 Ανάλυση του δείγματος με χρήση Αμερικού-241	153
8.3.8 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων και έρευνα αγοράς	155
9. Συμπεράσματα και μελλοντικές επεκτάσεις.....	158
Πίνακας Συντομεύσεων.....	160
Βιβλιογραφικές πηγές.....	162

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναλύεται η σημασία των Platinum Group Metals (PGM) για τον χώρο των επιστημών, της βιομηχανίας και της οικονομίας, καθώς επίσης και ο ρόλος τους στην προστασία του περιβάλλοντος. Επισημαίνεται η ανάγκη βιώσιμης διαχείρισης των μετάλλων αυτών και η περιβαλλοντική σημασία της μείωσης της πρωτογενούς παραγωγής τους. Αναλύεται εκτενέστερα η δομή και ο τρόπος λειτουργίας των καταλυτών αυτοκινήτων καθώς επίσης και οι τρόποι διαχείρισής τους. Δίνονται οικονομικά στοιχεία των PGM στο πέρασμα των χρόνων, περιγράφεται η διαδικασία ανάκτησης τους από χρησιμοποιημένους καταλύτες αυτοκινήτων, πραγματοποιείται πείραμα με αναλύσεις σύστασης καταλυτών, εκτιμάται η πραγματική τους αξία και επίσης γίνεται σύντομη έρευνα αγοράς στον χώρο της ανακύκλωσης εξαντλημένων καταλυτών.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στα μέταλλα ομάδας πλατίνας και στη σύσταση των καταλυτών αυτοκινήτων. Στη συνέχεια, στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται εκτενέστερη αναφορά στα PGM ενώ στο τρίτο αναλύονται τα μεταλλεύματα τους. Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται η πρωτογενής και δευτερογενής παραγωγή τους και στο πέμπτο κεφάλαιο παρατίθενται ορισμένα στοιχεία σχετικά με την ζήτηση, την προσφορά και τις τιμές των μετάλλων αυτών στο πέρασμα των χρόνων. Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται μία αναλυτική γνωριμία με τον καταλύτη, και παρουσιάζεται τόσο ο ρόλος του και η δομή του όσο και οι τρόποι διαχείρισής τους. Θέμα του έβδομου κεφαλαίου είναι η περιγραφή των τεχνικών ανάκτησης των PGM από εξαντλημένους καταλύτες. Στο όγδοο κεφάλαιο παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος και η έρευνα αγοράς. Τέλος, στο ένατο κεφάλαιο συνοψίζονται τα συμπεράσματα.

Το πειραματικό τμήμα της εργασίας έχει σκοπό την συλλογή ενός καταλύτη αυτοκινήτου, την προεπεξεργασία του και την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της σύστασής του. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με βιβλιογραφικά δεδομένα. Έπειτα εκτιμάται η πραγματική καθαρή αξία ενός χρησιμοποιημένου καταλύτη, συγκρίνεται με την συνήθη εμπορική του τιμή και τέλος πραγματοποιείται μια σύντομη έρευνα αγοράς.

1. Εισαγωγή

Την τελευταία δεκαετία όλο και περισσότερες βιομηχανίες φαίνεται να δραστηριοποιούνται στην συλλογή, μεταφορά και διαχείριση των καταλυτών αυτοκινήτων, καθώς η διεθνής νομοθεσία προστασίας του περιβάλλοντος γίνεται όλο και πιο αυστηρή, και η αξία των μετάλλων ομάδας πλατίνας όλο και πιο μεγάλη. Αν αναλογιστεί κανείς ότι στο παρελθόν τεράστιες ποσότητες χρησιμοποιημένων καταλυτών απορρίπτονταν δίχως καμία πρακτική ανακύκλωσης, θα συνειδητοποιήσει το οικονομικό όφελος που πήγαινε χαμένο καθώς επίσης και την περιβαλλοντική επιβάρυνση που προέκυπτε έμμεσα, αυξάνοντας την ανάγκη για μεγαλύτερη πρωτογενή παραγωγή μεταλλευμάτων η οποία προκαλεί ογκώδη εκπομπή ρύπων. Όσον αφορά τα μέταλλα που περιέχονται στους καταλύτες, πρόκειται για σπάνια μέταλλα με εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες, των οποίων τα αποθέματα δεν είναι άφθονα και εύκολα προσβάσιμα, ενώ ταυτόχρονα η ζήτησή τους εκτιμάται να αυξηθεί εκθετικά τα επόμενα χρόνια. Ο συνδυασμός αυτός καθιστά την χρηματιστηριακή τους αξία εξαιρετικά υψηλή, και την σημασία δευτερογενούς ανάκτησής τους κομβική. Τα μέταλλα αυτά βρίσκονται συνήθως σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο εξορυγμένο μέταλλευμα, και η διαδικασία εξόρυξης και διύλισής (refining) τους είναι εξαιρετικά δαπανηρή.

Γενικότερα, η ιδέα της ανακύκλωσης είναι άρρηκτα συνυφασμένη με τις έννοιες της κυκλικής οικονομίας, της αειφορίας και της βιωσιμότητας. Λόγω της παγκόσμιας αύξησης του πληθυσμού και των αυξανόμενων αναγκών του, η διαθεσιμότητα των πεπερασμένων πόρων κρίνεται αβέβαιη. Κατά συνέπεια, υπάρχει επιτακτική ανάγκη για μεθόδους αναπλήρωσης αποθεμάτων με ανακύκλωση. Η κατανάλωση των πρωτογενών αποθεμάτων δεν θα είναι πλέον βιώσιμη υποδεχόμενοι την νέα εποχή της ηλεκτροκίνησης, των κυψελών καυσίμου και γενικότερα της κυριαρχίας των ηλεκτρονικών εφαρμογών, όσον αφορά τουλάχιστον τα σπάνια αυτά μέταλλα. Τα μέταλλα της ομάδας πλατίνας - Platinum Group Metals (PGM) χαρακτηρίζονται από μια απρόβλεπτη αλυσίδα εφοδιασμού και ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών για τις οποίες συχνά δεν υπάρχουν υποκατάστατα. Τα ορυχεία εξόρυξης βρίσκονται σε λιγοστά σημεία στον κόσμο, διασκορπισμένα, πολλών εκ των οποίων η λειτουργία κρίνεται επισφαλής δεδομένων των κοινωνικοπολιτικών συνθηκών. Αξίζει να σημειωθεί ότι κορυφαία παραγωγός

πλατίνας είναι η νότια Αφρική, της οποίας τα ορυχεία αντιμετωπίζουν αναστολές λειτουργίας λόγω διακοπών ρεύματος, νερού και απεργιών. Η πρωτογενής παραγωγή επίσης, είναι μία περιβαλλοντικά επιβλαβής δραστηριότητα, παράγοντας απόβλητα, ρύπους και καταναλώνοντας υπερβολικές ποσότητες ενέργειας. Ως εκ τούτου, η ανακύκλωση και η δευτερογενής παραγωγή είναι μείζουσας σημασίας για μια βιώσιμη και περιβαλλοντικά φιλική ανάπτυξη.

Οι καταλυτικοί μετατροπείς είναι συσκευές που ελέγχουν τις εκπομπές καυσαερίων ενός κινητήρα εσωτερικής καύσης, μετατρέποντας τα επιβλαβή καυσαέρια σε λιγότερο επιβλαβή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Από το 1994, όταν τέθηκε σε εφαρμογή η Ευρωπαϊκή Οδηγία 94/12 /ΕΟΚ (για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα), όλοι οι κινητήρες που παράγονται ή εισάγονται στην ΕΕ υποχρεούνται να διαθέτουν καταλυτικούς μετατροπείς που μειώνουν τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου κάτω από τα επίπεδα που προβλέπει ο νόμος. Αυτοί οι μετατροπείς είναι εγκατεστημένοι σε όλα τα βενζινοκίνητα οχήματα από το 1993 και πετρελαιοκίνητα οχήματα από το 1997, με σκοπό την καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Στην Ελλάδα καμία εταιρεία δεν αναλαμβάνει διεξοδική ανακύκλωση καταλυτών και ανάκτηση μετάλλων ομάδας πλατίνας. Περιορίζονται στην συλλογή των χρησιμοποιημένων καταλυτών και στην μεταφορά τους σε εταιρείες του εξωτερικού για την επεξεργασία τους. Λιγосτές ελληνικές εταιρείες πριν την αποστολή των καταλυτών, πραγματοποιούν μία προεπεξεργασία .

Ένας γρήγορος υπολογισμός της οικονομικής αξίας ενός χρησιμοποιημένου καταλύτη

Ενδεικτικά, επισημαίνεται πως η τιμή της πλατίνας κυμαίνεται στα 29,66 €/gr, του παλλαδίου στα 61,21 €/gr, του ροδίου στα 728,10 €/gr ενώ του χρυσού στα 52€/gr (5/3/2021). Ένας μέσος κοινός καταλυτικός μετατροπέας μικρού αυτοκινήτου στο τέλος της ζωής του, διαθέτει κεραμικό μονόλιθο βάρους περίπου 700-800g (737g), με ποσότητα PGM περίπου 0,259% (I. Yakoumis , A. M. Moschovi , I. Giannopoulou , D. Panias [1]) ή γενικότερα 0,25 - 0,3 %. Οι αναλογίες μεταξύ των PGM είναι 10% ρόδιο, 60% παλλαδίο και 30% πλατίνα. Οι καταλύτες με μεταλλικό μονόλιθο έχουν σημαντικά χαμηλότερο βάρος μονόλιθου, με το βάρος τους να κυμαίνεται γύρω στα 214gr [1]. Αν και παρουσιάζουν μεγαλύτερες φορτίσεις σε PGM 0,79% [1] (0,7-0,8%), λόγω του μικρού τους βάρους η συνολική ποσότητα

των μετάλλων είναι μικρότερη. Οι αναλογίες των PGM είναι 10% ρόδιο, 70% παλλάδιο και 20% πλατίνα. Υπάρχουν επίσης και οι aftermarket καταλύτες οι οποίοι είναι μηδαμινής αξίας. Οι σημερινές μέθοδοι έχουν πολύ υψηλά ποσοστά ανάκτησης αγγίζοντας ακόμα και το 95-99% για το παλλάδιο και τον λευκόχρυσο και το 85-95% για το ρόδιο. Κάνοντας λοιπόν μία εκτίμηση ότι επιτυγχάνεται ποσοστό ανάκτησης 97,5% για παλλάδιο και λευκόχρυσο και 88% για ρόδιο προκύπτει ότι:

ΚΕΡΑΜΙΚΟΙ

ΒΑΡΟΣ ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ	737g
-----------------	------

	ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ	ΧΡΗΜΑΤΙΣΤΗΡΙΑΚΗ ΤΙΜΗ
ΠΑΛΛΑΔΙΟ	97,50%	61,21 €
ΠΛΑΤΙΝΑ	97,50%	29,66 €
ΡΟΔΙΟ	88,00%	728,10 €

ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ				ΑΝΑΚΤΗΣΗ	ΑΞΙΑ
	%	gr		gr	
PGM	0,259%	1,90883			
ΠΑΛΛΑΔΙΟ	0,158%	1,16446	60%	1,13535	69,49 €
ΠΛΑΤΙΝΑ	0,072%	0,53064	30%	0,51737	15,35 €
ΡΟΔΙΟ	0,029%	0,21373	10%	0,18808	136,94 €
					221,78 €

πίνακας 1

ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ

ΒΑΡΟΣ ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ	214g
-----------------	------

	ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ	ΧΡΗΜΑΤΙΣΤΗΡΙΑΚΗ ΤΙΜΗ
ΠΑΛΛΑΔΙΟ	97,50%	61,21 €
ΠΛΑΤΙΝΑ	97,50%	29,66 €
ΡΟΔΙΟ	88,00%	728,10 €

ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ				ΑΝΑΚΤΗΣΗ	ΑΞΙΑ
	%	gr		gr	
PGM	0,787%	1,68461			
ΠΑΛΛΑΔΙΟ	0,575%	1,23050	70%	1,19974	73,44 €
ΠΛΑΤΙΝΑ	0,148%	0,31672	20%	0,30880	9,16 €
ΡΟΔΙΟ	0,064%	0,13739	10%	0,12090	88,03 €
					170,62 €

πίνακας 2

Οι παραπάνω τιμές (βάρος μονόλιθου, ποσοστά PGM) αντλήθηκαν από δημοσίευση των I. Yakoumis , A. M. Moschovi , I. Giannopoulou , D. Panias της εταιρείας Monolithos Catalysts and Recycling Ltd., με τίτλο "Real life experimental determination of platinum group metals content in automotive catalytic converters". Στην δημοσίευση αυτή συλλέγονται δείγματα από περίπου 45000 χρησιμοποιημένους καταλύτες της ελληνικής αγοράς εκ των οποίων οι 40000 περίπου είναι κεραμικοί και οι υπόλοιποι μεταλλικοί. Οι μονόλιθοι κονιορτοποιήθηκαν και αναλύθηκαν με χρήση ακτινών x (XRF - X Ray Fluorescence). Από αυτές τις αναλύσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές για τον παραπάνω υπολογισμό.

Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί ότι στα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα συναντώνται μεγαλύτερες φορτίσεις πλατίνας. Τα ποσοστά των PGM στους καταλύτες αυτοκινήτων επηρεάζονται τόσο από τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς που αυστηροποιούνται, τις οικονομικές συγκυρίες (τιμές μετάλλων), τη διαθεσιμότητα των πόρων (PGM), όσο και από την εξέλιξη της τεχνολογίας.

Ενδεικτικά, αυτοκίνητα πολύ παλιότερης χρονολογίας εμφανίζουν φορτίσεις σε PGM εξαιρετικά υψηλές, σε σύγκριση με νεότερα αυτοκίνητα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην χαμηλή χρηματιστηριακή αξία που είχαν τότε τα μέταλλα αυτά, και συνεπώς στο χαμηλό κόστος κατασκευής των καταλυτών. Επίσης, τα αποθέματα των PGM τότε βρίσκονταν σε μεγαλύτερη αφθονία, και η παγκόσμια κοινότητα δεν επεδείκνυε έντονη περιβαλλοντική ευαισθησία.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές, ανακτάμε πολύτιμα μέταλλα αξίας 221,78 € από έναν μέσο τριοδικό κεραμικό καταλύτη, χωρίς όμως να αφαιρούμε τα κόστη επεξεργασίας που δαπανήθηκαν. Να επισημανθεί ότι ένας χρησιμοποιημένος καταλύτης χάνει κάποια ποσότητα από τα PGM κατά τη διάρκεια της ζωής του, ωστόσο η ποσότητα αυτή είναι πολύ μικρή και δεν λογίζεται υπόψη. Εάν ωστόσο, ο μονόλιθος έχει υποστεί θραύση τότε οι απώλειες μπορεί να είναι αρκετά σημαντικές.

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΑ ΕΝΟΣ ΓΡΑΜΜΑΡΙΟΥ PGM ΕΝΟΣ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΥ				
Ρόδιο	10,00%	1g	728,10 €/g	72,81 €
Παλλάδιο	60,00%	1g	61,21 €/g	36,73 €
Λευκόχρυσος	30,00%	1g	29,66 €/g	8,90 €
ΣΥΝΟΛΟ				118,44€

Πίνακας 3

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΑ ΕΝΟΣ ΓΡΑΜΜΑΡΙΟΥ PGM ΕΝΟΣ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΜΕΤΑΛΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΥ				
Ρόδιο	10,00%	1g	728,10 €/g	72,81 €
Παλλάδιο	70,00%	1g	61,21 €/g	42,85 €
Λευκόχρυσος	20,00%	1g	29,66 €/g	5,93€
ΣΥΝΟΛΟ				121,59€

Πίνακας 4

ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΒΑΣΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	ΕΥΓΕΝΗ ΜΕΤΑΛΛΑ	PGM
Αλουμίνιο	Ρουθίνιο	Ρουθίνιο
Νικέλιο	Ρόδιο	Ρόδιο
Χαλκός	Παλλάδιο	Παλλάδιο
Κασσίτερος	Ιρίδιο	Ιρίδιο
Ψευδάργυρος	Όσμιο	Όσμιο
Μόλυβδος	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος
	Ασήμι	
	Χρυσός	

Πίνακας 5

2. Τα μέταλλα ομάδας πλατίνας - platinum group metals

2.1 Ευγενή μέταλλα

Ευγενή μέταλλα είναι τα μέταλλα τα οποία είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και την οξείδωση στον υγρό αέρα, σε αντίθεση με τα περισσότερα βασικά μέταλλα. Χαρακτηρίζονται ως πολύτιμα, λόγω της σπανιότητάς τους στο φλοιό της Γης και λόγω των περιζήτητων φυσικών τους χαρακτηριστικών. Ως ευγενή μέταλλα θεωρούνται (κατ' αύξουσα σειρά ατομικού αριθμού) τα εξής: ρουθίνιο, ρόδιο, παλλάδιο, ασήμι, όσμιο, ιρίδιο, λευκόχρυσος και χρυσός.

2.2 Platinum group metals - σημασία ανάκτησης

Στα platinum group metals ανήκει ο λευκόχρυσος Pt (πλατίνα), το ιρίδιο Ir, το παλλάδιο Pd, το ρόδιο Rh, το ρουθίνιο Ru και το όσμιο Os. Τα PGM ανήκουν στα ευγενή μέταλλα, όμως λόγω των πολλών φυσικοχημικών ομοιοτήτων τους κατατάσσονται σε αυτήν την υποκατηγορία. Τα platinum group metals θεωρούνται εξαιρετικά σπάνια μέταλλα σε σύγκριση με τα άλλα πολύτιμα μέταλλα (όπως ο χρυσός και το ασήμι), τόσο λόγω των μειωμένων φυσικών αποθεμάτων τους στην γη όσο και λόγω των πολύπλοκων διεργασιών που απαιτούνται για την εξόρυξη και τον εξευγενισμό τους (Angela Janet Murray [3]).

2.2.1 Εφαρμογές

Χρησιμοποιούνται στους εξής κλάδους:

- 1) βιομηχανία
- 2) οδοντικές εφαρμογές
- 3) ηλεκτρονικές, ηλεκτρικές συσκευές
- 4) κοσμήματα
- 5) βιοιατρικές συσκευές
- 6) καταλύτες
- 7) θερμοηλεκτρικά ζεύγη
- 8) κυψέλες καυσίμου

Εφαρμογές των PGM - υποστρώματα - περιεκτικότητες

Table I. Characteristics of different types of spent catalysts in various applications

Application fields	Catalysts	Catalyst carrier	PGMs	Content/wt. %	References
Automotive industry	Catalysts	Cordierite monolith ceramic	Pt/Rh; Pt-Pd-Rh; Pt	0.1-0.5	1, 18
		Metallic monolith	Pt; Rh		5
	Diesel particulate filter	SiC, TiO ₂ , SiO ₂	Pt/Pd		1, 19
Bulk and specialties	Nitric acid	Gauzes	Pt; Pt, Rh	100	20, 21
	Fuel cell	C	Pt; Pt, Ru		22
	H ₂ O ₂	Al ₂ O ₃ , C	Pd; Pt	5	23, 24
	HCN	Al ₂ O ₃ , gauzes	Pt; Pt/Rh	0.1, 100	25, 26
	Purified terephthalic acid	Carbon granules	Pd; Pt; Ru	0.5	27-29
	Vinyl acetate	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Pd/Au	1-2	1, 30
	Synthetic ammonia	Activated carbon	Pt		31
	Ethylene oxide	Al ₂ O ₃	Ag	10-15	32
Electronics industry	PCB	Circuit board	Pd; Au	0-1.8 × 10 ⁻²	33, 34
	Hard disk manufacture	Metallic monolith	Ru	12	35
	Sensor	Metallic monolith	Pt, Pd		36, 37
Fine Chemicals	Hydrogenation	Activated carbon, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Pd; Pd/Pt, Ru; Rh; Ir	0.5-10	1, 38
	Oxidation	Activated carbon	Pd; Pd/Pt, Ru; Rh; Ir		39, 40
	Debenzylating	Activated carbon	Pd; Pd/Pt, Ru; Rh; Ir		39
Glass industry	Glass fiber	Pt-Rh alloy	Pt-Rh	100	41, 42
Homogeneous products	Oxo alcohols	Al ₂ O ₃ , C, hydroxyapatite	Pt; Pd	0.01-5	43, 44
	Acetic acid	SiO ₂	Rh; Ir/Ru		1
Oil refining industry	Reforming	Al ₂ O ₃	Pt; Ru; Rh/Ir	0.02-1.2	45-47
	Isomerization	Al ₂ O ₃ , zeolites	Pt; Pt, Pd; Pd		48-50
	Hydrocracking	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , zeolites	Pd; Pt		51, 52
	Alkylation	Zeolite	Pt		53
	Liquefaction	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂	Co + (Pt; Pd; Ru; Re)		1, 39

Πίνακας 2.1 School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, People's Republic of China [8]

Τα PGM έχουν πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται σε καταλυτικούς μετατροπείς για τη μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογονανθράκων και οξειδίου του αζώτου στα καυσαέρια αυτοκινήτων. Η χημική βιομηχανία απαιτεί κράματα λευκόχρυσου ή πλατίνας-ροδίου για την παραγωγή νιτρικού οξειδίου, η οποία είναι η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την κατασκευή εκρηκτικών, λιπασμάτων και νιτρικού οξέος. Στη βιομηχανία πετροχημικών, απαιτούνται καταλύτες με βάση την πλατίνα, για τον εξευγενισμό του αργού πετρελαίου και για την παραγωγή αρωματικών ενώσεων και βενζίνης υψηλής οκτάνης. Τα κράματα PGM είναι εξαιρετικά ανθεκτικά, καθιστώντας τα το πιο γνωστό επίχρισμα για βιομηχανικά χωνευτήρια που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή χημικών και συνθετικών υλικών. Χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία υάλου στην παραγωγή υαλοβάμβακα και επιφανειών επίπεδης οθόνης και υγρών κρυστάλλων. Στη βιομηχανία ηλεκτρονικών, χρησιμοποιούνται σε σκληρούς δίσκους υπολογιστών, υβριδοποιημένα ολοκληρωμένα κυκλώματα, και πολυστρωματικούς κεραμικούς πυκνωτές.

Εκτός από τις βιομηχανικές εφαρμογές τους, τα PGM χρησιμοποιούνται και σε άλλους τομείς όπως η υγεία, τα κοσμήματα και η χρηματοδότηση. Ο λευκόχρυσος, για παράδειγμα, χρησιμοποιείται σε ιατρικά εμφυτεύματα, όπως βηματοδότες, ενώ γενικότερα τα PGM χρησιμοποιούνται σε φάρμακα κατά του καρκίνου. Τα κράματα

από λευκόχρυσο αποτελούν την ιδανική επιλογή για κοσμήματα λόγω του λευκού χρώματος και της αντοχής τους. Ο λευκόχρυσος, το παλλάδιο και το ρόδιο με τη μορφή νομισμάτων και ράβδων χρησιμοποιούνται επίσης ως επενδυτικά αγαθά σε μεγάλα χρηματιστήρια.

2.2.2 Χαρακτηριστικά - Ιδιότητες

Και τα έξι PGM είναι αργυρόλευκα, λαμπερά μέταλλα και είναι αρκετά όλκιμα και εύπλαστα. Μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες σε σύγκριση με το ειδικό βάρος του χρυσού. Το ρουθίνιο, το ρόδιο και το παλλάδιο είναι ελαφρύτερα από το χρυσό (ειδικά βάρη περίπου 12 έως 12,4), ενώ το όσμιο, το ιρίδιο και η πλατίνα είναι βαρύτερα από το χρυσό (ειδικά βάρη 21 έως 22,5). Διαθέτουν φυσικοχημικές ιδιότητες που τα καθιστούν πλέον κατάλληλα υλικά για τις προαναφερθείσες εφαρμογές. Παρακάτω παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PGM:

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

Οι ιδιότητες της πλατίνας, κυρίως όσον αφορά την καταλυτική της δράση, θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι την καθιστούν αναντικατάστατη σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές. Ακόμα και εάν διερευνήσουμε παρόμοια μέταλλα που θα μπορούσαν να την αντικαταστήσουν, θα καταλήγαμε σε άλλα PGM τα οποία βεβαίως βρίσκονται είτε στα ίδια επίπεδα αποθεμάτων με την πλατίνα είτε σε χαμηλότερα. Γίνεται κατανοητό λοιπόν, πως η χρήση των μετάλλων αυτών θα πρέπει να γίνεται εξαιρετικά λελογισμένα. Η επικείμενη νομοθεσία για την εκπομπή ρύπων από τα αυτοκίνητα απορρίπτει το ενδεχόμενο μείωσης των φορτώσεων PGM στους καταλύτες αυτοκινήτων, καθώς η υφιστάμενη ποσότητα είναι απαραίτητη για το επαρκές φιλτράρισμα των ρύπων.

ΠΙΝΑΚΑΣ PGM

PGM	Ατομικός αριθμός Z	Ατομικό Βάρος
Ru	44	101,072
Rh	45	102,9055
Pd	46	106,42
Os	76	190,233
Ir	77	192,217
Pt	78	195,078

Πίνακας 2.2

2.2.3 Σπανιότητα των PGM στην Γη

Τα PGM είναι από τα πιο σπάνια μέταλλα στον πλανήτη μας. Ο ανώτερος φλοιός της Γης περιέχει συγκέντρωση μόλις 0,0005 μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) πλατίνας. Σήμερα, ο μέσος όρος συγκέντρωσης των PGM στα κυρίαρχα μεταλλεύματα τους, κυμαίνεται από 5 έως 15 ppm, αν και η συγκέντρωσή τους σε δείγματα μεταλλεύματος που επιλέγονται με το χέρι (οπτική εκλογή) μπορεί να κυμαίνεται από δεκάδες έως εκατοντάδες μέρη ανά εκατομμύριο.

Πειραματικές μελέτες δείχνουν ότι σε θερμοκρασία δωματίου (25 ° C), η μέγιστη διαλυτότητα του λευκόχρυσου στο νερό, υπό οξυγονωμένες συνθήκες, κυμαίνεται μεταξύ 0,02 και 195 ppb, ανάλογα με το pH του νερού. Η διαλυτότητα του παλλαδίου υπό τις ίδιες συνθήκες κυμαίνεται μεταξύ 1 και 3.400 ppb, ανάλογα πάλι με το pH του νερού. Λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητάς του, το παλλάδιο είναι πιο κινητό στο περιβάλλον από ότι ο λευκόχρυσος. Γενικότερα στην φύση, οι συγκεντρώσεις τους στο νερό είναι κοντά στο 0,01 ppt. Το ρόδιο (0,082 ppt) έχει την υψηλότερη μέση συγκέντρωση στο θαλασσινό νερό, ακολουθούμενο από το παλλάδιο (0,062 ppt), τον λευκόχρυσο (0,026 ppt) και το όσμιο (0,005 ppt). Το ρουθίνιο και το ιρίδιο υπάρχουν σε συγκεντρώσεις πολύ πιο χαμηλές (Angela Janet Murray [3]).

Material	Platinum	Palladium	Ruthenium	Iridium	Osmium	Rhodium	Reference(s)
(part per billion)							
Upper continental crust	0.599	0.526	0.03	0.022	0.05	0.018	Taylor and McLennan (1995); Park and others (2012)
Loess (China)	0.751	0.546	0.03	0.023	n.d.	0.018	Park and others (2012)
River sediment (Mölnadal River, Sweden, and Stour River, England)	<0.29 to 53.9	0.08 to 38.7	<0.15 to 3.73	<0.03 to 2.69	n.d.	<0.11 to 9.4	Ravindra and others (2004); Moldovan and others (2001); de Vos and others (2002)
Marine pelagic sediment	0.4 to 21.9	1.2 to 9.4	< 0.2 to 2.2	<0.2 to 1.2	<0.05 to 0.81	n.d.	Goldberg and Koide (1990)

Πίνακας 2.3 Συγκεντρώσεις PGM σε δείγματα ανώτερου φλοιού, loess (κίτρινη ασβεστώδης λάσπη), ιζήματος ποταμού και θαλάσσιου πελαγικού ιζήματος (U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey)[4]

2.2.4 Σε τι μορφή τα συναντάμε στο υπέδαφος

Περισσότερα από 100 διαφορετικά ορυκτά έχουν ένα από τα PGM ως βασικό συστατικό. Τα ορυκτά PGM εμφανίζονται είτε ως φυσικά μέταλλα είτε ως ενώσεις με άλλα μέταλλα μετάπτωσης (χαλκός, σίδηρος, υδράργυρος, νικέλιο και άργυρος), με μεταμεταβατικά μέταλλα (βισμούθιο, μόλυβδος και κασσίτερος), μεταλλοειδή (αντιμόνιο, αρσενικό και τελλούριο) και αμέταλλα (σελήνιο και θείο).

2.2.5 Οικονομικό και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον ανάκτησης PGM από καταλύτες αυτοκινήτων

Τα PGM είναι γνωστά για την πολύ υψηλή τους τιμή, γεγονός που ερμηνεύεται ρίχνοντας μια ματιά στα μοναδικά τους φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Αν συνυπολογιστεί και η σπανιότητα τους στη γη τότε η υψηλή τους αξία βγάζει νόημα. Υπολογίζεται πως τα συνολικά τους αποθέματα στον πλανήτη κυμαίνονται στους 66.000-100.000 τόνους. Ποσότητα μικρή για παγκόσμια κλίμακα, καθώς επίσης και δύσκολα εξορύξιμη. Είναι γεγονός πως τα PGM είναι περιζήτητα στην εφαρμογή των κυψελών καυσίμου, μία εφαρμογή που ίσως κάποια στιγμή να αποτελέσει το μέλλον της αυτοκινητοβιομηχανίας αντικαθιστώντας τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Τα εναπομείναντα αποθέματα PGM φαίνεται να επαρκούν για τα επόμενα 30 χρόνια με τον τρέχοντα ρυθμό παραγωγής, ωστόσο εκτιμάται ότι εάν όλα τα 500 εκατομμύρια οχήματα που χρησιμοποιούνται σήμερα εξοπλιστούν πλήρως με κυψέλες καυσίμου, τα αποθέματα θα εξαντληθούν εντός 5 ετών. Έτσι, εάν η παγκόσμια κοινότητα επιθυμεί να απομακρυνθεί από την καύση ορυκτών για παραγωγή ενέργειας και κίνησης, δεδομένου ότι τα αποθέματα βενζίνης και

πετρελαίου εξαντλούνται με ραγδαίους ρυθμούς, και να υιοθετήσει μία φιλικότερη προς το περιβάλλον λύση, θα πρέπει να δώσει ιδιαίτερη σημασία στην ανακύκλωση των PGM προκειμένου να διατηρηθούν τα αποθέματα αυτών των μετάλλων. Πάνω από το 60% των PGM χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των καταλυτών, με τα μέταλλα αυτά να καταλαμβάνουν μόλις το 1% της σύστασης του καταλύτη (εργοστασιακοί καταλύτες). Αυτή η μικροποσότητα PGM είναι αρκετή για να εκτοξεύσει την τιμή των καταλυτών και για να τους εξασφαλίσει επιτυχή δράση. Για να γίνει αντιληπτή η δυσκολία παραγωγής αυτών των μετάλλων, αρκεί απλά να αναλογιστούμε ότι ανά τόνο εξόρυξης ορυκτών, παράγονται μόλις 2-10 gr PGM. Συνεπάγεται λοιπόν, ότι η εξόρυξη των PGM είναι μία διαδικασία ενεργειακά δαπανηρή. Χαρακτηριστικά, το 65-75% του συνολικού κόστους παραγωγής καθαρών PGM σημειώνεται στο στάδιο της εξόρυξης λόγω της μεγάλης ζήτησης σε ενέργεια. Επίσης, η κύρια παραγωγή PGM και ειδικότερα της πλατίνας, πραγματοποιείται στην Νότιο Αφρική, όπου η πολιτική και οικονομική σταθερότητα κρίνεται επισφαλής. Οικονομικές και κοινωνικοπολιτικές αναταραχές το 2019 προκάλεσαν κλείσιμο κάποιων εξορυκτικών εγκαταστάσεων καθώς και διακοπές στην λειτουργία τους. Διακοπές στην παροχή ηλεκτρικού ρεύματος και νερού προκάλεσαν σημαντική ζημιά στην παραγωγή PGM, με αποτέλεσμα μικρότερη προμήθεια από την αναμενόμενη και έλλειμμα στην ικανοποίηση της ζήτησης. Παρόμοιες συγκυρίες μπορούν και μελλοντικά να επηρεάσουν την προμήθεια PGM καθώς τα κέντρα παραγωγής είναι λίγα και διασκορπισμένα ανά τον κόσμο, καθιστώντας την εφοδιαστική αλυσίδα ευάλωτη. Επομένως, η οικονομική σημασία ανακύκλωσης των μετάλλων αυτών είναι αδιαμφισβήτητη, ειδικότερα όσο η ανάγκη και η ζήτηση για PGM αυξάνεται. Συνεπώς, η ανάκτησή τους από δευτερογενείς πηγές (π.χ. καταλύτες αυτοκινήτων) κρίνεται πλέον απαραίτητη.

Οποιασδήποτε μορφής ανακύκλωση, είναι περιβαλλοντικά συμφέρουσα, καθώς αντικαθιστά έως ένα σημείο την εκ νέου παραγωγή και κατανάλωση αποθεμάτων, μειώνει την παραγωγή ρύπων, και αποτρέπει την απόρριψη των χρησιμοποιημένων αντικειμένων στο περιβάλλον. Σύμφωνα με έρευνες που πραγματοποιήθηκαν το 2008, οι παγκόσμιες δραστηριότητες εξόρυξης (όλων των ορυκτών) ήταν υπεύθυνες για περίπου 5% των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Χαρακτηριστικά, όσον αφορά την εξόρυξη των PGM, η εξόρυξη 1kg ροδίου απελευθερώνει πάνω από δέκα χιλιάδες φορές περισσότερο CO₂ από την εξόρυξη 1 kg χαλκού. Προφανής συνέπεια της εξόρυξης ορυκτών αποτελεί η

ρύπανση της ατμόσφαιρας και των υδάτων. Γίνεται πλέον κατανοητό, πως η υιοθέτηση νέων τεχνολογιών φιλικότερων προς το περιβάλλον (κυψέλες καυσίμου, αποδοτικότεροι καταλύτες κ.α.), απαιτεί την χρήση υλικών (π.χ. PGM) των οποίων η ζήτηση ήταν προηγουμένως χαμηλότερη. Αυτή η στροφή προς μία δίοδο φιλικότερη, οδηγεί σε ένα νέο πρόβλημα σοφής διαχείρισης των αποθεμάτων PGM, και εύρεσης εναλλακτικού τρόπου παραγωγής τους περιορίζοντας την εκπομπή ρύπων. Ο εναλλακτικός τρόπος παραγωγής τους φαίνεται να είναι η ανάκτηση των PGM από διάφορες εφαρμογές. Το πιο προφανές παράδειγμα είναι η μεγάλη αύξηση της ζήτησης για PGM σε καταλυτικούς μετατροπείς ως συνέπεια των αυστηρότερων κανονισμών εκπομπής ρύπων από τα αυτοκίνητα. Επομένως, σημειώνεται το παράδοξο ότι η περιβαλλοντική ευαισθησία συχνά απαιτεί αυξημένη χρήση υλικών με μικρή υλική ασφάλεια, των οποίων η παραγωγή προκαλεί επιπλέον περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Επομένως, η βελτιστοποίηση του συστήματος ανακύκλωσης PGM από δευτερογενείς πηγές είναι σημαντική, διότι όχι μόνο διατηρεί έναν πεπερασμένο πόρο, εμποδίζοντας τη διασπορά του στο περιβάλλον, αλλά και μειώνει σημαντικά τις εκπομπές CO₂ και τη χρήση ενέργειας (οικονομικό και περιβαλλοντικό όφελος) που σχετίζονται με την πρωτογενή εξόρυξη των μετάλλων αυτών.

3. Μεταλλεύματα μετάλλων ομάδας πλατίνας

3.1 Ταξινόμηση μεταλλευμάτων PGM

Τα PGM μπορούν να εμφανιστούν ως βασικό συστατικό της κρυσταλλικής δομής ενός ορυκτού. Χαρακτηριστικά, έχουν αναγνωριστεί περισσότερα από 100 διαφορετικά ορυκτά στα οποία τουλάχιστον ένα από τα PGM είναι βασικό συστατικό. Τα ορυκτά αυτά ονομάζονται ορυκτά ομάδας λευκόχρυσου. Τα ορυκτά ομάδας πλατίνας περιλαμβάνουν μέταλλα ομάδας πλατίνας και ενώσεις αυτών με άλλα μέταλλα μετάβασης (όπως χαλκός, σίδηρος, υδράργυρος, νικέλιο και άργυρο), με μεταμεταβατικά μέταλλα (όπως βισμούθιο, μόλυβδος και κασσίτερος), μεταλλοειδή (όπως αντιμόνιο, αρσενικό και τελλούριο) και αμέταλλα (όπως σελήνιο και θείο) (πίνακας 3.1). Στα περισσότερα πετρώματα, τα ορυκτά της ομάδας πλατίνας είναι λεπτόκοκκα και έχουν μέγεθος από λιγότερο από ένα μικρόμετρο έως μερικές εκατοντάδες μικρόμετρα σε διάμετρο. Οι περισσότεροι γεωλόγοι μπορούν να περάσουν μια ζωή εργαζόμενοι σε βράχους εμπλουτισμένους σε PGM και ποτέ να μην δουν ένα ορυκτό ομάδας πλατίνας στα χέρια τους.

Mineral name	Chemical formula	Mineral name	Chemical formula
PLATINUM-GROUP MINERALS		BASE-METAL SULFIDE MINERALS	
Native metals		Bornite	Cu_5FeS_4
Iridium	Ir	Chalcopyrite	CuFeS_2
Osmium	Os	Covellite	CuS
Palladium	Pd	Cubanite	CuFe_2S_3
Platinum	Pt	Marcasite	FeS_2
Rhodium	Rh	Mooihoekite	$\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$
Ruthenium	Ru	Nickeliferous cobaltite	$\text{Co}(\text{Ni})\text{AsS}$
Compounds with transition metals		Pentlandite	$(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$
Isoferroplatinum	Pt_3Fe	Pyrite	FeS_2
Potiarite	PdHg	Pyrrhotite	$\text{Fe}_{(1-3)}\text{S}$
Tulameenite	$\text{PtFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$	Talnakhite	$\text{Cu}_9(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{S}_{16}$
Compounds with post-transition metals (Bi, Pb, and Sn)		Troilite	FeS
Atokite	Pd_3Sn	OTHER ROCK-FORMING MINERALS	
Froodite	PdBi_2	Calcite	CaCO_3
Insizwaite	PtBi_2	Chlorite	$(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_6$
Rustenburgite	Pt_3Sn	Chromite	$(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$
Paolovite	Pd_2Sn	Goethite	$\text{FeO}(\text{OH})$
Compounds with metalloids		Gypsum	CaSO_4
Genkinite	$(\text{Pt},\text{Pd})_4\text{Sb}_3$	Jarosite	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Geversite	PtSb_2	Magnetite	Fe_3O_4
Isomertieite	$\text{Pd}_{11}\text{Sb}_2\text{As}_2$	Native sulfur	S
Kotulskite	PdTe	Olivine	$(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$
Merenskyite	PdTe_2	Plagioclase	$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$
Moncheite	PtTe_2	Pyroxene	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ to $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Sperryite	PtAs_2	Serpentine	$(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Stibiopalladinite	$\text{Pd}_{3-4}\text{Sb}_{2-3}$	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Stillwaterite	Pd_8As_3		
Sudburyite	PdSb		
Compounds with nonmetals			
Braggite	$(\text{Pt},\text{Pd})\text{S}$		
Cooperite	PtS		
Erlichmanite	OsS_2		
Laurite	RuS_2		
Vysotskite	PdS		
Other			
Hollingworthite	RhAsS		
Maslovite	PtBiTe		
Michenerite	PdBiTe		
Ruarsite	RuAsS		

Πίνακας 3.1 Οι ενώσεις των PGM και τα μεταλλεύματά τους [4]

Τα μεταλλεύματα των PGM μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

1) Κυρίαρχα μεταλλεύματα PGM - αξιοποιούνται κυρίως για το περιεχόμενό τους σε PGM (π.χ. Merensky ή μεταλλεύματα χρωμίτη). Άλλα μέταλλα που παράγονται ως υποπροϊόντα είναι το νικέλιο και ο χαλκός. Η οικονομική αξία των PGM στα μεταλλεύματα αυτά είναι υψηλή σε σύγκριση με την αξία των δευτερευόντων προϊόντων.

2) Κυρίαρχα μεταλλεύματα νικελίου - χαλκού (Ni-Cu)- εξορύσσονται κυρίως για την αξιοποίηση του χαλκού και του νικελίου. Τα PGM παράγονται ως υποπροϊόντα σε πολύ μικρές ποσότητες και συνεπώς η οικονομική αξία τους σε αυτά τα μεταλλεύματα είναι συνήθως μικρή. Ωστόσο, μερικές φορές μπορεί να είναι σημαντικός παράγοντας για την οικονομία του συνολικού έργου. Για παράδειγμα, οι ποσότητες PGM που εξορύσσονται στον Καναδά είναι υποπροϊόντα της εξόρυξης νικελίου-χαλκού.

3) Διάφορα μεταλλεύματα - αυτά τα μεταλλεύματα περιέχουν πολύ χαμηλή συγκέντρωση PGM σε σύγκριση με τους προηγούμενους δύο τύπους μεταλλευμάτων. Η αξία των PGM έχει μικρό ή καθόλου οικονομικό ενδιαφέρον σε σύγκριση με το πρωτογενές προϊόν.

PGM Ores		
PGM Dominant	Ni-Cu Dominant	Miscellaneous Ore
Merensky Type	Class I Ni-Cu Ore	Porphyry Cu Ore
Chromite Type	Class II Ni-Cu Ore	Cu-Mo Ore
Placer Type	Class III Ni-Cu Ore	Carbonatite Ore
Dunite Pipes	Class IV Ni-Cu Ore	Ni Laterites
	Other Ni-Cu Ore	Black Shales

Πίνακας 3.2 Τύποι μεταλλευμάτων [3]

3.2 Μεταλλεύματα Νοτίου Αφρικής

Η Νότιος Αφρική αποτελεί τον νούμερο ένα παραγωγό PGM σε παγκόσμια κλίμακα, ικανοποιώντας την πλειονότητα της παγκόσμιας ζήτησης. Η παραγωγή PGM στην νότια Αφρική, λαμβάνει χώρα συγκεκριμένα στο συγκρότημα Bushveld και εμπίπτει στην πρώτη κατηγορία μεταλλευμάτων. Τα μεταλλεύματα δηλαδή που εξορύσσονται εκεί, έχουν ως κύριο προϊόν τα PGM. Τα βεβαιωμένα και πιθανά αποθέματα λευκόχρυσου εκτιμώνται σε 6.323 τόνους. Εικάζεται ωστόσο ότι ίσως ανέρχονται σε 29.206 τόνους πλατίνας, αν συνυπολογιστούν ανεξερεύνητα

αποθέματα. Στο σύμπλεγμα αυτό υπάρχουν τρεις μεταλλοφόροι ορίζοντες, που ονομάζονται "Merensky Reef", "UG2 Chromitite" και "Platreef". Ο ορίζοντας "UG2" είναι ο σημαντικότερος και εκτείνεται 130 – 300 m κάτω από τον Merensky Reef. Τα πετρώματα είναι βασικά και υπερβασικά με ηλικία 2,1 δις χρόνια και έχουν επιφανειακή έκταση 96.000 τ. χλμ. και πάχος 8 χλμ. Έχουν διεισδύσει σε ιζηματογενή πετρώματα και λάβες ηλικίας 2,26 δις χρόνων και εναλλάσσονται με κοιτάσματα χρωμίτη που έχουν πάχος από λίγα εκατοστά έως 2 m. Τα κοιτάσματα χρωμίτη ταυτοποιήθηκαν το 1865 και ο Pt ανακαλύφθηκε το 1906. Τα ορυχεία άρχισαν να λειτουργούν το 1925 (Merensky Reef), το 1970 (UG2) και το 1993 (Platreef). Το σημαντικότερο ορυκτό λευκόχρυσου στην περιοχή είναι το σπάνιο σουλφίδιο κουπερίτης, (Pt, Pd, Ni)S υπάρχει όμως και σπερρυλίτης.

Τύπος Merensky

Τα PGM στα μεταλλεύματα Merensky , συναντώνται σε ενώσεις βασικών μετάλλων (αλουμίνιο, νικέλιο, χαλκός, κασσίτερος, ψευδάργυρος και μόλυβδος) με θείο (BMS, Base-Metal Sulfides). Περιέχονται είτε ως διακριτά ορυκτά ομάδας λευκόχρυσου σε θειούχες ενώσεις μετάλλων, ή σε στερεό διάλυμα σουλφιδίων. Πολλά ορυκτά ποικίλουν ως προς τη σύστασή τους και αυτό εξαιτίας αντικατάστασης κάποιου ή κάποιων στοιχείων τους από άλλα. Στην πραγματικότητα η αντικατάσταση ενός στοιχείου από ένα άλλο αποτελεί μάλλον κανόνα παρά εξαίρεση. Το φαινόμενο αυτό περιγράφηκε με τους όρους στερεό διάλυμα ή μεικτοί κρύσταλλοι. Στερεό διάλυμα είναι ένα στερεό που έχει ομογενή κρυσταλλική δομή στην οποία μερικές αντίστοιχες θέσεις καταλαμβάνονται από διαφορετικά ιόντα. Στερεά διαλύματα σχηματίζονται συχνά όταν τα δύο στοιχεία (γενικά μέταλλα) είναι κοντά στο περιοδικό πίνακα. Γενικά, η περιεκτικότητα BMS στον ύφαλο κυμαίνεται στο 1% ωστόσο το περιεχόμενο PGM είναι συνήθως μικρότερο από 10 μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) (Angela Janet Murray).

Τύπος Chromite (UG2)

Ένα από τα πολύ επιβλαβή συστατικά αυτού του μεταλλεύματος είναι οι αργιλώδεις λάσπες, οι οποίες παρεμβαίνουν στις μεθόδους επίπλευσης που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των μετάλλων και συμβάλλουν στην υψηλή κατανάλωση αντιδραστηρίων (Angela Janet Murray).

3.3 Μεταλλεύματα στη Ζιμπάμπουε

Μεγάλα αποθέματα έχουν εντοπιστεί και στην περιοχή **Γκρέιτ Ντάικ (Great Dyke)** της Ζιμπάμπουε (Zimbabwe), της τάξεως των 7.892 τόνων . Τα κοιτάσματα PGM είχαν ανακαλυφθεί από το 1925, ωστόσο μόνο τα τελευταία χρόνια η παραγωγή έχει φτάσει σε σημαντικά επίπεδα. Στην περιοχή λειτουργούν τρία ορυχεία:

- 1) Το παλαιότερο ορυχείο με την ονομασία «Mimosa» άρχισε να λειτουργεί από τη δεκαετία του 1960.
- 2) Το ορυχείο «Hartley Platinum» άρχισε να λειτουργεί στα τέλη της δεκαετίας του 1990.
- 3) Από το 2008 λειτουργεί το ορυχείο «Anglo American's Unki».

Ο γεωλογικός σχηματισμός Great Dyke έχει ηλικία 2,5 δις χρόνων, πλάτος που κυμαίνεται από 4 έως 11 χλμ. και είναι μακρόστενος διασχίζοντας τη χώρα με κατεύθυνση ΒΑ - ΝΔ σε μήκος 550 χλμ. Αποτελείται από τέσσερις γεωλογικούς σχηματισμούς από τους οποίους ο σχηματισμός «Hartley» είναι ο μεγαλύτερος και περιέχει το 80 % των PGM της Zimbabwe. Τα μεταλλοφόρα κοιτάσματα βρίσκονται σε ένα στρώμα πάχους περίπου 3 m γνωστό ως «Κύρια Θειούχος Ζώνη». Η περιεκτικότητα σε PGM είναι 4,7 ppm με το λευκόχρυσο να αντιπροσωπεύει περίπου το 55 %.

Γενικά, τα PGM που εξορύσσονται στην ευρύτερη περιοχή της Νότιας Αφρικής περιέχουν κατά μέσο όρο 47 % Pt, 32 % Pd, 11 % Ru, 7 % Rh, 2 % Ir και 1 % Os.

3.4 Μεταλλεύματα Ρωσίας

Η Ρωσία σήμερα παράγει πάνω από το 50% της παγκόσμιας ποσότητας παλλαδίου και περίπου το 15% της παγκόσμιας πλατίνας. Πρόκειται κυρίως για κοιτάσματα νικελίου-χαλκού της χερσονήσου Ταιμύρ (Taimyr) κοντά στις πόλεις Νόριλσκ (Noril'sk) και Ταλνάκ (Talnakh) της Βόρειας Σιβηρίας των οποίων η εκμετάλλευση άρχισε το 1935. Βρίσκονται μαζί με χρωμίτη μέσα σε γάββρους, νορίτες, πυροξενίτες και δουνίτες. Τα βεβαιωμένα αποθέματα είναι περίπου 6.200 τόνοι με περιεκτικότητα σε PGM 3,8 ppm. Περιέχουν κατά μέσο όρο 25 % Pt, 67 % Pd, 2 % Ru, 3 % Rh, 2 % Ir και 1 % Os. Από το 1960 έως το 1980 αναπτύχθηκαν τέσσερα μεγάλα ορυχεία (Taimyrsky, Komsomolsky, Mayak, Skalisty) που λειτουργούν ακόμα και εξαγωγήν μετάλλευμα

από βάθη 400 έως 1500 m με μέση ημερήσια θερμοκρασία Φεβρουαρίου -32 °C. Η μέγιστη παραγωγή είχε επιτευχθεί στα τέλη της δεκαετίας του 1980 και ήταν 32 τόνοι Pt ετησίως. Το 2005 η εταιρεία που εκμεταλλεύεται τα ορυχεία της περιοχής ανέφερε παραγωγή 24 τόννων Pt.

- Τα αποθέματα των Ουραλίων

Η παραγωγή PGM στη Ρωσία έχει ιστορία που ξεκινά από τις αρχές του 19ου αιώνα. Μεγάλα αποθέματα αλλουβιακής πλατίνας ανακαλύφθηκαν στα Ουράλια Όρη το 1823, έκτοτε η πλειοψηφία των αποθεμάτων έχει καταναλωθεί. Σήμερα, η παραγωγή πλατίνας στα Ουράλια αποτελεί ποσοστό μικρότερο του 1% της συνολικής ρωσικής παραγωγής πλατίνας .

- Τα ορυχεία Noril'sk-Talnakh

Αυτά είναι επί του παρόντος τα πιο σημαντικά ορυχεία PGM της Ρωσίας. Τα πρώτα κοιτάσματα που ανακαλύφθηκαν ήταν στο Noril'sk, ενώ το 1960, σημαντικά αποθέματα χαλκού-νικελίου ανακαλύφθηκαν στο Talnakh, σε μικρή απόσταση βόρεια του Noril'sk. Τέσσερα ορυχεία αναπτύχθηκαν μεταξύ της δεκαετίας του 1960 και του 1980, τα οποία εξακολουθούν να λειτουργούν. Το πρώτο, και το πιο ρηχό σε βάθος ήταν το ορυχείο Mayak, με το βάθος του να αγγίζει περίπου τα 400 μέτρα. Η παραγωγή στο Mayak ξεκίνησε το 1965 και λίγα χρόνια αργότερα, το 1970, ξεκίνησε να λειτουργεί το ορυχείο Komsomolsky . Περίπου 5 χρόνια αργότερα λειτούργησε και το ορυχείο Oktyabrsky . Το ορυχείο αυτό έχει βάθος περίπου 1.100 μέτρα και πρόσβαση σε πλούσια μεταλλεύματα. Το τελευταίο ορυχείο, είναι το ορυχείο Taimyrsky, με βάθος 1500 μέτρα, και εισήλθε στην παραγωγή κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1980.

Εκτιμάται ότι οι περιεκτικότητες των PGM στα ορυχεία των Noril'sk-Talnakh κυμαίνονται μεταξύ 10 και 11 ppm , ποσοστό υπερδιπλάσιο των μεταλλευμάτων της Νοτίου Αφρικής. Ωστόσο, η πλειοψηφία των αποθεμάτων αποτελείται από παλλάδιο και όχι από πλατίνα.

3.5 Καναδικά μεταλλεύματα

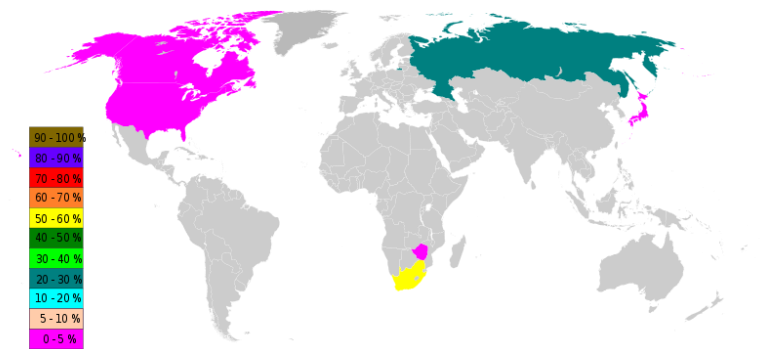
Η «Λεκάνη Σάντμπερυ» (Sudbury) στο Οντάριο του Καναδά, ανακαλύφθηκε το 1883 και η παραγωγή PGM ξεκίνησε το 1908. Είναι ένας μεγάλος γεωλογικός

σχηματισμός ηλικίας περίπου 1,85 δις χρόνων που δημιουργήθηκε από πτώση μετεωρίτη. Είναι τα φτωχότερα κοιτάσματα με βεβαιωμένα αποθέματα σε PGM μόλις 217 τόνοι περιεκτικότητας 0,9 ppm. Τα PGM ανακτώνται ως παραπροϊόντα κοιτασμάτων νικελίου και χαλκού, με την πλατίνα να συναντάται στο ορυκτό σπερρυλίτης ή αλλιώς αρσενικούχος λευκόχρυσος, $PtAs_2$. Κοιτάσματα PGM στον Καναδά υπάρχουν επίσης στο Χωκ Ρίτζ (Hawk Ridge) μαζί με κοιτάσματα χρωμίτη, χαλκού, νικελίου, στη Μανιτόμπα (Manitoba) και στην περιοχή Λακ ντεζ Ιλ (Lac des Iles) όπου η εμπορική εκμετάλλευση, κυρίως παλλαδίου, άρχισε το 1993.

Το παλλάδιο αποτελεί το 55-60% των PGM, ενώ το υπόλοιπο αποτελείται κυρίως από λευκόχρυσο. Να σημειωθεί επίσης ότι η περιεκτικότητα σε ρόδιο είναι αρκετά μικρή.

3.6 Μεταλλεύματα Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής

Στο «Σύμπλεγμα Stillwater» της Νότιας Μοντάνα των Η.Π.Α. υπάρχουν βασικά και υπερβασικά πετρώματα ηλικίας 2,7 δις χρόνων που έχουν διεισδύσει σε ιζηματογενή πετρώματα ηλικίας 3,14 δις χρόνων. Μπορεί ο J-M Reef να μην περιέχει τα αποθέματα του Bushveld, ωστόσο η περιεκτικότητά του σε PGM είναι υψηλότερη, αγγίζοντας τα 22,3 ppm. Τα βεβαιωμένα αποθέματα είναι 1.057 τόνοι με το παλλάδιο να αντιπροσωπεύει τα 3/4 της παραγωγής ενώ το υπόλοιπο να είναι λευκόχρυσος. Περίπου 305 μετρικοί τόνοι πλατίνας και παλλαδίου έχουν εξορυχθεί από την κατάθεση Stillwater Complex από το 1986. Οι γεωτρήσεις εξερεύνησης και ανάπτυξης δείχνουν ότι υπάρχουν και άλλοι 2.200 μετρικοί τόνοι. Η εξόρυξη έχει προχωρήσει σε βάθη 1.800 μέτρων κάτω από την επιφάνεια, αλλά δεν έχει βρεθεί ο πυθμένας του αποθέματος μεταλλεύματος. Οι γεωλογικές εκτιμήσεις υποδηλώνουν ότι θα μπορούσαν να υπάρχουν επιπλέον 1.000 έως 6.200 μετρικοί τόνοι PGM.



Εικόνα 3.3 Ποσοστιαία παραγωγή PGM το 2008 - Wikipedia

https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CE%BF%CE%B9%CF%84%CE%AC%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B1_PGM

4. Πρωτογενής και δευτερογενής παραγωγή μετάλλων ομάδας πλατίνας

Πρωτογενή παραγωγή αποκαλούμε την διαδικασία εξόρυξης του μετάλλου από το υπέδαφος, τον εξευγενισμό του και την αποθήκευσή του ως απόθεμα. Δευτερογενή παραγωγή αποκαλούμε την διαδικασία ανάκτησης των μετάλλων από ανακυκλωμένο υλικό.

4.1 Σύντομη περιγραφή διαδικασίας εξόρυξης - παραγωγής PGM

Η υπόγεια εξόρυξη εκτελείται χρησιμοποιώντας τρυπάνια υψηλής ισχύος, με σκοπό την δημιουργία μεγάλων οπών στον ορίζοντα του μεταλλεύματος. Οι τρύπες αυτές στη συνέχεια γεμίζουν με εκρηκτικά. Μετά την ανατίναξη, το μέταλλευμα αφαιρείται από τη στάση εξόρυξης και μεταφέρεται στην επιφάνεια για περαιτέρω επεξεργασία. Μετά την απομάκρυνση του μεταλλεύματος από τα ορυχεία, συνθλίβεται και αλέθεται με σκοπό την δημιουργία λεπτόκοκκης σκόνης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ο πρώτος διαχωρισμός, με χρήση ειδικών αντιδραστηρίων και νερού. Το αλεσμένο μέταλλευμα αναμειγνύεται με νερό και τα αντιδραστήρια, και με ένα σύστημα άντλησης του αέρα από το υγρό, επέρχεται η δημιουργία φυσαλίδων οι οποίες προσκολλώνται σε μικροσωματίδια τα οποία περιέχουν PGM. Έτσι, τα σωματίδια επιπλέουν στην επιφάνεια των δεξαμενών επίπλευσης και αφαιρούνται ως αφρός. Το προϊόν αυτό αποτελεί ένα συμπύκνωμα ορυκτών νικελίου-σιδήρου-χαλκού-PGM, το οποίο προορίζεται για περαιτέρω επεξεργασία. Οι μεγαλύτερες απώλειες PGM εμφανίζονται στα αρχικά στάδια της επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της σύνθλιψης, της άλεσης και της επίπλευσης αφρού, λόγω της ποικιλομορφίας της ορυκτολογίας PGM. Πολλή έρευνα αφιερώνεται στην αύξηση των ποσοστών ανάκτησης PGM σε αυτά τα πρώτα στάδια.

Το συμπύκνωμα ξηραίνεται και στη συνέχεια τήκεται σε κλίβανο ηλεκτρικού τόξου σε θερμοκρασίες που μπορούν να ξεπεράσουν τους 1.500 °C. Κατά τη διάρκεια της τήξης, το συμπύκνωμα σχηματίζει ένα υγρό, το οποίο διαχωρίζεται σε δύο στρώσεις. Ένα μίγμα (ματ) που περιέχει τα πολύτιμα μέταλλα και μια σκωρία πλούσια σε οξείδια του πυριτίου. Η σκωρία επιπλέει στην επιφάνεια και απορρίπτεται. Όσον αφορά τα αέρια που παράγονται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, πολλά χυτήρια διαθέτουν μηχανισμούς καθαρισμού υγρών - αερίων, οι οποίοι αφαιρούν ακόμα και το 99% του διοξειδίου του θείου.

Μετά την τήξη, το πλούσιο σε PGM μίγμα (ματ) μεταφέρεται σε μετατροπείς, μέσω των οποίων διοχετεύεται αέρας για την απομάκρυνση του σιδήρου και του θείου. Το ματ υποβάλλεται σε επεξεργασία στο διυλιστήριο βασικών μετάλλων για να διαχωριστούν τα βασικά μέταλλα από τα PGM. Το τελικό στάδιο είναι η διύλιση των PGM με διάφορες υδρομεταλλουργικές τεχνικές, μέσω των οποίων διαχωρίζονται μεταξύ τους και προκύπτουν μέταλλα καθαρότητας μεγαλύτερη από 99,99 τοις εκατό. Τα εξευγενισμένα PGM μπορούν να παραχθούν σε διάφορες μορφές, όπως πλινθώματα, κόκκοι ή λεπτή σκόνη.

4.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της πρωτογενούς εξόρυξης PGM

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εξόρυξης ορυκτών μπορεί να μην είναι εφικτό να προσδιοριστούν επακριβώς, ωστόσο είναι αδιαμφισβήτητα μεγάλες. Έρευνες έχουν αποδείξει πως το 2008 οι δραστηριότητες εξόρυξης ήταν υπεύθυνες για την εκπομπή του 5% του παγκόσμιου διοξειδίου του άνθρακα. Άλλες έρευνες με αντικείμενο την κατανάλωση ενέργειας, έδειξαν πως η βιομηχανία εξόρυξης μετάλλων ευθύνεται για το 7-10% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Είναι λοιπόν γεγονός, πως η εξόρυξη μετάλλων αποτελεί μια πολυδάπανη ενεργειακά δραστηριότητα με σημαντικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Σύμφωνα με έρευνα που ανέθεσε το Υπουργείο Μεταφορών του Ηνωμένου Βασιλείου, η παραγωγή μιας ουγγιάς πλατίνας (31.1 g) απαιτεί την εξόρυξη 10-13 τόνων μεταλλεύματος, ανάλογα με τη συγκέντρωση του μεταλλεύματος σε PGM. Αυτό έχει ως επακόλουθο μεγάλους σωρούς εκσκαφών και υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Περίπου το 65-75% του συνολικού κόστους παραγωγής καθαρών PGM συσσωρεύεται στο στάδιο της εξόρυξης λόγω της μεγάλης ζήτησης σε ενέργεια. Εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο παράγεται για την παροχή ενέργειας, υπάρχουν και πολλά στερεά απόβλητα από τα ορυχεία (απόβλητα πετρωμάτων, απόβλητα μύλων), υγρά απόβλητα (σκωρία), καθώς επίσης και άλλοι αέριοι ρύποι που δημιουργούνται κατά την τήξη (σκόνη τήξης).

4.2.1 Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για την παροχή ενέργειας

Στον παρακάτω πίνακα αποτυπώνονται οι εκτιμώμενες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ανά κιλό μεταλλεύματος που εξορύσσεται, σύμφωνα με τον Βρετανικό οργανισμό resource efficiency KTN (Knowledge Transfer Network), ο οποίος στηρίζει την καινοτομία στον χώρο της αειφόρου ανάπτυξης και βιώσιμης διαχείρισης των πρώτων υλών. Τα δεδομένα αυτά αφορούν μόνο την διαδικασία εξόρυξης των μεταλλευμάτων και όχι όλες τις διαδικασίες επεξεργασίας και διύλισης. Τα αποτελέσματα προέκυψαν από δεδομένα που συλλέχθηκαν από τα μεγαλύτερα ορυχεία, σχετικά με την ποσότητα μεταλλευμάτων που εξορύσσονται, την μέση περιεκτικότητά τους σε PGM και την μέση κατανάλωση ενέργειας για την εξόρυξη αυτή.

Υλικό που θέλουμε να εξορύξουμε	Εκπομπές CO2 ανά kg υλικού που εξορύσσεται
Ρόδιο	32,208 kg
Πλατίνα	14,704 kg
Παλλάδιο	9,912 kg
Χαλκός	3 kg
Σίδηρο	0,005 kg

Πίνακας 4.1 Resource Efficiency KTN, 2008, Angela Janet Murray [3]

4.2.2 Απόβλητα και ρύποι ορυχείων

Τα απόβλητα πετρωμάτων ή βράχων, είναι απόβλητα που δημιουργούνται από την σύνθλιψη πετρωμάτων προκειμένου να αποκτηθεί πρόσβαση στα επιθυμητά μεταλλεύματα. Απορρίπτονται επί τόπου ή χρησιμοποιούνται ως κατασκευαστικό υλικό εάν κριθούν κατάλληλα. Οι ουρές (tailings), είναι τα απόβλητα από την επεξεργασία του μεταλλεύματος (από την διαδικασία αλέσματος και επίπλευσης). Μπορούν να αντληθούν ως λάσπη ή να μεταφερθούν σε ξηρά μορφή σε εγκαταστάσεις αποθήκευσης απορριμμάτων. Οι εγκαταστάσεις αποθήκευσης ουρών είναι συνήθως κατακρημνίσεις που περιβάλλονται από ένα φράγμα συγκράτησης. Οι ουρές μπορούν επίσης να απορριφθούν υπόγεια στα μέρη όπου εξορύσσονται. Η διαδικασία σύνθλιψης και άλεσης αυξάνει το πορώδες των στερεών αποβλήτων και

συνεπώς τον όγκο τους, με αποτέλεσμα να διπλασιάζεται ο όγκος των αποβλήτων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να επιστραφεί υπογείως μόνο η μισή ποσότητα αποβλήτων. Η σκωρία (κατά την διαδικασία τήξης), προκαλεί επίσης περιβαλλοντική ανησυχία και συνήθως διατηρείται σε εγκαταστάσεις αποθήκευσης. Το slag, όπως αποκαλείται η σκωρία, χρησιμοποιείται επίσης σε ορισμένες εφαρμογές εξόρυξης και κατασκευής. Τέλος, τα χυτήρια παράγουν εκπομπές αερίων που μπορεί να περιέχουν σωματιδιακό υλικό (σκόνη τήξης). Εάν οι εκπομπές δεν υποβληθούν σε επεξεργασία προτού απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα, το σωματιδιακό υλικό θα προκαλέσει ενδεχομένως περιβαλλοντικές επιπλοκές. Για τις περισσότερες σύγχρονες εγκαταστάσεις τήξης, οι αέριες εκπομπές υποβάλλονται σε καθαρισμό για την αφαίρεση σωματιδίων, τα οποία επανεπεξεργάζονται για την ανάκτηση μετάλλων ή τοποθετούνται σε εγκαταστάσεις αποθήκευσης.

Τα απόβλητα πετρωμάτων και ουρών που παράγονται από μεταλλεύματα τύπου Reef ή Contact σπανίως μπορούν να οδηγήσουν σε περιβαλλοντικά προβλήματα απορρίπτοντας τα. Είναι πετρώματα με χαμηλές περιεκτικότητες σουλφιδίων, την στιγμή που κίνδυνος αποστράγγισης οξέων από πετρώματα επιφυλάσσεται σε συγκεντρώσεις θείου από 0,3% και άνω. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα σε θείο του μεταλλεύματος στον ύφαλο J-M στο συγκρότημα Stillwater της Μοντάνα κυμαίνεται από 0,13 έως 0,49 τοις εκατό κατά βάρος, και οι συγκεντρώσεις θείου στις ουρές κυμαίνονται από 0,05 έως 0,08 τοις εκατό. Επίσης, η περιεκτικότητα σε θείο του πετρώματος αποβλήτων κυμαίνεται από 0,01 έως 0,04 τοις εκατό κατά βάρος. Παρομοίως, τα μεταλλεύματα για τον UG2 Chromitite, τον Merensky Reef και τις αποθέσεις Platreef έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις θείου.

Ωστόσο, σε πετρώματα τύπου Conduit, υπάρχει σημαντικός κίνδυνος αποστράγγισης οξέων. Κατά την εξαγωγή χαλκού και νικελίου, απομένουν ανόργανα άλατα θειούχου σιδήρου, κυρίως πυροφρίτης, τα οποία απορρίπτονται ως απόβλητα. Τα απόβλητα αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλό δυναμικό παραγωγής οξέος. Πολλοί ερευνητές τεκμηρίωσαν την ύπαρξη υπόγειων υδάτων, κοντά στη σωρό απορριμμάτων στο Sudbury, στο Οντάριο του Καναδά, χαμηλού pH (έως 3), με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου σιδήρου (έως 9.800 ppm), θείου (έως 2.400 ppm), αλουμινίου (έως 1.130 ppm) και νικελίου (έως 698 ppm). Ο χαλκός (έως 3,5 ppm) και το κοβάλτιο (έως 2,5 ppm) ήταν επίσης σημαντικά συστατικά.

Όσον αφορά τους αέριους ρύπους στο βαριά βιομηχανικό δυτικό τμήμα του συγκροτήματος Bushveld, όπου εξορύσσεται ο Merensky Reef και ο UG2, εκτιμήσεις

(Critical Mineral Resources of the United States-Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply) δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου, οξειδίου του αζώτου και μονοξειδίου του άνθρακα βρίσκονται σε αποδεκτά επίπεδα, σύμφωνα πάντα με τα πρότυπα ποιότητας αέρα της Νοτίου Αφρικής και της Ευρώπης. Η κυριότερη πηγή διοξειδίου του θείου ήταν η έντονη βιομηχανική δραστηριότητα ενώ του οξειδίου του αζώτου και του μονοξειδίου του άνθρακα, οι καύσεις για οικιακή χρήση. Τα επίπεδα του όζοντος και των PM (particle matters, μικροσωματίδια μεγέθους 10μm και κάτω) ωστόσο υπερέβαιναν συχνά τα πρότυπα. Το όζον σχετίζεται με περιφερειακές πηγές (πυρκαγιές, καύση άνθρακα και ξύλου για μαγείρεμα και θέρμανση). Οι εξορυκτικές επιχειρήσεις στην περιοχή Noril'sk-Talnakh της Ρωσίας εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες διοξειδίου του θείου καθώς επίσης και ποσότητες μετάλλων όπως ο χαλκός, το νικέλιο και το κοβάλτιο, σε μορφή σκόνης. Σύμφωνα με το Συμβούλιο Ηθικής της Νορβηγικής Κυβέρνησης, οι ατμοσφαιρικές εκπομπές διοξειδίου του θείου, που οδηγούν σε όξινη βροχή, είναι περίπου 2.000.000 μετρικοί τόνοι ετησίως, ενώ οι ατμοσφαιρικές εκπομπές χαλκού, νικελίου και κοβαλτίου εκτιμώνται συντηρητικά να είναι περίπου 500, 450 και 50 μετρικοί τόνοι ετησίως αντίστοιχα. Η πηγή των αέριων αυτών ρύπων (σκόνης), είναι οι διαδικασίες τήξης που πραγματοποιούνται και απελευθερώνουν μικροσωματίδια μετάλλων στην ατμόσφαιρα. Έχει αποδειχθεί ότι οι εκπομπές από χυτήρια μπορούν να προκαλέσουν σημαντική ζημιά στη βλάστηση έως και 200 χλμ. μακριά από τις εξορυκτικές επιχειρήσεις. Αν και σημαντικό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία φαίνεται να διατρέχουν μόνο τα άτομα που εργάζονται σε εξορυκτικές εγκαταστάσεις και διυλιστήρια, έχουν υπάρξει περιπτώσεις κατά τις οποίες η βιομηχανική δραστηριότητα έχει επηρεάσει την υγεία της τοπικής κοινότητας καταγράφοντας αυξημένα περιστατικά οξείας αναπνευστικής νόσου και ογκολογικών παθήσεων, ιδιαίτερα καρκίνου του πνεύμονα. Τα βαρέα μέταλλα επίσης μπορεί να σχετίζονται με άλλες πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όπως εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος, αναπαραγωγική δυσλειτουργία, αύξηση του ποσοστού ασθένειας στα παιδιά και μειωμένο προσδόκιμο ζωής.

Περιβαλλοντικά ζητήματα δημιουργεί το τελικό στάδιο διαχείρισης των λυμάτων που παράγονται κατά την επεξεργασία των μεταλλευμάτων. Τα λύματα αποτελούνται από βασικά μέταλλα σε υγρή μορφή όπως κασσίτερος, μόλυβδος χαλκός, νικέλιο, ωστόσο το μεγαλύτερο ποσοστό τους αποτελείται συνήθως από σίδηρο και ψευδάργυρο. Τελικός προορισμός των λυμάτων αυτών, είναι οι χώροι

υγειονομικής ταφής, με το βασικό μεταλλικό τους φορτίο να δημιουργεί πολλές περιβαλλοντικές ανησυχίες καθώς είναι δυνατή η μόλυνση των υπόγειων υδάτων. Σύμφωνα με έρευνες που πραγματοποιήθηκαν το 2006 σχετικά με τη χημική σύσταση επιφανειακών υδάτων κάτω από τα απορρίμματα ορυχείων πλατίνας στη Ζιμπάμπουε, το επιφανειακό νερό πλησίον των απορριμμάτων βρέθηκε να είναι σχεδόν ουδέτερο ή να έχει ελαφρώς αλκαλικό pH και να περιέχει συγκεντρώσεις χρωμίου, κοβαλτίου, χαλκού, μολύβδου και νικελίου που ξεπέρασαν τα χρόνια κριτήρια επιφανειακών υδάτων που καθορίστηκαν από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ. Υπάρχουν επίσης και τα στερεά λύματα των μύλων, τα οποία επίσης προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Συνοπτικά λοιπόν, οι κύριες περιβαλλοντικές επιπτώσεις της πρωτογενούς παραγωγής μετάλλων ομάδας πλατίνας είναι:

- 1) Υψηλή κατανάλωση ενέργειας, σημαντικές εκπομπές CO₂.
- 2) Λύματα από τα ορυχεία κατά το στάδιο της εξόρυξης.
- 3) Εκπομπές αέριων ρύπων κατά την επεξεργασία.
- 4) Τοξικά λύματα από το στάδιο της επεξεργασίας, ρύπανση υπόγειων υδάτων και εδάφους.

4.3 Στρατηγικές για τη μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης

Είναι σημαντικό να βρεθούν λύσεις στο ζήτημα της έντονης πρωτογενούς εξόρυξης PGM, εάν επιθυμούμε την προστασία του περιβάλλοντος και την εξασφάλιση της βιωσιμότητας. Οι τρόποι που μπορεί να επιτευχθεί αυτό, είναι οι εξής:

- 1) Υποκατάσταση. Η χρήση εναλλακτικού μετάλλου ή κράματος το οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία ή προκαλεί χαμηλότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση.
- 2) Ελαχιστοποίηση ή "thriftig". Χρήση νέων εξελιγμένων τεχνολογιών για τη μείωση του ποσού ενός υλικού που απαιτείται για έναν συγκεκριμένο σκοπό, χωρίς την μείωση της αποδοτικότητας.
- 3) Ανακύκλωση. Η ανακύκλωση αποτελεί μία πρακτική εξαιρετικά φιλική προς το περιβάλλον που αποσκοπεί στην διατήρηση των αποθεμάτων της γης, στον περιορισμό των νέων εξορύξεων και στην ελαχιστοποίηση των απορριμμάτων.

Μειώνεται η διασπορά των κρίσιμων υλικών (π.χ. PGM) στο περιβάλλον, ελαχιστοποιώντας τις απώλειες και ενισχύοντας την διαθεσιμότητα υλικών.

Ωστόσο τα PGM αποτελούν μια ειδική περίπτωση, καθώς η μοναδικότητα τους στην καταλυτική δράση αλλά και η σπανιότητά τους στον φλοιό της γης, θέτουν πολλαπλούς περιορισμούς υποκατάστασης και ελαχιστοποίησης. Στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές η πλατίνα είναι αναντικατάστατη, και ακόμα και εάν αντικατασταθεί η μείωση της αποδοτικότητας θα είναι σημαντική. Τα μόνα άξια υποκατάστατα είναι άλλα PGM όπως τα παλλάδιο, το ρόδιο, το ρουθένιο ή το όσμιο, τα οποία όμως και αυτά βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στην γη. Όσον αφορά την ελαχιστοποίηση της χρήσης τους στις εφαρμογές της κατάλυσης, όπου και χρησιμοποιούνται κατά κόρον, τα τελευταία 20 χρόνια έχουν γίνει διεξοδικές προσπάθειες βελτιστοποίησης της απόδοσης με όσο το δυνατόν χαμηλότερες φορτώσεις PGM. Αυτή τη στιγμή το *thrifting* έχει κορεστεί, και με την ισχύουσα νομοθεσία περί μέγιστης επιτρεπόμενης εκπομπής ρύπων, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί καμία μείωση της ποσότητας των PGM που χρησιμοποιούνται στους καταλύτες.

Επομένως, η λύση στο παρόν πρόβλημα φαίνεται να είναι η ανακύκλωση των πολύτιμων μετάλλων (ανάκτηση) από δευτερεύοντες πηγές (απόβλητα) όπως η σκόνη του οδικού δικτύου, οι εξαντλημένοι καταλύτες, τα ηλεκτρονικά απορρίμματα, οι λάσπες λυμάτων κ.α. Η σημασία της ανάκτησης έχει διττή σημασία, καθώς συνεισφέρει αρχικά στη βιωσιμότητα και την διατήρηση των πρώτων υλών και κατά δεύτερον μειώνει τους ρύπους όπως το διοξείδιο του άνθρακα.

4.4 Ανακύκλωση καταλυτών και ανάκτηση PGM από άλλα απόβλητα

Όπως έχει προαναφερθεί, η ανακύκλωση και η ανάκτηση των PGM συνεισφέρουν τόσο στην μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα όσο και στην διαχείριση των PGM με βιώσιμο τρόπο. Διάφορες τεχνικές ανακύκλωσης υλικών που φέρουν PGM έχουν πλέον καθιερωθεί και τα αποτελέσματά τους είναι αρκετά ικανοποιητικά. Ωστόσο, οι ποσότητες PGM που ανακτώνται και ανακυκλώνονται, είναι συχνά αρκετά χαμηλότερες από τις αρχικά εισαγόμενες ποσότητες PGM στις διάφορες εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια η ανακύκλωση καταλυτών έχει παγκοσμίως εδραιωθεί, καθώς η υψηλή αξία των καταλυτών γίνεται σε όλο και

μεγαλύτερο κοινό γνωστή και η νομοθεσία περί σωστής διαχείρισης των αποβλήτων όλο και πιο αυστηρή. Ποσότητες των PGM ωστόσο που βρίσκονται εντός του καταλύτη αποβάλλονται στο περιβάλλον κατά την λειτουργία. Η ποσότητα των εκπεμπόμενων PGM εξαρτάται από την ηλικία του καταλύτη, τις συνθήκες οδήγησης, το είδος του οδοστρώματος, την διάρκεια και την ταχύτητα οδήγησης και την θερμοκρασία των καυσαερίων. Ωστόσο, αν μιλάμε για φυσιολογικές συνθήκες η εκπομπή PGM είναι πολύ μικρή. Παρόλα αυτά, δεν είναι απίθανο κάποιος καταλύτης να σπάσει και μεγάλες ποσότητες PGM να απελευθερωθούν στο οδόστρωμα και την ατμόσφαιρα. Σπάσιμο μπορεί να προκληθεί είτε με τρακάρισμα είτε με κάποια πολλή ισχυρή μηχανική καταπόνηση.

Στην Ευρώπη κυρίαρχες χώρες στον χώρο της ανακύκλωσης καταλυτών και ανάκτησης PGM είναι το Ηνωμένο Βασίλειο, η Γερμανία και το Βέλγιο. Σχεδόν όλες οι μεγάλες βιομηχανίες του χώρου, χρησιμοποιούν πυρομεταλλουργικές μεθόδους για την ανάκτηση των μετάλλων. Οι μέθοδοι αυτές καταναλώνουν υψηλά ποσά ενέργειας για την ανάπτυξη πολύ υψηλών θερμοκρασιών. Μία εταιρία υπόδειγμα στον χώρο της ανακύκλωσης και της αειφορίας που εδρεύει στο Ηνωμένο Βασίλειο, με ιστορία πάνω από 200 χρόνια, η Johnson Matthey, λειτουργεί τρεις κλιβάνους αντήχησης και δύο κλιβάνους για την επεξεργασία των scrap που περιέχουν PGM, όπως οι χρησιμοποιημένοι καταλύτες αυτοκινήτων, οι βιομηχανικοί καταλύτες, οι ηλεκτρικές συσκευές κ.α. Άλλη μία εταιρεία με έδρα το Ηνωμένο Βασίλειο, η οποία δραστηριοποιείται αποκλειστικά και μόνο στην ανακύκλωση καταλυτών αυτοκινήτων και στην ανάκτηση των PGM, είναι η Platinum Recoveries Limited (PRL). Χρησιμοποιεί φούρνο με φακό πλάσματος, μια πυρομεταλλουργική μέθοδος τήξης η οποία είναι παρόμοια με την διαδικασία τήξης των πρωτογενών μεταλλευμάτων. Συμπερασματικά, η ανάκτηση των PGM από «απόβλητα», όπως και η πρωτογενής παραγωγή των PGM από μεταλλεύματα, βασίζονται σε πρώτο στάδιο στην τήξη και εν συνεχεία στην απομόνωση και εξευγενισμό των PGM. Άλλες επιτυχημένες εταιρείες που δραστηριοποιούνται στον χώρο της ανακύκλωσης καταλυτών τα τελευταία χρόνια και αξίζουν να αναφερθούν, είναι η Umicore έδρα της οποίας αποτελούν οι Βρυξέλλες και η Saxonia έδρα της οποίας είναι η Γερμανία.

Κατά τις πυρομεταλλουργικές μεθόδους, τα scrap τα οποία έχουν κονιορτοποιηθεί, αναμειγνύονται με μέταλλα συλλέκτες (σίδηρος, χαλκός κ.α.), και στη συνέχεια θερμαίνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 1500 - 1600 °C όπου και λιώνουν. Μέσω της τήξης, τα μέταλλα συλλέκτες ελκύουν πάνω τους τα

PGM, ενώ το υπόστρωμα του καταλύτη το οποίο αποτελεί ανεπιθύμητο υλικό στην παρούσα φάση, επιπλέει στην επιφάνεια σε μορφή υγρής σκωρίας. Έπειτα, η σκωρία αφαιρείται από το μέταλλο με μηχανικό τρόπο και το κράμα οδηγείται προς διύλιση προκειμένου να διαχωριστούν τα PGM από τον συλλέκτη. Η μέθοδος της πυρομεταλλουργίας είναι σχετικά απλή και εφαρμόσιμη υπό οποιεσδήποτε σχεδόν συνθήκες. Εμφανίζει επιτυχία ακόμα και με αυξημένους ρύπους στο scrap, όπως άνθρακας, θείο και υδρογονάνθρακες. Το ποσοστό ανάκτησης με την μέθοδο της πυρομεταλλουργίας κυμαίνεται συνήθως άνω του 98% του περιεχομένου PGM στο scrap ενώ μπορεί να επιτευχθεί ποσοστό ανάκτησης άνω του 95% ακόμα και όταν η συγκέντρωση του scrap σε PGM είναι μικρότερη του 0,1% .

Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες παράγουν επίσης τα δικά τους απόβλητα που περιέχουν PGM και απαιτούν επανεπεξεργασία προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης. Επίσης, PGM μπορεί να έχουν εγκλωβιστεί στην σκωρία ή στις επενδύσεις των τοιχωμάτων των κλιβάνων.

4.4.1 Συγκέντρωση PGM στην οδική σκόνη από τα καυσαέρια των καταλυτών

Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στο Ηνωμένο Βασίλειο σε ένα χρονικό διάστημα 12 μηνών, απέδειξαν αυξημένη συγκέντρωση PGM σε μεγάλους δρόμους όπου υπήρχε έντονη κυκλοφορία αυτοκινήτων. Χαρακτηριστικά η συγκέντρωση της πλατίνας κυμαινόταν στα 500 ppb (0,5 ppm) , του ροδίου και του παλλαδίου στα 70 ppb (0,07 ppm). Η αυξημένη αυτή συγκέντρωση PGM συνδέεται φυσικά με την ορμητική εισαγωγή των καταλυτών αυτοκινήτων στην Ευρώπη από το 1980 και ύστερα. Η είσοδος των καταλυτών στη ζωή μας, αύξησε γενικότερα την διασπορά των μετάλλων αυτών στο περιβάλλον και ειδικότερα σε αστικές περιοχές.

Οι συγγραφείς μιας αμερικανικής έκθεσης αντικείμενο της οποίας αποτελούσαν τα μέταλλα της ομάδας πλατίνας, που δημοσιεύθηκε το 1977, εκτίμησαν πως με βάση τον τότε ρυθμό διασποράς των PGM στο περιβάλλον, θα χρειαζόνταν περισσότερα από 1000 χρόνια για να συσσωρευθούν συγκεντρώσεις PGM στο έδαφος όπως αυτή που παρατηρείται στα πλούσια μεταλλεύματα των ορυχείων της Νότιας Αφρικής (4-10 ppm). Ωστόσο, η εγκυρότητα αυτής της πρόβλεψης φαίνεται να αμφισβητείται, καθώς λιγότερο από 10 χρόνια αργότερα, η σκόνη που αναλύθηκε από τα φύλλα των φυτών σε δρόμο του Σαν Ντιέγκο της Καλιφόρνια, βρέθηκε να περιέχει υψηλότερες συγκεντρώσεις πλατίνας της τάξης των

0,7 ppm και συγκεντρώσεις παλλαδίου έως και 0,3 ppm. Συνεπώς, φαίνεται πως η ευρεία χρήση του καταλυτικού μετατροπέα προκαλεί έντονη διοχέτευση πολύτιμων μετάλλων στο περιβάλλον και επομένως καθιστά την δευτερογενή ανάκτηση των PGM σημαντική πηγή PGM.

Ανάλογες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε δρόμους του Περθ της δυτικής Αυστραλίας από τους Whiteley και Murray το 2003, αποκάλυψαν συγκεντρώσεις PGM παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν σε ευρωπαϊκούς δρόμους, όπως του Ηνωμένου Βασιλείου. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση της πλατίνας κυμάνθηκε μεταξύ 30 και 420 ppb (0,03 - 0,42 ppm) ενώ του ροδίου μεταξύ 3,5 και 91 ppb (0,0035 - 0,091 ppm).

Η συγκέντρωση που βρίσκονται τα PGM σε κάθε περιοχή, εξαρτάται άμεσα από την πυκνότητα και το είδος της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων. Έρευνες πολλών επιστημόνων συμφωνούν στο γεγονός ότι η αυξημένη ποσότητα PGM σε κάποιο περιβάλλον οφείλεται στην έντονη κυκλοφορία οχημάτων. Αντίστοιχα, δρόμοι χαμηλής κυκλοφορίας έχουν σημαντικά χαμηλότερο φορτίο PGM. Επίσης, όσον αφορά το είδος της κυκλοφορίας, έχει αποδειχτεί πως σε περιοχές όπου τα αυτοκίνητα εκτελούν πολλές στάσεις και κινούνται με μεταβαλλόμενη ταχύτητα, η εκπομπή PGM είναι αρκετά μεγαλύτερη συγκριτικά με περιοχές όπου τα οχήματα κινούνται με σταθερή μέση ταχύτητα τα 80 km/h. Μια ιδιαίτερη περίπτωση μελέτης αποτελεί το οδόστρωμα σήραγγας, καθώς παραμένει σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστο από τις καιρικές συνθήκες και ειδικότερα από βροχές. Επομένως, οι συγκεντρώσεις PGM εκεί αντικατοπτρίζουν πιο ρεαλιστικά την πραγματική εκπομπή PGM στο περιβάλλον από καταλύτες αυτοκινήτων.

Συνοπτικά, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι συγκεντρώσεις των PGM στην οδική σκόνη μπορούν να συγκριθούν με τις συγκεντρώσεις σε φτωχά μεταλλεύματα όπως αυτά του Καναδά, όπου συγκεκριμένα για τον λευκόχρυσο, η συγκέντρωσή του είναι μικρότερη από 1 ppm. Ωστόσο, δεν τίθεται θέμα σύγκρισης με τα κυρίαρχα μεταλλεύματα PGM όπως αυτά της Νοτίου Αφρικής, όπου συγκεκριμένα για τον λευκόχρυσο οι περιεκτικότητες κυμαίνονται στο 4-10 ppm. Ετησίως απορρίπτονται μεγάλες ποσότητες PGM και δυστυχώς μικρό ποσοστό από αυτές ανακτάται. Το σκούπισμα της οδικής σκόνης, η συλλογή της και η μεταφορά της προς επεξεργασία και ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων θα πρέπει πλέον να υιοθετηθεί σε παγκόσμια κλίμακα και να μη θεωρείται ασήμαντη διαδικασία δίχως πραγματικό όφελος. Στο Ηνωμένο Βασίλειο, η διαδικασία αυτή αποτελεί ευθύνη της εκάστοτε τοπικής αρχής.

Στην Ελλάδα, αλλά και σε άλλες μεγάλες Ευρωπαϊκές χώρες, κάτι τέτοιο φαντάζει ακόμα απλησίαστο, με συνέπεια σημαντικές ποσότητες πολύτιμων μετάλλων να παραμένουν αναξιοποίητες.

4.4.2 Άλλες πηγές ανάκτησης PGM

Η σκόνη του οδικού δικτύου ωστόσο, δεν είναι το μόνο απόβλητο από το οποίο μπορούν να ανακτηθούν PGM. Συγκεντρώσεις PGM υπάρχουν επίσης σε απόβλητα οδοντοτεχνιτών και οδοντιατρείων καθώς χρησιμοποιούνται σε οδοντικά κράματα, σε φαρμακευτικά απόβλητα, χρησιμοποιούνται ιδίως σε φάρμακα κατά του καρκίνου αλλά και σε απόβλητα εργαστηρίων κατασκευής κοσμημάτων. Όλοι αυτοί οι φορείς PGM μαζί με την απορροή από τους δρόμους κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων, συνιστούν ένα είδος λυματολάσπης με σχετικά υψηλό φορτίο PGM. Γενικότερα, με τον όρο λυματολάσπη εννοούμε το σύνολο των αδιάλυτων στερεών κόκκων που περιέχονται στα λύματα.

Στην Ελβετία, έχει καταγραφεί περιεκτικότητα παλλαδίου στη λυματολάσπη έως και 100 ppb (0,1 ppm). Στις ΗΠΑ, οι συγκεντρώσεις προκαλούν ενδιαφέρον καθώς έχουν καταγραφεί συγκεντρώσεις παλλαδίου πάνω από 10 ppm, αν και οι αντίστοιχες έρευνες πραγματοποιήθηκαν πριν από 40-50 χρόνια. Η Lottermoser (1994) με την σειρά της, ανέφερε δεδομένα δειγματοληψίας λάσπης σε περισσότερες από τριάντα γερμανικές πόλεις και οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 38 ppb (0,038 ppm) έως 1 ppm για το παλλάδιο και 10-130 ppb (0,01 - 0,13 ppm) για την πλατίνα. Παρ' όλες τις έρευνες και εκτιμήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί, είναι δύσκολο να εκτιμήσουμε με ασφάλεια τις περιεκτικότητες των PGM στη λυματολάσπη καθώς η σύστασή της επηρεάζεται από τυχαία γεγονότα και παράγοντες. Για παράδειγμα, μία ασυνήθιστα ογκώδης απόρριψη λυμάτων από κάποια τοπική βιομηχανία στο σύστημα λυμάτων, ενδεχομένως να οδηγήσει σε μεγάλο όγκο λυματολάσπης στην μονάδα επεξεργασίας και συνεπώς να μειωθεί (αραιώσει) κατά πολύ η συγκέντρωση των PGM. Αντίστοιχα, σε ορισμένα δείγματα λυματολάσπης πιθανόν να περιέχονται απορροές βροχοπτώσεων και σε άλλα όχι. Για αυτόν τον λόγο, οι εκτιμήσεις πρέπει να γίνονται με προσοχή, και να λαμβάνονται δεδομένα για μια μεγάλη χρονική περίοδο.

Ως πρώτο βήμα, η λυματολάσπη αποστραγγίζεται χρησιμοποιώντας πυκνωτικό βαρύτητας, φυγοκεντρείται και στη συνέχεια ξηραίνεται θερμικά. Ακόμα

και σήμερα, σε πολλές χώρες , δεν ακολουθούνται διαδικασίες ανάκτησης των PGM παρά μόνο αποτέφρωση και έπειτα είτε υγειονομική ταφή της τέφρας είτε χρησιμοποίησή της στην κατασκευαστικό κλάδο. Είναι περιττό να αναφέρουμε πως μεγάλες ποσότητες πολύτιμων μετάλλων πάνε χαμένες και ένα ενδεχομένως αστικό ορυχείο μένει αναξιοποίητο.

PGM μπορούν να ανακτηθούν και από την ανακύκλωση άλλων συσκευών, όπως διαφόρων ηλεκτρονικών, ηλεκτρικών συσκευών και κλιβάνων. Ορισμένοι κλίβανοι έχουν επενδεδυμένα τοιχώματα με PGM, αυξάνοντας έτσι την αντοχή των τοιχωμάτων στις υψηλές θερμοκρασίες και στην διάβρωση.

5. Παγκόσμιοι πόροι, προσφορά, ζήτηση και χρηματιστηριακές τιμές των μετάλλων ομάδας πλατίνας

5.1 Παγκόσμιοι πόροι PGM

Οι ανακαλυφθέντες ορυκτοί πόροι περιλαμβάνουν τη συνολική ποσότητα των αναγνωρισμένων ορυκτών πόρων που βρίσκονται στο έδαφος, καθώς και τη σωρευτική παραγωγή του παρελθόντος (U.S. Geological Survey National Mineral Resource Assessment Team, 2000). Οι αναγνωρισμένοι ορυκτοί πόροι αντιπροσωπεύουν το τρέχον απόθεμα υλικού στο έδαφος (αποθέματα ορυκτών) που μπορεί να εξορυχθεί. Οι εταιρείες εξερεύνησης και εξόρυξης έχουν οριοθετήσει περίπου 100.000 μετρικούς τόνους PGM σε όλο τον κόσμο που απομένουν να αξιοποιηθούν. Εκτός από τους πόρους των PGM που έχουν ανακαλυφθεί (ταυτοποιηθεί), επιπλέον κοιτάσματα PGM μπορεί να υπάρχουν ως μη ανακαλυφθέντες πόροι σε περιοχές που βρίσκονται κοντά σε εντοπισμένα αποθέματα.

5.1.2 Μη ανακαλυφθέντες πόροι

Στο συγκρότημα Bushveld, στη Νότια Αφρική, ανεξερεύνητες επεκτάσεις του Merensky Reef και των UG2 κοιτασμάτων, θα μπορούσαν να περιέχουν επιπλέον 33.000 μετρικούς τόνους πλατίνας και 32.000 μετρικούς τόνους παλλαδίου σε βάθος 3 χιλιομέτρων (2014). Παρομοίως, το Platreef στο Bushveld Complex θα μπορούσε να περιέχει περίπου 1.100 μετρικούς τόνους πλατίνας και σχεδόν 1.400 μετρικούς τόνους παλλαδίου (με βάση μια μέση εκτίμηση σε βάθος 1 km). Το Great Dyke της Ζιμπάμπουε θα μπορούσε να περιέχει έως και 6.900 μετρικούς τόνους μη ανακαλυφθέντων πλατίνας, παλλαδίου και ροδίου (2014). Περίπου 305 μετρικοί τόνοι πλατίνας και παλλαδίου έχουν παραχθεί από τον ύφαλο J-M στο συγκρότημα Stillwater της Μοντάνα και εκτιμήσεις δείχνουν ότι υπάρχουν επιπλέον 2.200 μετρικοί τόνοι. Οι γεωλογικές εκτιμήσεις υποδηλώνουν ότι θα μπορούσαν να υπάρχουν ακόμη 1.000 έως 6.200 μετρικοί τόνοι πλατίνας και παλλαδίου. Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν, γίνεται κατανοητό πως η επιστημονική κοινότητα δεν είναι σε θέση ακριβούς προσδιορισμού των αποθεμάτων PGM. Τα αναγνωρισμένα και ταυτοποιημένα αποθέματα αγγίζουν τους 100.000 τόνους ενώ εκτιμάται πως υπάρχουν παγκοσμίως πάνω από 80.000 μη ανακαλυφθέντες τόνοι PGM, σε περιοχές

γειτονικές των αναγνωρισμένων αποθεμάτων. Επίσης, μεγάλες ποσότητες μη ανακαλυφθέντων κοιτασμάτων εκτιμάται να υπάρχουν σε διάφορες περιοχές του πλανήτη όπου δεν υπάρχουν αναγνωρισμένα κοιτάσματα ή διαθέτουμε λίγες πληροφορίες λόγω των μικρών επιχειρήσεων εξόρυξης. Συγκεκριμένα, στην Αλάσκα, στη Φινλανδία και στη Wrangellia των Η.Π.Α. εκτιμάται πως υπάρχουν σημαντικές ποσότητες PGM.

5.2 Παγκόσμια προσφορά PGM - προμήθεια PGM

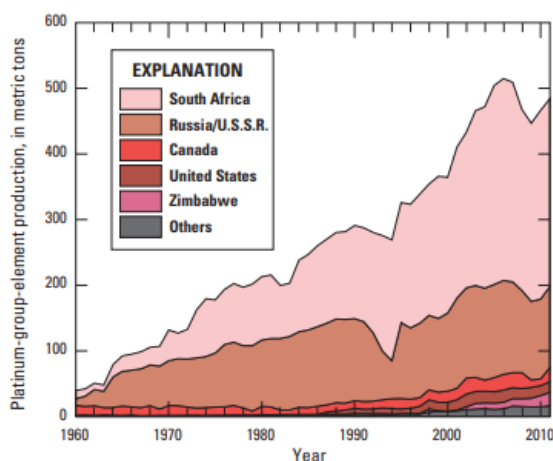
Μέχρι το 1920, σχεδόν όλη η παραγωγή PGM στον κόσμο προερχόταν από αποθέματα ορυκτών στη Ρωσία και την Κολομβία. Η ανακάλυψη αποθεμάτων νικελίου στην περιοχή Sudbury του Οντάριο του Καναδά, τη δεκαετία του 1800 συνέπεσε περίπου με τεχνολογικές καινοτομίες που χρησιμοποίησαν το νικέλιο για την ενίσχυση του παραδοσιακού χάλυβα. Αυτή η τεχνολογική καινοτομία οδήγησε σε εκτεταμένη ανάπτυξη των καταθέσεων Sudbury. Κατά το πρώτο μισό του 20ού αιώνα, η Sudbury παρήγαγε περίπου το 80 τοις εκατό του παγκόσμιου νικελίου. Τα PGM άρχισαν να παράγονται ως υποπροϊόν της εξόρυξης νικελίου στο Sudbury και μέχρι το 1934 ο Καναδάς έγινε ο μεγαλύτερος παραγωγός PGM στον κόσμο.

Η μεγαλύτερη ποσότητα PGM που παράγεται σήμερα προέρχεται από κοιτάσματα ορυκτών που ανακαλύφθηκαν στην περιοχή Noril'sk-Talnakh της Ρωσίας το 1919 και στη Νότια Αφρική τη δεκαετία του 1920. Η ουσιαστική εκμετάλλευση αυτών των κοιτασμάτων ωστόσο, ξεκίνησε τη δεκαετία του 1960 όταν αυξήθηκαν οι βιομηχανικές απαιτήσεις για PGM. Περίπου την ίδια στιγμή που ανακαλύφθηκαν νέες και εξαιρετικά εμπλουτισμένες με PGM καταθέσεις στην περιοχή Noril'sk-Talnakh στη Ρωσία, η Anglo American Platinum Ltd. κέρδισε μερίδιο ελέγχου στη βιομηχανία των PGM στη Νότια Αφρική και η Νότια Αφρική σημείωσε οικονομική άνθηση. Ως αποτέλεσμα, ξεκινώντας από τη δεκαετία του 1960, η παραγωγή PGM να αυξηθεί στη Νότια Αφρική και τη Σοβιετική Ένωση (Ρωσία). Έτσι, η Νότια Αφρική έγινε, και εξακολουθεί να είναι, ο κορυφαίος παραγωγός πλατίνας και ροδίου, και η Ρωσία ήταν και είναι ο κορυφαίος παραγωγός παλλαδίου στον κόσμο.

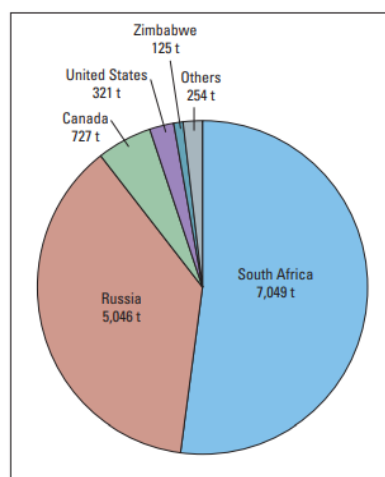
Από το 1900 έως το 2011, περίπου 14.200 μετρικοί τόνοι PGM παρήχθησαν , και περίπου το 95% αυτής της ποσότητας (περίπου 13.500 μετρικοί τόνοι) παρήχθη από το 1960 και μετά. Η ανάλυση της παραγωγής ανά χώρα δείχνει ότι περίπου το 90% της παραγωγής από το 1900 προέρχεται από τη Νότια Αφρική και τη Ρωσία. Ο

Καναδάς, οι Ηνωμένες Πολιτείες και η Ζιμπάμπουε αντιπροσώπευαν το 5 τοις εκατό, το 2 τοις εκατό και το 1 τοις εκατό της παραγωγής, αντίστοιχα.

Μια δευτερεύουσα παραγωγή πλατίνας, παλλαδίου και ροδίου επιτυγχάνεται μέσω της ανακύκλωσης καταλυτικών μετατροπέων από οχήματα, κοσμήματα και ηλεκτρονικό εξοπλισμό στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Οι όγκοι ανακύκλωσης εξαρτώνται κάθε φορά από τις τιμές των PGM. Οι υψηλότερες τιμές συνήθως οδηγούν σε υψηλότερους όγκους ανακύκλωσης λόγω του μεγαλύτερου κινήτρου για ανακύκλωση. Η ανακυκλωμένη πλατίνα, το παλλάδιο και το ρόδιο παρέχουν σημαντικό ποσοστό της συνολικής προσφοράς και επαρκούν για να καλύψουν το χάσμα μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης. Για παράδειγμα, το 2011, περίπου το 24 τοις εκατό της συνολικής προσφοράς πλατίνας και παλλαδίου και περίπου το 27 τοις εκατό της συνολικής προσφοράς ροδίου αποκτήθηκε μέσω ανακύκλωσης.



Εικόνα 5.1 Παγκόσμια παραγωγή PGM την περίοδο 1960-2011 [4]



Εικόνα 5.2 Συνολική παραγωγή PGM ανά χώρα [4]

Παραπάνω απεικονίζεται στα αριστερά διάγραμμα που δείχνει την παγκόσμια παραγωγή στοιχείων ομάδας πλατίνας, ανά χώρα και έτος, από το 1960 έως το 2011. Τα επίπεδα του γραφήματος τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο, σχηματίζοντας ένα αθροιστικό σύνολο. Στα δεξιά απεικονίζεται η παγκόσμια παραγωγή PGM από το 1960 έως το 2011 σε γράφημα πίτας. Τα δεδομένα προέρχονται από το Προεδρείο Μεταλλείων των ΗΠΑ και της Γεωλογικής Έρευνας των Η.Π.Α. (1997-2016).

World Mine Production and Reserves:

	Mine production				PGM Reserves ⁹
	Palladium 2018	Palladium 2019*	Platinum 2018	Platinum 2019*	
United States	14,300	12,000	4,160	3,600	900,000
Canada	20,000	20,000	7,400	7,400	310,000
Russia	90,000	86,000	22,000	22,000	3,900,000
South Africa	80,600	80,000	137,000	130,000	63,000,000
Zimbabwe	12,000	12,000	15,000	15,000	1,200,000
Other countries	2,920	3,000	4,470	4,300	NA
World total (rounded)	220,000	210,000	190,000	180,000	69,000,000

Πίνακας 5.1 Παγκόσμια παραγωγή παλλαδίου και πλατίνας σε κιλά, τα έτη 2018 και 2019, ανά χώρα, και τα εναπομείναντα συνολικά αποθέματα (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020) [5]

Η προμήθεια PGM από πρωτογενείς και δευτερογενείς πηγές φαίνεται να ικανοποιεί σήμερα τη παγκόσμια ζήτηση. Ακόμα και αν η ζήτηση αυξηθεί (όπως σίγουρα θα γίνει), οι ορυκτοί πόροι που εντοπίζονται στο έδαφος φαίνεται να επαρκούν για να καλύψουν τις ανάγκες του κόσμου για αρκετές δεκαετίες. Ωστόσο, η κατανομή των αποθεμάτων σε λίγα μέρη του πλανήτη, και η δυσκολία εξόρυξής τους, καθιστά την αλυσίδα εφοδιασμού των PGM ευαίσθητη και ευάλωτη σε διακοπή.

5.3 Μελλοντική ζήτηση και οι πιθανοί κίνδυνοι για την προσφορά

Η ζήτηση για PGM διαρκώς αυξάνεται, καθώς η αυστηροποίηση των περιβαλλοντικών κανονισμών αλλά και οι νέες τεχνολογίες επιτάσσουν μεγαλύτερες ποσότητες PGM. Η χρήση τους στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων αναμένεται να αυξηθεί καθώς τα αυστηρότερα πρότυπα εκπομπών αυτοκινήτων υιοθετούνται παγκοσμίως. Μια ανερχόμενη βιομηχανική χρήση πλατίνας είναι οι κυψέλες καυσίμου, οι οποίες χρησιμοποιούνται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στα ηλεκτροκίνητα αυτοκίνητα, στα σπίτια και στις επιχειρήσεις. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ηλεκτρισμό μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, διασπώντας μόρια υδρογόνου και φέρνοντάς τα σε επαφή με μόρια οξυγόνου πάνω σε έναν καταλύτη, όπως η πλατίνα, και παράγουν ως εκπομπές μόνο νερό και διοξείδιο του άνθρακα.

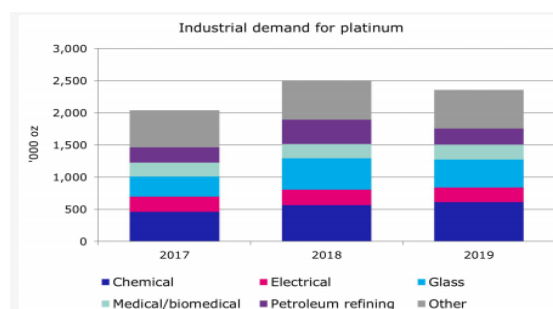
Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για να εξακριβωθεί αν τα αναγνωρισμένα αποθέματα των PGM επαρκούν για την κάλυψη της αναμενόμενης ζήτησης. Συμπεριλαμβάνοντας και τις ποσότητες ανακυκλωμένων PGM ως πηγή μετάλλων, οι μελέτες δείχνουν ότι υπάρχουν επαρκείς πόροι PGM στο έδαφος για την κάλυψη της προβλεπόμενης ζήτησης πλατίνας έως τα μέσα του 21ου αιώνα. Μόνο τα

αποθέματα ορυκτών στο συγκρότημα Bushveld , θα ήταν επαρκή για την κάλυψη της παγκόσμιας ζήτησης πλατίνας έως το 2040 (υποθέτοντας ετήσια αύξηση της κατανάλωσης πλατίνας κατά 2%). Τα μεγάλα αποθέματα των PGM που έχουν αναγνωρισθεί και χαρτογραφηθεί, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα να βρεθούν πρόσθετοι μη ανακαλυφθέντες ορυκτοί πόροι, κάνει την επιστημονική κοινότητα να πιστεύει πως η ποσότητα των αποθεμάτων δεν θα αποτελέσει περιορισμό για την κάλυψη της ζήτησης για πολλές δεκαετίες. Η προσφορά των PGM είναι πιθανότερο να επηρεαστεί από κοινωνικούς, περιβαλλοντικούς, πολιτικούς και οικονομικούς παράγοντες παρά από γεωλογικά ζητήματα ή εξάντληση πόρων.

Οι διακυμάνσεις στις μέσες ετήσιες τιμές των PGM τα τελευταία 40 χρόνια δείχνουν πώς κάποιες συγκυρίες και πολιτικές θα μπορούσαν να επηρεάσουν την παγκόσμια προσφορά και ζήτηση ορυκτών εμπορευμάτων. Ορισμένα γεγονότα, όπως το εμπάργκο πετρελαίου στα μέσα της δεκαετίας του 1970 και η παγκόσμια ύφεση που ξεκίνησε το 2008, επηρέασαν όλες τις τιμές των μετάλλων (όχι μόνο τις τιμές των PGM). Άλλες αλλαγές μπορούν να προκύψουν από νέες πολιτικές και νομοθεσίες που ακολουθά μία ή περισσότερες κυβερνήσεις. Για παράδειγμα, στα μέσα της δεκαετίας του 1970, οι καταλυτικοί μετατροπείς, οι οποίοι χρησιμοποιούν PGM ως καταλύτες, εγκαταστάθηκαν σε αυτοκίνητα για να πληρούν τα πρότυπα αέρα που ορίζονταν στις τροποποιήσεις του Clean Air Act του 1970. Η ευρεία υιοθέτηση καταλυτικών μετατροπέων, πρώτα στις Ηνωμένες Πολιτείες τη δεκαετία του 1970, στη συνέχεια στην Ευρωπαϊκή Ένωση και την Ιαπωνία, αύξησε τη ζήτηση για PGM. Η προμήθεια παλλαδίου διακόπηκε το 1999 και το 2000 επειδή η ρωσική κυβέρνηση εμπόδισε προσωρινά την εξαγωγή αυτού του μετάλλου (Η Διάσκεψη των Ηνωμένων Εθνών για το εμπόριο και την ανάπτυξη). Υπάρχουν επίσης παράγοντες που σχετίζονται άμεσα με την παραγωγή ορυκτών, οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν αστάθεια στην παγκόσμια προμήθεια PGM. Για παράδειγμα, προβλήματα σε ένα διυλιστήριο στο Rustenburg, στη Νότια Αφρική το 1989, προκάλεσαν μείωση της παγκόσμιας προσφοράς ροδίου. Η προμήθεια PGM επηρεάστηκε επίσης από τις διακοπές εργασίας και τις απεργίες ανθρακωρύχων στη Νότια Αφρική το 1986, 2011 και 2012. Ειδικότερα η παραγωγή της Αφρικής θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι είναι πολύ ευάλωτη καθώς οι χώρες αυτές χαρακτηρίζονται από έντονη κοινωνικοπολιτική και οικονομική αστάθεια. Η παραγωγή PGM απαιτεί ενέργεια και νερό, τα οποία και τα δύο βρίσκονται σε έλλειψη τροφοδοσίας στη νότια Αφρική. Τον Ιανουάριο του 2008, η βιομηχανία

εξόρυξης της Νοτίου Αφρικής έκλεισε για λίγο όλες σχεδόν τις δραστηριότητές της λόγω της επισφαλούς παροχής ηλεκτρικής ενέργειας. Περίπου το ένα τέταρτο της εγκατεστημένης παραγωγικής ικανότητας δεν ήταν διαθέσιμο λόγω βλαβών του συστήματος, διαδικασιών συντήρησης και έλλειψης του άνθρακα που χρησιμοποιείται σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Η ικανότητα εξόρυξης στο συγκρότημα Bushveld στη Νότια Αφρική, περιορίζεται από την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος καθώς επίσης και από την παροχή νερού, τα οποία είναι απαραίτητα για τον εξευγενισμό των μετάλλων. Εάν η παροχή νερού είναι περιορισμένη, τότε η παραγωγή επηρεάζεται. Όλα αυτά τα απρόβλεπτα περιστατικά, μπορούν να προκαλέσουν αναταραχές στην προμήθεια PGM και συνεπώς μεταβολές στην χρηματιστηριακή τους αξία.

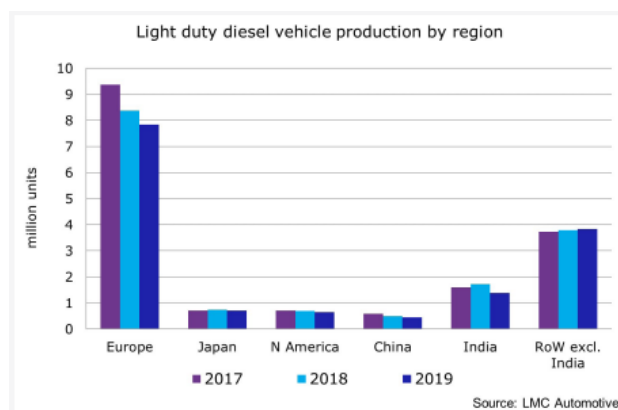
5.4 Παγκόσμια ζήτηση πλατίνας



Εικόνα 5.3 Ζήτηση πλατίνας στην βιομηχανία τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

Platinum Demand: Industrial '000 oz			
	2017	2018	2019
Chemical	462	565	613
Electrical	233	240	224
Glass	314	488	439
Medical & Biomedical	220	222	229
Petroleum	234	377	253
Other	575	601	600
Total	2,038	2,493	2,358

Εικόνα 5.4 Ζήτηση πλατίνας στην βιομηχανία τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

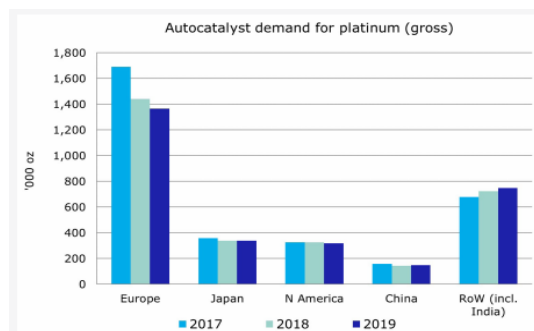


Εικόνα 5.5 Παραγωγή μικρών πετρελαιοκίνητων οχημάτων ανά περιοχή τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

Platinum Demand: Jewellery '000 oz									
	Gross			Recycling			Net		
	2017	2018	2019	2017	2018	2019	2017	2018	2019
Europe	176	191	190	-5	-5	-5	171	186	185
Japan	305	296	297	-222	-185	-208	83	111	89
North America	225	224	224	0	0	0	225	224	224
China	1,470	1,316	1,119	-515	-526	-490	955	790	629
Rest of World	211	234	252	-4	-4	-5	207	230	247
Total	2,387	2,261	2,082	-746	-720	-708	1,641	1,541	1,374

Εικόνα 5.6 Ζήτηση πλατίνας στην βιομηχανία των κοσμημάτων τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

Platinum Demand: Autocatalyst '000 oz (Gross)			
	2017	2018	2019
Europe	1,691	1,440	1,365
Japan	358	337	337
North America	325	325	317
China	157	143	147
Rest of World	677	722	747
Total	3,208	2,967	2,913



Εικόνα 5.7 Ζήτηση πλατίνας για χρήση σε καταλύτες αυτοκινήτων τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

Εικόνα 5.8 Ζήτηση πλατίνας για χρήση σε καταλύτες αυτοκινήτων τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

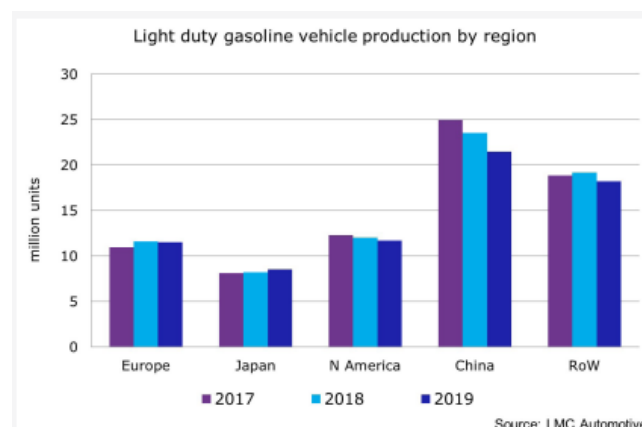
5.5 Παγκόσμια ζήτηση παλλαδίου

Palladium Supply and Demand '000 oz			
Supply	2017	2018	2019
South Africa	2,547	2,543	2,648
Russia	2,452	2,976	2,802
Others	1,452	1,487	1,444
Total Supply	6,451	7,006	6,894
Gross Demand			
Autocatalyst	8,462	8,782	9,677
Jewellery	167	148	140
Industrial	1,820	1,848	1,742
Investment	-386	-574	-57
Total Gross Demand	10,063	10,204	11,502
Recycling	-2,861	-3,121	-3,416
Total Net demand	7,202	7,083	8,086
Movements in Stocks	-751	-77	-1,192

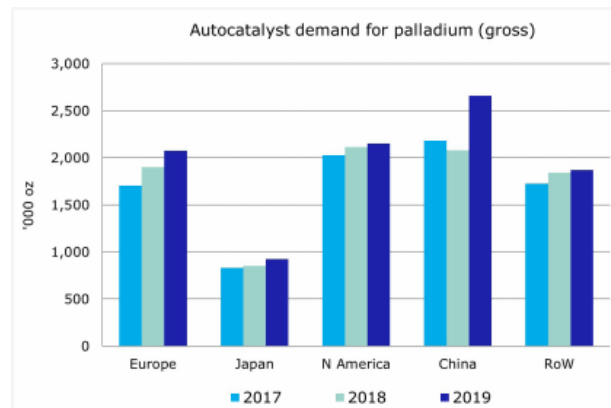
Εικόνα 5.9 Προμήθεια, ζήτηση παλλαδίου και ισοζύγιο αποθεμάτων τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

Palladium Demand: Autocatalyst '000 oz (Gross)			
	2017	2018	2019
Europe	1,701	1,899	2,075
Japan	829	851	923
North America	2,028	2,114	2,150
China	2,179	2,080	2,658
Rest of World	1,725	1,838	1,871
Total	8,462	8,782	9,677

Εικόνα 5.10 Ζήτηση παλλαδίου για καταλύτες αυτοκινήτων τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]



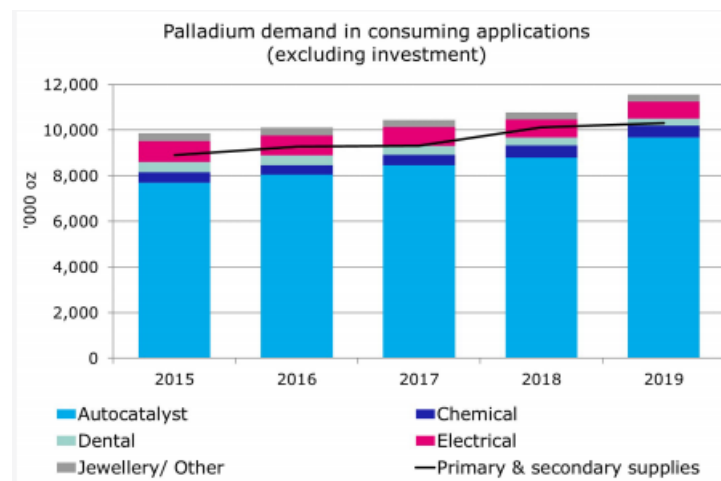
Εικόνα 5.11 Παραγωγή μικρών βενζινοκίνητων οχημάτων ανά περιοχή τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]



Εικόνα 5.12 Ζήτηση παλλαδίου για καταλύτες αυτοκινήτων τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

Palladium Demand: Industrial '000 oz			
	2017	2018	2019
Chemical	442	545	511
Dental	391	358	323
Electrical	843	768	728
Other	144	177	180
Total	1,820	1,848	1,742

Εικόνα 5.13 Ζήτηση παλλαδίου στην βιομηχανία τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

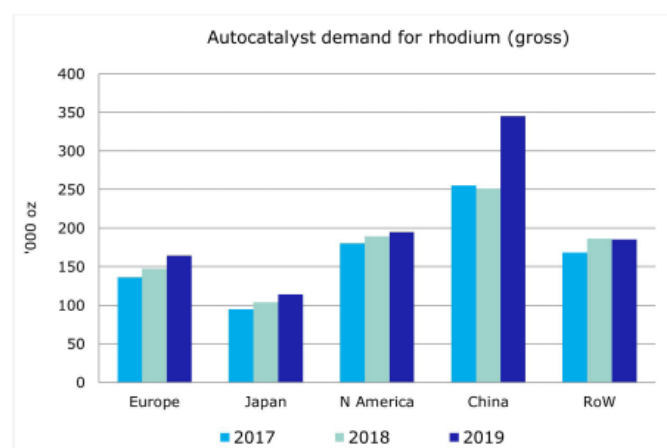


Εικόνα 5.14 Ζήτηση παλλαδίου σε διάφορες εφαρμογές [7]

5.6 Παγκόσμια ζήτηση ροδίου

Rhodium Supply and Demand '000 oz			
Supply	2017	2018	2019
South Africa	611	618	621
Russia	78	69	59
Others	70	70	66
Total Supply	759	757	746
Gross Demand			
Autocatalyst	834	877	1,003
Other	207	165	141
Total Gross Demand	1,041	1,042	1,144
Recycling	-310	-335	-372
Total Net demand	731	707	772
Movements in Stocks	28	50	-26

Εικόνα 5.15 Προμήθεια και ζήτηση ροδίου τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]



Εικόνα 5.16 Ζήτηση ροδίου για καταλύτες αυτοκινήτων τα έτη 2017, 2018, 2019 [7]

Rhodium Demand: Industrial '000 oz			
	2017	2018	2019
Chemical	72	63	62
Electrical	5	5	5
Glass	110	110	53
Other	20	-13	21
Total	207	165	141

Εικόνα 5.17 Ζήτηση ροδίου στην βιομηχανία [7]

5.7 Τιμές των PGM

Η παραγωγή PGM στη Νότια Αφρική το 2019, στον κορυφαίο προμηθευτή του κόσμου, μειώθηκε κατά 4% σε σύγκριση με εκείνη του 2018 λόγω του αυξημένου κόστους εργασίας, του αυξημένου κόστους ηλεκτρικής ενέργειας, της ασταθούς παροχής ηλεκτρικής ενέργειας και των δυσκολιών που σχετίζονται με την εξόρυξη σε πολύ μεγάλα βάθη. Οι εκτιμώμενες ετήσιες μέσες τιμές του ιριδίου, του παλλαδίου, του ροδίου και του ρουθηνίου αυξήθηκαν κατά 15%, 41%, 50% και 8%, αντίστοιχα, σε σύγκριση με τις τιμές του 2018. Η εκτιμώμενη μέση ετήσια τιμή της πλατίνας ήταν 3% χαμηλότερη από αυτήν του 2018, συνεχίζοντας την πενταετή τάση μείωσης των τιμών της. Η τιμή του παλλαδίου παρέμεινε υψηλότερη από εκείνη της πλατίνας το 2019, με τις τιμές του παλλαδίου να ξεπερνούν το προηγούμενο υψηλό των 1.036,82 δολαρίων τον Ιανουάριο του 2013 και οι τιμές της πλατίνας μειώθηκαν στο χαμηλότερο επίπεδο σε μια δεκαετία.

Η τιμή του ροδίου κατά το 2020 σημείωσε αύξηση περίπου 100% διπλασιάζοντας την τιμή του (Φεβρουάριος του 2020 - Φεβρουάριος του 2021). Το παλλάδιο από την άλλη σημείωσε μείωση 10% ενώ η πλατίνα αύξησε κατά 27%.

Ακολουθούν παρακάτω οι πίνακες συσχέτισης δολαρίου - ευρώ και ευγενούς ουγγιάς - γραμμαρίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα γραφήματα τιμών των πολύτιμων μετάλλων κατά την διάρκεια των τριών τελευταίων ετών.

Μετατροπή \$ σε €		
\$	€/ \$	€
x	1,17	x / 1,17

Πίνακας 5.2

Μετατροπή Troy oz σε gr		
Troy oz		gr
1	31,1034768	31,10

Πίνακας 5.3

5.7.1 Γραφήματα τιμών από τον Σεπτέμβριο του 1992 έως τον Απρίλιο του 2021



Εικόνα 5.18 Η τιμή της πλατίνας 1992-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade

<https://www.ecotradegroup.com/el/>



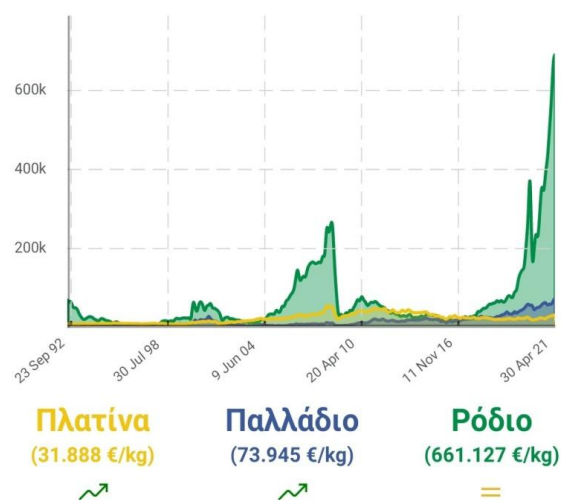
Εικόνα 5.19 Η τιμή του παλλάδιου 1992-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade

<https://www.ecotradegroup.com/el/>



Εικόνα 5.20 Η τιμή του ροδίου 1992-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade

<https://www.ecotradegroup.com/el/>



Εικόνα 5.21 Οι τιμές των PGM 1992-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade

<https://www.ecotradegroup.com/el/>

5.7.2 Γραφήματα πενταετίας 2016-2021



Εικόνα 5.22 Τιμή πλατίνας 2016-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade

<https://www.ecotradegroup.com/el/>



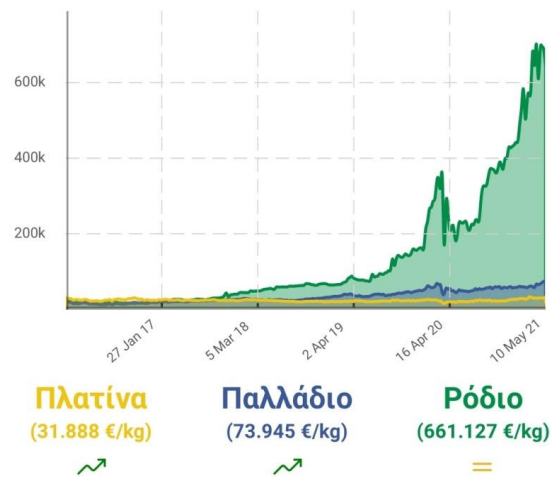
Εικόνα 5.23 Τιμή παλλάδιου 2016-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade

<https://www.ecotradegroup.com/el/>



Εικόνα 5.24 Τιμή ροδίου 2016-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade

<https://www.ecotradegroup.com/el/>



Εικόνα 5.25 Οι τιμές των PGM 2016-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade

<https://www.ecotradegroup.com/el/>

5.7.3 Γραφήματα του έτους 2020-2021



Εικόνα 5.26 Τιμή πλατίνας 2020-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade
<https://www.ecotradegroup.com/el/>



Εικόνα 5.27 Τιμή παλλάδιου 2020-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade
<https://www.ecotradegroup.com/el/>



Εικόνα 5.28 Τιμή ροδίου 2020-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade
<https://www.ecotradegroup.com/el/>



Εικόνα 5.29 Οι τιμές των PGM 2020-2021, από την συνδρομητική εφαρμογή της ecotrade
<https://www.ecotradegroup.com/el/>

6. Ο καταλύτης στην αυτοκίνηση

6.1 Δομή του καταλύτη αυτοκινήτου

1) Συμβατικοί καταλύτες βενζινοκίνητων

Ο καταλύτης αποτελείται από μία εξωτερική κάσα ανοξείδωτου χάλυβα ή αλουμινίου (Al). Εσωτερικά της κάσας συναντάμε μία θήκη μέσα στην οποία υπάρχει ο μεταλλικός ή κεραμικός μονόλιθος, ο οποίος μοιάζει με κηρήθρα. Το 90% των καταλυτικών μετατροπών διαθέτει κεραμικό μονόλιθο (υπόστρωμα) που αποτελείται από κορδιερίτη* ($(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$). Επιφανειακά του μονόλιθου υπάρχει μία στρώση (washcoat) η οποία περιέχει κυρίως οξείδιο του δημητρίου CeO_2 και συχνά και άλλα οξείδια όπως τιτανίου, ζirkονίου και λανθανίου. Υπάρχουν ωστόσο και μεταλλικοί μονόλιθοι από Kanthal (υπόστρωμα από FeCrAl), οι οποίοι αποτελούν το 10% των συνολικών καταλυτών. Μέσα στο washcoat προστίθενται τα ευγενή μέταλλα, όπως παλλάδιο, λευκόχρυσος και ρόδιο. Το παλλάδιο συνήθως βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα από την πλατίνα, ενώ το ρόδιο βρίσκεται στη χαμηλότερη συγκέντρωση. Η κηρήθρα αποτελείται από πολλά κανάλια, μορφολογία που προσφέρει μεγάλη επιφάνεια επαφής των καυσαερίων με τα πολύτιμα μέταλλα και συνεπώς υποβοηθά τις χημικές αντιδράσεις.

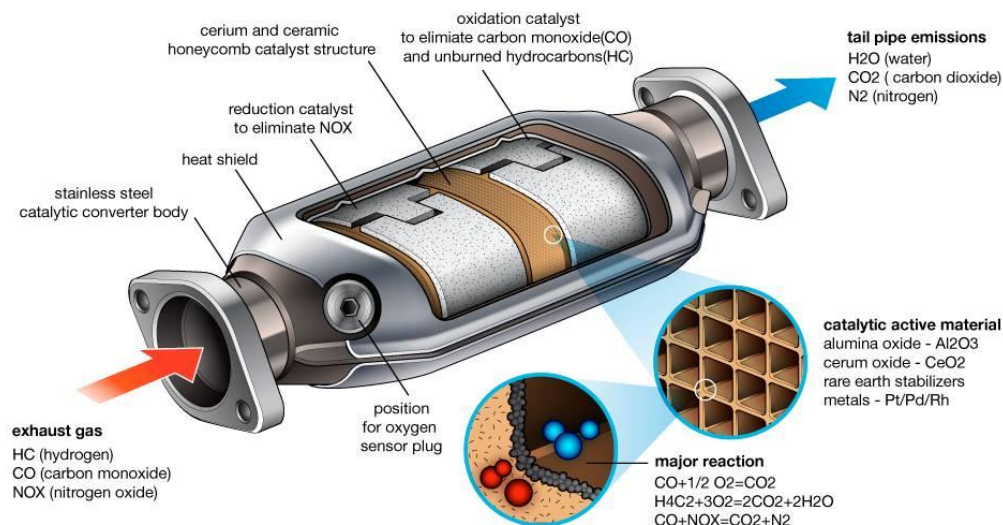
*κορδιερίτης : ορυκτό το οποίο αποτελείται από 50% SiO_2 , 36% Al_2O_3 , 14% MgO και πολύ μικρές ποσότητες Na_2O , Fe_2O_3 , CaO . Σημείο τήξης 1460°C .

2) Καταλύτες πετρελαιοκίνητων

Η δομή τους είναι παρόμοια, με την διαφορά ότι δεν έχουν βάση αλουμίνα Al_2O_3 αλλά silicon carbide SiC (καρβίδιο του πυριτίου) και διαθέτουν επίσης φίλτρο μικροσωματιδίων DPF (Diesel Particulate Filter). Επίσης, οι καταλύτες των πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων διαθέτουν μεγαλύτερη ποσότητα πλατίνας έναντι παλλαδίου και η παρουσία ροδίου εκτιμάται αμφίβολη. Αυτοί οι καταλύτες δεν είναι δραστηκοί για την αναγωγή των NO_x επειδή οποιοδήποτε αναγωγικό μέσο θα αντιδρούσε πρώτα με την υψηλή συγκέντρωση του O_2 στα καυσαέρια του ντίζελ. Η αναγωγή των οξειδίων του αζώτου γίνεται είτε με την τεχνική της επιλεκτικής καταλυτικής αναγωγής SCR (Selective Catalytic Reduction) είτε με προσροφητές NO_x . Η ιδιαιτερότητα των καρβιδίων είναι η εξαιρετικά υψηλή θερμοκρασία τήξεως που διαθέτουν, 2830°C . Επομένως, καθίσταται δύσκολη η εφαρμογή της

πυρομεταλλουργίας για την ανάκτηση των πολύτιμων λίθων , καθώς απαιτούνται φούρνοι υψηλών θερμοκρασιών και εξοπλισμός που να αντέχει σε τέτοιες θερμοκρασίες. Το πρόβλημα με τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα είναι η υψηλή παραγωγή οργανικών μικροσωματιδίων που συνοψίζονται υπό τον όρο αιθάλη. Η αιθάλη προκαλεί σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση καθώς επίσης πολλά είναι τα προβλήματα που μπορεί να προκαλέσει στον ανθρώπινο οργανισμό. Για αυτόν τον λόγο πλέον κρίνεται απαραίτητο το φίλτρο DPF το οποίο παγιδεύει τα μικροσωματίδια. Τα πιο κοινά φίλτρα κατασκευάζονται από κορδιερίτη που χρησιμοποιείται και στον πυρήνα των καταλυτικών μετατροπών. Τα φίλτρα κορδιερίτη εξασφαλίζουν τέλεια αποτελεσματικότητα φιλτραρίσματος, είναι οικονομικά και έχουν θερμικές ιδιότητες που καθιστούν εύκολη την κατασκευή του περιβλήματός τους. Οι πυρήνες των φίλτρων μοιάζουν με πυρήνες των καταλυτικών μετατροπών που έχουν μπλοκαρισμένους τους εξωτερικούς πόρους. Οι φραγμοί αυτοί αναγκάζουν τα καυσαέρια να περάσουν από τα τοιχώματα των φίλτρων και τα σωματίδια αιθάλης συγκεντρώνονται στην εσωτερική επιφάνειά του.

Οι μεταλλικοί μετατροπείς έχουν δείξει πλεονεκτήματα έναντι των φυσικών ιδιοτήτων των κεραμικών μετατροπών, όπως μικρότερο πάχος τοιχώματος και χαμηλότερη θερμική αντίσταση, χαρακτηριστικά που ενισχύουν την ροή των καυσαερίων μέσω του μεταλλικού δικτύου και συνεπώς την ιπποδύναμη. Επιπλέον, οι μεταλλικοί μονόλιθοι είναι πιο εύκολοι στην τοποθέτηση εντός του κελύφους, λιγότερο εύθραυστοι και πιο ανθεκτικοί σε δονήσεις. Από την άλλη πλευρά, παρουσιάζονται ζητήματα προσκόλλησης του washcoat πάνω σε μεταλλικά μέρη κατά την διάρκεια κύκλων ψύξης - θέρμανσης.



Εικόνα 6.1 <https://sites.google.com/site/nanocatalyticconverters>

6.2 Καταλυτική σημασία των PGM- σκοπός του καταλύτη - μηχανισμός λειτουργίας

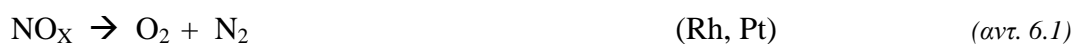
Η επιλογή των PGM ως ενεργά καταλυτικά υλικά σε καταλύτες αυτοκινήτων ήταν το αποτέλεσμα τριών παραγόντων:

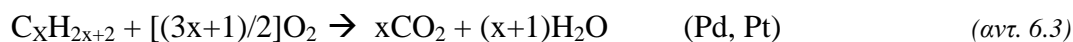
- Μόνο τα PGM είχαν την δυνατότητα να "φιλτράρουν" τους ρύπους στους τόσο σύντομους χρόνους παραμονής τους εντός του καταλύτη. Το έργο τους είναι ακόμα σημαντικότερο αν αναλογιστεί κανείς το μέγεθος των ογκομετρικών ροών των καυσαερίων σε σχέση με το μέγεθος του καταλύτη που θα μπορούσε να τοποθετηθεί στον διαθέσιμο χώρο.
- Τα PGM είναι οι μόνοι καταλύτες με την απαιτούμενη αντίσταση στη δηλητηρίαση από υπολείμματα οξειδίων του θείου στα καυσαέρια.
- Τα PGM είναι λιγότερο επιρρεπή (αλλά όχι εντελώς ανθεκτικά) σε αδρανοποίηση της καταλυτικής τους δράση όταν υποβάλλονται σε υψηλές θερμοκρασίες υπό την παρουσία μονωτικών οξειδίων Al, Ce, Zr, κ.λπ. Τα οξείδια αυτά αποτελούν το υπόστρωμα πάνω στο οποίο διασπείρονται τα PGM.

Σκοπός του καταλύτη αυτοκινήτων είναι η μετατροπή των προϊόντων καύσης (καυσαερίων) από επιβλαβείς ενώσεις για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, σε λιγότερο επιβλαβείς ενώσεις. Παλαιότερα, οι καταλύτες είχαν μονοδιάστατη δράση,

επιτυγχάνοντας μόνο την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και κάποιων άκαυστων υδρογονανθράκων. Ο τριών δρόμων καταλυτικός μετατροπέας (three way auto catalyst) για τη μείωση των εκπομπών καυσαερίων, εισήχθη στην Ευρώπη στα τέλη της δεκαετίας του 1980. Από τον Ιανουάριο του 1993, είναι υποχρεωτικό, όλα τα νέα αυτοκίνητα που πωλούντο εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης, να διαθέτουν καταλύτη. Οι σύγχρονοι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς μειώνουν την εκπομπή οξειδίων του αζώτου, μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων καθώς πέρα από την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (2) και των υδρογονανθράκων (3), πραγματοποιούν και αναγωγή των οξειδίων του αζώτου (1). Πολλές φορές στα καυσαέρια έχουμε σχηματισμό ανεπιθύμητα προϊόντα καύσης όπως το υδρόθειο H₂S και η αμμωνία NH₃. Η προσθήκη νικελίου ή μαγγανίου δρα ενάντια στη συσσώρευση θείου εντός του μονόλιθου. Το περιβαλλοντικό όφελος αυτής της μείωσης ήταν εμφανές με τους τριοδικούς καταλύτες να σημειώνουν μείωση περίπου του 90% του μονοξειδίου του άνθρακα, των άκαυστων υδρογονανθράκων και των οξειδίων του αζώτου. Κατά μέσο όρο, σε διάρκεια ζωής 160.000 χιλιομέτρων ενός καταλυτικού μετατροπέα, περίπου 1500 kg μονοξείδιο του άνθρακα, 290 kg οξειδίων του αζώτου, 140 kg υδρογονανθράκων και 11 kg μεθανίου μειώνονται από τις εκπομπές καυσαερίων χάρη στην χρήση των τριοδικών καταλυτών.

Τα καυσαέρια που παράγονται από έναν κινητήρα αυτοκινήτου είναι τα οξείδια του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα και άκαυστοι υδρογονάνθρακες. Το παλλάδιο και ο λευκόχρυσος (ο πιο δραστικός καταλύτης με διττή δράση) συμβάλλουν στην αποδοτικότερη οξείδωση του μονοξειδίου και των υδρογονανθράκων, μειώνοντας την απαραίτητη ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση. Έτσι, η οξείδωση των επιβλαβών ουσιών γίνεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες και με ρυθμό ταχύτερο χάρη στους καταλύτες. Το μονοξείδιο του άνθρακα οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα και οι υδρογονάνθρακες σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Το ρόδιο καθώς και η πλατίνα, λειτουργούν ως καταλύτες αναγωγής, μετατρέποντας τα οξείδια του αζώτου σε άζωτο και οξυγόνο. Παρακάτω παρουσιάζονται οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εντός του καταλύτη:





Κλειδί για την καταλυτική δράση των μετατροπών είναι η μεγάλη επιφάνεια των καναλιών και η τραχιά επιφάνειά τους. Η επιφάνεια ενός συμβατικού υποστρώματος (μονολίθου) είναι περίπου 3m^2 σε 1dm^3 και πολλαπλασιάζεται σε χιλιάδες m^2 χάρη στο washcoat. Η επίστρωση πλύσης (washcoat) σχηματίζει ακανόνιστη επιφάνεια πολλαπλάσια της επιφάνειας του επίπεδου μονόλιθου, παρέχοντας έτσι περισσότερες ενεργές θέσεις οξείδωσης και αναγωγής των καυσαερίων ερχόμενα σε επαφή με τα PGM. Τα PGM προστίθενται στο washcoat πριν από την εφαρμογή του στον πυρήνα.

Αξίζει να γίνει αναφορά και στην σημασία του φιλτραρίσματος των καυσαερίων από τους καταλύτες των πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων (φίλτρα DPF). Στα καυσαέρια περιέχονται και μικροσωματίδια (particulate matter) τα οποία αποτελούνται από πυρήνες άνθρακα, άκαυστους υδρογονάνθρακες, σταγονίδια υδρογονανθράκων και θεικό ιόν SO_4^{2-} σε νερό και οξείδια του αζώτου NO_x . Τα PM (particulate matter) είναι επιβλαβή τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον άνθρωπο, καθώς λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους μπορούν να καταλήξουν μέσω των πνευμόνων στην κυκλοφορία του αίματος. Για τον λόγο αυτό, οι καταλύτες των πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων πλέον διαθέτουν φίλτρα τα οποία παγιδεύουν τα PM και εν συνεχεία με την βοήθεια των PGM και της θερμότητας των καυσαερίων πραγματοποιείται η καύση των PM προς σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα και νερού. Η καύση των PM είναι μείζουσας σημασίας και για τον ίδιο τον καταλύτη. Τα PM κατακάθονται στα κανάλια του καταλύτη και στα φίλτρα από όπου διέρχονται τα καυσαέρια, και κατά την ψύξη των καυσαερίων τα μικροσωματίδια δημιουργούν συσσωματώματα μπλοκάροντας έτσι την διέλευση του αέρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης του κινητήρα, την κατανάλωση περισσότερου καυσίμου και την αδρανοποίηση του καταλύτη.

6.3 Σύσταση καταλύτη - περιεκτικότητα σε PGM

Αρχικό στάδιο της διαδικασίας ανάκτησης των πολύτιμων λίθων είναι ο θρυμματισμός του καταλύτη σε μορφή σκόνης και έπειτα η ανάδευση της σκόνης ως προς σχηματισμό ενός ομοιογενούς μίγματος. Η σημασία δημιουργίας ομοιογενούς

μίγματος είναι μεγάλη προκειμένου να πραγματοποιηθεί αξιόπιστη ανάλυση της σύστασης του καταλύτη. Πριν την επεξεργασία της σκόνης, γίνεται πάντοτε χρήση ακτινών χ σε δείγμα της, έτσι ώστε να εκτιμηθεί η ποσότητα των PGM που περιέχονται στον καταλύτη. Μία ενδεικτική ανάλυση της χημικής σύνθεσής του παρουσιάζεται παρακάτω:

ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	
Al_2O_3	35,3%
SiO_2	34,8%
MgO	7%
ZrO_2	7,6%
SrO	4,7%
Ce_2O_3	7,1%
PdO_2	0,4%
Rh_2O_3	0,06%

Πίνακας 6.1. Μέτρηση με ακτίνες X ενός καταλύτη. Recovery of Rhodium and Palladium from Spent Automotive Catalyst by a New Extractant (2016), Asghar Karami, Aminreza Ansari, Ehsan Ardestani Javadi, Nasrin Sakhaeian Haji Mohammadi, Ebrahim Bakhtiyaridoost [13]

Table 4. Laboratory chemical analysis of typical spent catalytic converters ceramic honeycomb.

Oxide/Metal	w/w	(ppm)
Ceramic Monolith - Cordierite		
MgO	8.51%	85,100
Al ₂ O ₃	37.15%	371,500
SiO ₂	35.33%	353,300
Poisoning (Lubricants - Fuels)		
Na ₂ O	3.07%	30,700
P ₂ O ₅	1.81%	18,100
CaO	1.16%	11,600
Cr ₂ O ₃	0.80%	8,000
Fe ₂ O ₃	2.44%	24,400
ZnO	0.33%	3,300
BaO	0.77%	7,700
S	0.44%	4,400
C	0.43%	4,300
Catalyst Support (Wash coat)		
TiO ₂	0.29%	25,900
ZrO ₂	4.55%	45,500
La ₂ O ₃	0.29%	2,900
CeO ₂	3.51%	35,100
Catalyst (Noble Metals)		
Pd	0.1364%	1,364
Pt	0.0754%	754
Rh	0.0257%	257
PGMs sum	0.2375%	

Πίνακας 6.2 Μονόλιθος [1]

Αν και υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία πιθανών συνδυασμών PGM στους καταλυτικούς μετατροπείς, τα βιβλιογραφικά δεδομένα υποδηλώνουν ότι η συνολική περιεκτικότητα αυτών των μετάλλων είναι έως 2.000 ppm στο κεραμικό υπόστρωμα. Η περιεκτικότητα του κάθε καταλύτη σε PGM, μπορεί να διαφέρει ανάλογα με το μέγεθος και το είδος του κινητήρα του εκάστοτε οχήματος, καθώς ο κάθε κινητήρας παράγει διαφορετικό όγκο καυσαερίων και συνεπώς απαιτείται διαφορετική φόρτιση PGM στον καταλύτη προκειμένου να επιτευχθεί το κατάλληλο φιλτράρισμα των ρύπων. Το βάρος ενός κεραμικού μονόλιθου εξαρτάται από τον τύπο του οχήματος και κυμαίνεται από 600 έως 4500 g με το μέσο βάρος του να είναι τα 700 g. Πρέπει να γίνει κατανοητό πως υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ των καταλυτών. Η περιεκτικότητα (ποσοστό) των καταλυτών σε πολύτιμα μέταλλα εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

i) από τον κινητήρα του αυτοκινήτου - καθορίζει τον όγκο των καυσαερίων.

- ii) από το είδος του κινητήρα (βενζίνη ή πετρέλαιο) - οι καταλύτες των πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων έχουν μεγαλύτερο ποσοστό πλατίνας και δεν έχουν συνήθως ρόδιο, ενώ των βενζινοκίνητων μεγαλύτερο ποσοστό παλλαδίου.
- iii) από την χρονολογία και τον τόπο κατασκευής και τους υφιστάμενους περιβαλλοντικούς κανονισμούς.
- iv) από κοινωνικοοικονομικές συγκυρίες (διαθεσιμότητα ορυκτών , οικονομικές και κοινωνικοπολιτικές μεταβολές).
- v) από το αν ο καταλύτης είναι γνήσιο ανταλλακτικό ή aftermarket ανταλλακτικό (Original Equipment Manufacturer ή Aftermarket). Οι aftermarket καταλύτες συνήθως έχουν μικροποσότητες πολύτιμων μετάλλων, γεγονός που τους καθιστούν μηδαμινής αξίας.

Επίσης, ένας παράγοντας που καθορίζει την ποσότητα των PGM στους καταλύτες (όχι την περιεκτικότητα ποσοστιαία) είναι φυσικά το μέγεθος του μονόλιθου. Γίνεται λοιπόν κατανοητό πως δεν είναι καθόλου ασφαλές να βγάλουμε ένα μοναδικό συμπέρασμα για την σύσταση των καταλυτών σε PGM.

Ανακεφαλαιώνοντας, στηριζόμενοι σε πείραμα της εταιρείας Μονόλιθος, κατά το οποίο αναλύθηκαν πάνω από 40.000 δείγματα καταλυτών, καταλήγουμε στο ότι ένας χρησιμοποιημένος καταλύτης κατά μέσο όρο διαθέτει ποσοστά 0,26 - 0,3% σε PGM. Ένας κεραμικός μονόλιθος ενός μέσου καταλύτη αποτελείται κατά 0,259% από PGM με αναλογία 10% ρόδιο (0,029%), 60% παλλάδιο (0,158%) και 30% πλατίνα (0,072%), και ζυγίζει 737gr. Ένας μεταλλικός μονόλιθος αντίστοιχα αποτελείται κατά 0,787% από PGM με αναλογία 10% ρόδιο (0,064%), 70% παλλάδιο (0,575%) και 20% πλατίνα (0,148), και ζυγίζει 214gr.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως από το 2000 και ύστερα οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί αυστηροποιήθηκαν κάνοντας την χρήση συγκεκριμένης ποσότητας PGM στους καταλύτες αυτοκινήτων απαραίτητη προϋπόθεση, ενώ όμως παράλληλα οι ανησυχίες εξάντλησης των αποθεμάτων των μετάλλων αυτών εντάθηκαν, και η χρηματιστηριακή τους αξία εκτοξεύθηκε. Συνεπώς, η μη σοφή χρήση των υποθεμάτων τους στο παρελθόν, σε συνδυασμό με την έντονη ζήτηση των μετάλλων αυτών σήμερα, και της σημαντικά δύσκολης, δαπανηρής και περιβαλλοντικά επιβλαβούς πρωτογενούς διαδικασίας παραγωγής τους, προκάλεσε μεν την μείωση της φόρτισής τους στους καταλύτες αυτοκινήτων, ενώ έθεσε δε απαράβατο όριο ελάχιστης φόρτισης PGM.

6.4 Διάρκεια ζωής καταλύτη

Η εγγυημένη διάρκεια ζωής ενός καταλυτικού μετατροπέα από Σουηδούς κατασκευαστές ήταν 160.000 χλμ. (99.400 μίλια) υπό την προϋπόθεση ότι ο καταλύτης δεν έχει υποστεί μηχανική θραύση. Αν και οι σύγχρονοι καταλύτες μπορούν να αποδώσουν πολλά χιλιάδες χιλιόμετρα πλήρως λειτουργικά, μία μέση ζωή ενός καταλύτη κυμαίνεται γύρω στα 50.000-60.000 μίλια (80.000-100.000 χιλιόμετρα). Εάν η βλάβη εμφανιστεί νωρίς, είναι σημαντικό να εντοπιστεί η αιτία και να διορθωθεί πριν τοποθετηθεί ένας νέος καταλύτης, διαφορετικά ο νέος καταλύτης αναμένεται να αποτύχει επίσης πρόωρα. Υπάρχουν τρεις κύριοι τρόποι αστοχίας του καταλύτη:

1) Λιώσιμο

Το άκαυστο καύσιμο εισέρχεται στον καταλύτη όπου και αναφλέγεται αναπτύσσοντας τοπικά ακραίες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα το λιώσιμο της κεραμικής ή μεταλλικής κυψέλης. Πιθανές αιτίες είναι πρόβλημα στο σύστημα ανάφλεξης (έγχυση καυσίμου, χρόνος ανάφλεξης), ελαττωματικός αισθητήρας οξυγόνου, φθαρμένα ή ελαττωματικά μπουζί, λανθασμένο μείγμα καυσίμου κ.α.

2) Επικαθίσεις άνθρακα

Λάδι ή αντιψυκτικό που εισέρχεται στο θάλαμο καύσης και έπειτα στο σύστημα εξάτμισης οδηγεί σε συσσώρευση άνθρακα στη μήτρα, γεγονός που αυξάνει την πίεση οδηγώντας σε υπερθέρμανση και κακή απόδοση. Συσσώρευση άνθρακα ωστόσο μπορεί να προκληθεί με φυσικό τρόπο έπειτα από πολλά χιλιάδες χιλιόμετρα.

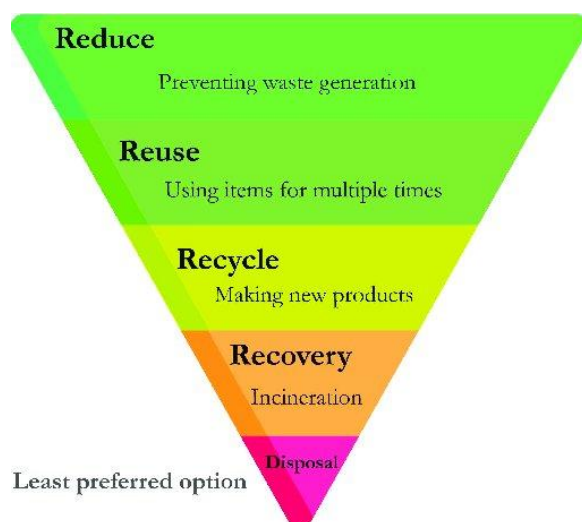
3) Θραύση καταλύτη

Ο μονόλιθος είναι εύθραυστος και μπορεί να διαλυθεί λόγω έντονης δόνησης ή εξωτερικής πρόσκρουσης.

6.5 Διαχείριση καταλυτών

Στην Ελλάδα ο καταλύτης αυτοκινήτου θεωρείται μη επικίνδυνο απόβλητο, με κωδικό αποβλήτου 160801 σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων ΕΚΑ, όμως η συλλογή του και η μεταφορά του απαιτούν αδειοδότηση ενώ η επεξεργασία του απαιτεί επιπλέον αδειοδότηση.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι πρακτικές διαχείρισης των αποβλήτων, όπως αυτές ιεραρχήθηκαν από τη δομή αποβλήτων της Ευρωπαϊκής Ένωσης το 2008. Ξεκινώντας από το ανώτερο επίπεδο "reduce", συναντάμε την πιο φιλική προς το περιβάλλον πρακτική ενώ όσο κατεβαίνουμε στα χαμηλότερα επίπεδα το περιβαλλοντικό αποτύπωμα αυξάνεται, ακολουθώντας πρακτικές πιο επιβλαβείς για το περιβάλλον.



Εικόνα 6.2 Η ιεραρχία των πρακτικών διαχείρισης αποβλήτων - European Union Waste Framework Directive of 2008- [16]

Στο πρώτο επίπεδο και ως πλέον πράσινη πρακτική, βρίσκεται η μείωση των αποβλήτων. Η πρακτική αυτή προϋποθέτει μείωση της αλόγιστης παραγωγής αγαθών και απόρριψη του υπερκαταναλωτικού μοντέλου. Πρόκειται επίσης για την οικονομικότερη λύση και για μία λύση η οποία συνδέεται περισσότερο με την καλλιέργεια, την ευαισθησία και την ενσυναίσθηση της κοινωνίας, παρά με τεχνολογικούς παράγοντες. Στο δεύτερο επίπεδο βρίσκεται η επιλογή της επαναχρησιμοποίησης. Για να εφαρμοσθεί η πρακτική αυτή απαιτείται η αντικατάσταση της παραγωγής προϊόντων μία χρήσης με άλλα προϊόντα που θα μπορούν να χρησιμοποιούνται πολλές φορές. Στο τρίτο επίπεδο συναντάμε την ανακύκλωση, κατά την οποία απαιτούνται διαδικασίες επεξεργασίας του αποβλήτου, με αποτέλεσμα να υπάρχει κατανάλωση ενέργειας και συνεπώς ένα μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα και κόστος. Ωστόσο, είναι μία επίσης φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία και μία πρακτική που μπορεί να εφαρμοστεί πλέον σε μία πολύ μεγάλη ποικιλία αποβλήτων, γεγονός που δεν ισχύει για την επαναχρησιμοποίηση. Στο επόμενο επίπεδο βρίσκεται η ανάκτηση των πρώτων υλών,

όπου ακολουθούνται διαδικασίες με πολύ υψηλή κατανάλωση ενέργειας και παραγωγή ρύπων. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή πολλές φορές είναι μονόδρομος και φυσικά προτιμότερη από την απόρριψη των αποβλήτων στο περιβάλλον και την εξόρυξη ή νέα παραγωγή πρώτων υλών.

Προσαρμόζοντας το παραπάνω διάγραμμα για την περίπτωση της διαχείρισης των χρησιμοποιημένων καταλυτών, παρατίθενται οι ακόλουθες μεθοδολογίες διαχείρισης, ξεκινώντας από την φιλικότερη προς το περιβάλλον μεθοδολογία:

1. Μείωση παραγωγής και κατανάλωσης
2. Επιδιόρθωση και επαναχρησιμοποίηση
3. Μερική ανακύκλωση τμημάτων του προϊόντος
4. Ανάκτηση πρώτων υλών
5. Ταφή

Όσο κατεβαίνουμε στα χαμηλότερα επίπεδα του πλέγματος συναντάμε διαδικασίες με πολύ υψηλότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Συνεπώς, η μείωση της κατανάλωσης και συνεπώς της παραγωγής, αποτελεί την φιλικότερη περιβαλλοντικά πολιτική. Για να συμβεί αυτό, η κοινωνία πρέπει να στραφεί σε εναλλακτικούς οικολογικούς τρόπους μετακίνησης όπως ποδήλατα ή μέσα μαζικής μεταφοράς, και η πολιτεία με την σειρά της να διαμορφώσει ένα περιβάλλον που αυτό θα είναι εφικτό. Η ταφή είναι η μέθοδος με το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Στο δεύτερο επίπεδο της πυραμίδας έχουμε έναν κλειστό κύκλο ροής του προϊόντος, μεταβαίνοντας συνέχεια από την κατανάλωση σχεδόν άμεσα, ξανά στην κατανάλωση. Επομένως, ο κύκλος ροής του προϊόντος είναι πολύ σύντομος γεγονός που αλλάζει όσο προχωράμε στα κατώτερα στάδια. Στα επίπεδα 3 και 4 έχουμε έναν κλειστό κύκλο ροής των υλικών και όχι των προϊόντων. Το προϊόν από την κατανάλωση μεταβαίνει στην επεξεργασία όπου διαχωρίζεται στα μέρη από τα οποία αποτελείται, κάποια εκ των οποίων ανακυκλώνονται και επαναχρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό ή για διαφορετικούς, και άλλα υπόκεινται σε διεργασίες ανάκτησης των πρώτων υλών από τις οποίες είναι κατασκευασμένα τα επιμέρους μέρη του προϊόντος. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό πως το επίπεδο 3 χαρακτηρίζεται από έναν συντομότερο κύκλο ροής του υλικού συγκριτικά με το επίπεδο 4, και επομένως το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του επιπέδου 4 είναι μεγαλύτερο. Αυτό εξηγείται, καθώς η ανάκτηση των πρώτων υλών απαιτεί περίπλοκες χημικές και μηχανικές κατεργασίες, από τις οποίες είναι λογικό να εκπέμπονται ρύποι και να παράγονται

απόβλητα. Τέλος, το επίπεδο 5 δεν αποτελεί καν έναν κλειστό κύκλο ροής αλλά έναν ανοιχτό κύκλο με την μεγαλύτερη δυνατή περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Θα ισχυριζόταν κανείς πως η επιλογή είναι απλή λαμβάνοντας υπόψη το περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Ωστόσο, για την επιλογή της βέλτιστης διαχείρισης πρέπει να ληφθεί υπόψη ο οικονομικός παράγοντας αλλά και ο τεχνολογικός. Δεν διαθέτουν όλα τα προϊόντα την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης ή επιδιόρθωσης και επαναχρησιμοποίησης φτάνοντας στο τέλος της ζωής τους. Σε αυτό το σημείο λοιπόν θέτει τους περιορισμούς του ο τεχνολογικός παράγοντας. Συνήθως πλέον, όλα τα προϊόντα έχουν την δυνατότητα ανακύκλωσης κάποιου μέρους τους ή ανάκτησης των πρώτων υλών τους, ωστόσο για την περίπτωση της ανάκτησης των πρώτων υλών τα έξοδα μπορεί να είναι τόσο υψηλά που να μην συμφέρει καμία εταιρεία να την πραγματοποιήσει και αντιθέτως να προτιμήσει την αγορά νέων πρώτων υλών. Εδώ λοιπόν θέτει τους περιορισμούς του ο οικονομικός παράγοντας. Προτιμώντας λοιπόν την αγορά νέων πρώτων υλών, σημαίνει πως το χρησιμοποιημένο προϊόν θα απορριφθεί στο περιβάλλον μέσω ταφής και νέα κατανάλωση των αποθεμάτων της γης θα κριθεί απαραίτητη. Κατά αυτόν τον τρόπο λοιπόν παρατηρούμε πως ο οικονομικός παράγοντας συγκρούεται σε κάποιο σημείο με τον περιβαλλοντικό παράγοντα. Η βιωσιμότητα της εταιρείας υποδεικνύει μία οικονομική λύση ενώ η βιωσιμότητα του πλανήτη μία περιβαλλοντικά φιλική λύση. Συνεπώς, οι δυνατές επιλογές μειώνονται και μένουν διαθέσιμες επιλογές που τηρούν τόσο τους διεθνείς κανονισμούς που διαφυλάσσουν την βιωσιμότητα και την προστασία του πλανήτη όσο και τα οικονομικά όρια που εξασφαλίζουν την βιωσιμότητα της επιχείρησης. Οι κανονισμοί που αφορούν την προστασία του περιβάλλοντος είναι συγκεκριμένοι και ορίζονται με βάση τα εναπομείναντα αποθέματα της γης και τα αποδεκτά επίπεδα ρύπανσης του πλανήτη. Οι τεχνολογικοί περιορισμοί όμως είναι το σημείο κλειδί ώστε να βρεθεί η βέλτιστη λύση τόσο για την οικονομία όσο και για το περιβάλλον. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας και η καινοτομία είναι ο παράγοντας που δημιουργεί νέες μεθόδους διαχείρισης ή βελτιώνει ήδη υπάρχουσες μεθόδους μειώνοντας το κόστος τους ή το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα ή και τα δύο.

Επαναχρησιμοποίηση

Στην περίπτωση των καταλυτών αυτοκινήτων, τα πράγματα είναι σύνθετα διότι σύνθετη είναι και η δομή του. Πολλοί καταλύτες αυτοκινήτων κάθε χρόνο συλλέγονται από διαλυτήρια αυτοκινήτων, καθώς τα αυτοκίνητα αποσύρονται. Οι

συλλέκτες των αυτοκινήτων που αποσύρονται και προορίζονται προς θραύση είναι πλέον υποχρεωμένοι να ανακυκλώνουν το 85% του βάρους του κάθε αυτοκινήτου. Ένα αυτοκίνητο που μόλις απορρίφθηκε ίσως να διαθέτει καταλύτη ο οποίος μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί αυτούσιος σε κάποιο άλλο αυτοκίνητο. Γενικά, ο χρόνος ζωής ενός καταλύτη είναι περίπου τα 100.000 χιλιόμετρα, γεγονός που σημαίνει ότι ένα τρακαρισμένο αμάξι που τέθηκε προς απόσυρση μπορεί να διαθέτει έναν λειτουργικό καταλύτη, ο οποίος θα πωληθεί ως μεταχειρισμένος. Φυσικά, πουλώντας έναν καταλύτη ως μεταχειρισμένο επιτυγχάνεται μηδενική περιβαλλοντική επιβάρυνση καθώς επίσης αποφεύγονται κόστη επεξεργασίας, ωστόσο η τιμή πώλησής του θα είναι εξαιρετικά χαμηλή και επίσης η ποιότητά του αμφισβητήσιμη. Ένας καταλύτης ο οποίος έχει φτάσει στο τέλος της ζωής του δεν σημαίνει απαραίτητα ότι έχει χάσει κάποιο μέρος των πολύτιμων μετάλλων. Συνήθως, υπάρχει ελάχιστη απώλεια PGM έως και μηδενική, εάν ο καταλύτης δεν έχει υποστεί μηχανική θραύση. Επίσης, τα πολύτιμα μέταλλα δεν μεταβάλλονται χημικά κατά την καύση των καυσαερίων, απλά καταλύουν αντιδράσεις. Με την εκτεταμένη χρήση του καταλύτη, ο μονόλιθος όπου πάνω του βρίσκονται επιστρώσεις των PGM φράσσει από άκαυστους υδρογονάνθρακες με αποτέλεσμα τα νέα καυσαέρια να μην έρχονται σε επαφή με τα PGM και να εκπέμπονται μεγάλα ποσά ρύπων από την εξάτμιση του αυτοκινήτου. Συνεπώς, τα πολύτιμα μέταλλα ενός μη σπασμένου καταλύτη βρίσκονται ακόμα εκεί και η αξία τους, εάν ανακτηθούν, παραμένει αkéραια. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι ένας χρησιμοποιημένος καταλύτης πιθανότατα να πωλείται σε τιμή αρκετά χαμηλότερη από την πραγματική του αξία, καθώς επίσης και ότι η ποιότητα του μεταχειρισμένου καταλύτη μπορεί να διαφέρει σημαντικά από καταλύτη σε καταλύτη, γεγονός που δημιουργεί αμφιβολίες και διστακτικότητα στον πιθανό αγοραστή. Σε αυτό το σημείο ωστόσο, για να ισχυριστούμε ότι η ανάκτηση των πολύτιμων λίθων αξίζει έναντι της επαναχρησιμοποίησης, έγκειται το ερώτημα, πόσο κοστίζει η διαδικασία ανάκτησης των μετάλλων αυτών και ποια η περιβαλλοντική επιβάρυνση που προκύπτει από αυτήν. Σε επόμενο κεφάλαιο θα διαπιστωθεί πως απαιτείται εξεζητημένος και ακριβός εξοπλισμός για την ανάκτηση των PGM, ωστόσο τα λειτουργικά έξοδα συγκριτικά με τα κέρδη που προκύπτουν είναι χαμηλά.

Επιδιόρθωση και επαναχρησιμοποίηση

Μία ενδιαφέρουσα πρακτική επιδιόρθωσης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων είναι η αναγέννηση του φίλτρου DPF - regeneration. Η αναγέννηση είναι μια διαδικασία κατά την οποία απομακρύνεται η συσσωρευμένη αιθάλη από τα φίλτρα. Αυτό επιτυγχάνεται με δύο τρόπους, είτε παθητικά, είτε ενεργητικά. Η παθητική αναγέννηση του φίλτρου γίνεται αυτόματα στον αυτοκινητόδρομο, όταν η θερμοκρασία των καυσαερίων είναι υψηλή. Πολλά αυτοκίνητα δεν διαθέτουν αυτόν τον τύπο αναγέννησης, αλλά σχεδιάζονται από τον κατασκευαστή να λειτουργούν αποκλειστικά με ενεργητική αναγέννηση, όπου ο υπολογιστής διαχείρισης του κινητήρα ή αλλιώς εγκέφαλος (ECU, Electronic Control Unit), παίρνει τον έλεγχο της διαδικασίας. Η θερμοκρασία στην εξάτμιση ενός κοινού πετρελαιοκίνητου αυτοκινήτου σπανίως ξεπερνάει τους 250 °C, ενώ για να επιτευχθεί η καύση των οργανικών μικροσωματιδίων πολλές φορές απαιτείται θερμοκρασία 400°C. Για να πραγματοποιηθεί η καύση είναι απαραίτητη η παραγωγή NO₂, η οποία προκύπτει με την οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου NO. Η οξείδωση αυτή για να πραγματοποιηθεί, απαιτεί περιβάλλον θερμοκρασίας 250 - 400°C. Για αυτόν τον λόγο λοιπόν, όλο το σύστημα του καταλύτη τοποθετείται σε κινητήρα ο οποίος είναι ικανός να παράξει καυσαέρια της επιθυμητής θερμοκρασίας και αφήνεται να λειτουργήσει για ορισμένη ώρα έως ότου τα μικροσωματίδια καούν.



Κατά την ενεργητική αναγέννηση, όταν η αιθάλη που συσσωρεύεται στο φίλτρο φθάνει σε ένα όριο (περίπου 45%), το ECU μπορεί να κάνει μικρές προσαρμογές του χρόνου έγχυσης καυσίμου, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η θερμοκρασία των καυσαερίων και να κινηθεί την αναγέννηση. Αν το ταξίδι περιλαμβάνει συχνή εναλλαγή εκκίνησης/στάσης, η αναγέννηση δεν μπορεί να ολοκληρωθεί και η ενδεικτική λυχνία θα ανάψει για να δείξει ότι το DPF είναι μερικά φραγμένο. Προκειμένου να ολοκληρωθεί η αναγέννηση, ο οδηγός του οχήματος οφείλει να οδηγήσει για 10-15 λεπτά με ταχύτητα μεγαλύτερη των 80 χλμ/ώρα. Αν η ενδεικτική λυχνία αγνοηθεί και ο οδηγός δεν φροντίσει για την αναγέννηση, η συσσώρευση αιθάλης θα συνεχίσει να αυξάνεται. Όταν φτάσει στο 75%, πολλές προειδοποιητικές λυχνίες του ταμπλό θα ανάψουν, υποδεικνύοντας δυσλειτουργία

άλλων εξαρτημάτων. Σε αυτό το σημείο δεν είναι πλέον εφικτή η αναγέννηση με τους παραπάνω τρόπους. Το όχημα πρέπει να ανατεθεί σε ειδικό συνεργείο, προκειμένου να αντικατασταθεί ή να καθαριστεί το φίλτρο.

Οι διαδικασίες που περιγράφηκαν παραπάνω ωστόσο, αποτελούν αυτοματοποιημένες διεργασίες που εκτελεί το αυτοκίνητο προκειμένου να αυξηθεί ο χρόνος ζωής του καταλύτη. Παρόλα αυτά, και όταν η αυτοματοποιημένη αναγέννηση του φίλτρου πάψει να έχει αποτελέσματα, και συνεπώς ο καταλύτης φτάσει στο τέλος της ζωής του, υπάρχει η δυνατότητα επιδιόρθωσης του καταλύτη και μετέπειτα επαναχρησιμοποίησής του. Η διαδικασία αυτή γίνεται με ειδικά υγρά έκπλυσης του φίλτρου και μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με αφαίρεση του φίλτρου είτε όχι. Τα αποτελέσματα είναι εντυπωσιακά καθώς ο καταλύτης μπορεί να επανέλθει ακόμα και στην αρχική του κατάσταση αποφεύγοντας έτσι υπέρογκα έξοδα για την αγορά νέου καταλύτη ή φίλτρου. Να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια δοκιμάζονται αντίστοιχες τεχνικές επιδιόρθωσης του καταλύτη των βενζινοκίνητων αυτοκινήτων, ωστόσο η εφαρμογή τους φαίνεται να είναι ακόμα κάπως περιορισμένη. Η λύση αυτή εκτός από εξαιρετικά οικονομική, είναι και εξαιρετικά φιλική προς το περιβάλλον καθώς έχει αναπτυχθεί υπερσύγχρονος εξοπλισμός ο οποίος ανακυκλώνει πλήρως τα απόβλητα του και δεν αποβάλλει τίποτα στο περιβάλλον. Τα κατάλοιπα παρακρατούνται σε ειδικά φίλτρα που υπάρχουν στον εξοπλισμό του μηχανήματος και αποστέλλονται στο κατασκευαστή του μηχανήματος όταν ολοκληρωθεί ο κύκλος ζωής τους. Σε κάθε περίπτωση, η οικονομία αυτής της λύσης θα ωθήσει πολύ κόσμο ο οποίος δεν μπορεί να αγοράσει έναν νέο καταλύτη, να αναγεννήσει τον καταλύτη του, ενώ σε αντίθετη περίπτωση θα χρησιμοποιούσε έναν καταλύτη εξαντλημένο ο οποίος θα ρύπαινε το περιβάλλον συνεχώς και θα κατανάλωνε πολλαπλάσια ποσά καυσίμων. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα οργανικά μικροσωματίδια είναι εξαιρετικά επικίνδυνα όταν εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ως αέριοι ρύποι και όχι όταν βρίσκονται παγιδευμένα σε ειδικά φίλτρα. Συμπερασματικά, τα οφέλη της αναγέννησης του καταλύτη αναφέρονται παρακάτω:

- Μείωση κατανάλωσης καυσίμου
- Βελτίωση απόδοσης και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του κινητήρα
- Μείωση εκπομπής σωματιδίων, και συνεπώς προστασία του περιβάλλοντος.
- Επαναφορά του καταλύτη ή φίλτρου στην αρχική εργοστασιακή του κατάσταση (εάν η αναγέννηση γίνει έγκαιρα και ανάλογα με την κατάσταση του καταλύτη)

- Οικονομία, αφού το κόστος αναγέννησης – καθαρισμού είναι τουλάχιστον 50% χαμηλότερο από την αγορά καινούργιου.

Τέλος, ο τρόπος οδήγησης, η ποιότητα του καυσίμου και η συντήρηση του καταλύτη, είναι καθοριστικοί παράγοντες για την ζωή του καταλύτη και για την αποτελεσματικότητα αναγέννησης του. Ωστόσο, κανένας καταλύτης δεν θα λειτουργεί για πάντα και συνεπώς η αναγέννηση του δεν αποτελεί λύση για την τελική διαχείριση του όταν αυτός φτάσει πραγματικά στο τέλος της ζωής του. Παρομοίως, ένας καταλύτης (ή φίλτρο) που έχει υποστεί μηχανική θραύση ή αλλοίωση είναι αδύνατον να επιδιορθωθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί.

Ανακύκλωση μερών του καταλύτη

Η ανακύκλωση μερών του καταλύτη είναι μια μέθοδος η οποία εφαρμόζεται πλέον σε όλες τις βιομηχανίες που ασχολούνται με την ανακύκλωση των καταλυτών. Ο μεταλλικός ή κεραμικός μονόλιθος περιβάλλεται από μία εξωτερική κάσα από χάλυβα ή αλουμίνιο. Πρώτο στάδιο στην ανακύκλωση των καταλυτών αποτελεί η αφαίρεση της εξωτερικής κάσας και η ανακύκλωσή της είτε για ανακατασκευή καταλυτών είτε για άλλους σκοπούς. Η ανακύκλωση της κάσας είναι πολύ σημαντική αν αναλογιστεί κανείς ότι ζυγίζει πάνω από το 50% του συνολικού βάρους του καταλύτη. Όσον αφορά τον μονόλιθο, ακολουθεί διαφορετική πορεία καθώς η σύνθεσή του είναι πολύ περίπλοκη και απαιτείται θερμική και χημική επεξεργασία προκειμένου να ανακτηθούν μέταλλα υψηλής αξίας.

1) Συλλογή και ταξινόμηση των μετατροπών από τα απορρίμματα ή τα συνεργεία αυτοκινήτων.

Αυτό το βήμα πραγματοποιείται σε ολόκληρη την Ευρώπη από πολλές μικρού μεγέθους εταιρείες και φυσικά πρόσωπα. Η κατάλληλη ταξινόμηση είναι το θεμέλιο για να διασφαλιστεί ότι η συλλογή, μεταφορά, αποθήκευση και επεξεργασία των χρησιμοποιημένων καταλυτών πραγματοποιείται με τρόπο νόμιμο και φιλικό προς το περιβάλλον.

2) Αφαίρεση του μεταλλικού κελύφους.

Το μεταλλικό κέλυφος και το μαλλί (στρώμα ινών) απομακρύνονται από τον κεραμικό καταλύτη με χρήση γκιλοτίνας ή αλιγάτορα (alligator shear). Το κόψιμο του κελύφους και η θραύση του μονόλιθου γίνονται σε ένα βήμα. Η διαδικασία αυτή θέλει ιδιαίτερη προσοχή προκειμένου να μην χαθεί ποσότητα των πολύτιμων μετάλλων σε μορφή σκόνης.

3) Ομογενοποίηση, δειγματοληψία και ανάλυση.

Οι κεραμικοί μονόλιθοι (ή οι μεταλλικοί) οδηγούνται σε προθραυστήρα για να σπάσουν τα μεγάλα κομμάτια και στη συνέχεια σε έναν μύλο για να αλεστούν και να μετατραπούν σε λεπτόκοκκη σκόνη η οποία περιέχει τα PGM. Λόγω του γεγονότος ότι η ανάκτηση των PGM απαιτεί περίπλοκες μεταλλουργικές διαδικασίες μεγάλης κλίμακας, η πιο συνηθισμένη πρακτική είναι η λήψη δειγμάτων από κάθε παρτίδα προκειμένου να προσδιοριστούν τα περιεχόμενα PGM με ανάλυση ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) ή XRF.

Ανάκτηση πρώτων υλών

Έπειτα της ανακύκλωσης της κάσας, ακολουθεί η θερμική ή χημική επεξεργασία του μονόλιθου, προκειμένου να ανακτηθούν μέταλλα υψηλής αξίας. Τα πολύτιμα μέταλλα που ανακτούνται είναι τρία platinum group metals δηλαδή το παλλάδιο, ο λευκόχρυσος και το ρόδιο. Από την ανάλυση των προηγούμενων επιλογών διαχείρισης των καταλυτών, προκύπτει πως η ανάκτηση των πρώτων υλών αποτελεί μονόδρομος, καθώς είναι η μόνη μέθοδος η οποία μπορεί να εφαρμοστεί όταν ο καταλύτης φτάσει πραγματικά στο τέλος της ζωής του, και η μόνη μέθοδος η οποία μεριμνά για την ανακύκλωση των μετάλλων εντός του μονόλιθου. Αποτελεί μία διαδικασία περίπλοκη η οποία απαιτεί είτε εγκαταστάσεις πολύ ακριβές (πυρομεταλλουργία) τόσο στην αγορά τους όσο και στην λειτουργία τους, είτε αναλώσιμα αντιδραστήρια σχετικά ακριβά (υδρομεταλλουργία) υψηλής επικινδυνότητας (οξέα). Ωστόσο, σε μαζική κλίμακα είναι μια δραστηριότητα η οποία επιφέρει υψηλά κέρδη, γεγονός που αποδεικνύεται ρίχνοντας μια ματιά στις εταιρείες που δραστηριοποιούνται στον τομέα αυτό.

Η ανάκτηση και η διύλιση πραγματοποιούνται από λίγες εταιρείες διεθνώς. Η Umicore, στο διυλιστήριο τήξης στην Αμβέρσα του Βελγίου, ανακτά και προμηθεύει την αγορά με επτά πολύτιμα μέταλλα μεταξύ των οποίων η πλατίνα, το παλλάδιο και

το ρόδιο. Η Johnson Matthey, στα διυλιστήρια στο Brimsdown και στο Royston του Ηνωμένου Βασιλείου, ανακτά επίσης PGM. Η Overseas, η Multimetco Inc. (Anniston, Alabama, USA) και η Techemet LP (Pasadena, Texas, USA) ειδικεύονται στη διύλιση PGM από καταλύτες αυτοκινήτων. Οι κύριες τεχνολογίες διεργασιών που εφαρμόζονται σήμερα για την ανάκτηση των PGM από τους εξαντλημένους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων είναι η πυρομεταλλουργία και η υδρομεταλλουργία. Τα ποσοστά ανάκτησης των PGM είναι εξαιρετικά υψηλά, δηλαδή για Pt και Pd είναι 97-98%, ενώ η ανάκτηση για Rh είναι 87,5-91%. Το κόστος της διαδικασίας διύλισης διαφέρει από εταιρεία σε εταιρεία. Το κόστος διύλισης αντιπροσωπεύει περίπου μόλις το 2% της πραγματικής αξίας των ανακτηθέντων PGM. Ωστόσο, εάν η παρτίδα διαθέτει ποσοστά καρβιδίου του πυριτίου (καταλύτες πετρελαιοκίνητων), τα κόστη επεξεργασίας αυξάνονται σημαντικά.

6.6 Πείραμα της εταιρείας Μονόλιθος - Ανάλυση της σύστασης καταλυτών [1]

Κατά το συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε κεραμικούς και μεταλλικούς χρησιμοποιημένους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην ελληνική αγορά. Είκοσι εννέα κεραμικές παρτίδες, η κάθε μία από τις οποίες αποτελούταν από περίπου 1.400 καταλύτες και εννέα μεταλλικές παρτίδες που η κάθε μία αποτελούταν κατά μέσο όρο από 450 καταλύτες , χρησιμοποιήθηκαν για τους σκοπούς του πειράματος.

Κάθε παρτίδα (1400 περίπου καταλύτες για τις παρτίδες των κεραμικών και 450 περίπου καταλύτες για τις παρτίδες των μεταλλικών) αποκονοσβερωποιήθηκε (αφαίρεση κελύφους). Έπειτα η κάθε κεραμική παρτίδα οδηγήθηκε σε ball mill όπου παρήχθει μία σκόνη με πάχος κόκκου 2mm. Οι μεταλλικές παρτίδες αλέστηκαν με chain mill. Το 90% της σκόνης οδηγήθηκε προς ανακύκλωση ενώ το 10% χρησιμοποιήθηκε για την συνέχιση του πειράματος . Οδηγήθηκε ξανά σε ball mill όπου αλέστηκε σε πάχος κόκκου 1mm. Το 90% της λεπτής σκόνης οδηγήθηκε προς ανακύκλωση ενώ το 10% ξανααλέστηκε σε πάχος κόκκου 160μm. Το 90% πάλι οδηγήθηκε για ανακύκλωση και το υπόλοιπο 10% χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή 10 δειγμάτων. Τα 10 δείγματα αναλύθηκαν με XRF αναλυτή. Σε περίπτωση που η τυπική απόκλιση των αναλύσεων ξεπερνούσε το 5%, τότε τα δείγματα ομογενοποιούνταν και ξαναλαμβάνονταν νέα δείγματα.

Το περιεχόμενο των χρησιμοποιημένων καταλυτών σε Pt, Pd και Rh προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X (XRF). Ο αναλυτής XRF παρέχει υψηλό επίπεδο απόδοσης κατά τη μέτρηση μετάλλων όπως Pt, Pd, Rh σε καταλυτικούς μετατροπείς, ενώ επίσης χαρακτηρίζεται από ευκολία χρήσης και επαναληψιμότητας. Η ακρίβεια της μεθόδου επαληθεύτηκε με τεχνική ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry). Το περιεχόμενο των άλλων μετάλλων που υπάρχουν στον κεραμικό μονόλιθο και στο στρώμα πλύσης προσδιορίστηκε με έναν συνδυασμό της φασματοσκοπίας ατομικής προσρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectroscopy) και της φασματομετρίας μάζας πλάσματος επαγωγικού ζεύγους (ICP-MS), χρησιμοποιώντας παραγόμενα υγρά δείγματα μετά από σύντηξη στερεών δειγμάτων με LiB_4O_7 και KNO_3 . Πριν από τη διαδικασία ανάλυσης τα στερεά δείγματα ξηράθηκαν όλη τη νύχτα στους 110°C για να απομακρυνθεί το προσροφημένο νερό.

Αποτελέσματα - Περιεχόμενο PGM σε αναλωμένους καταλυτικούς μετατροπείς

Για τον πιο ακριβή και αξιόπιστο προσδιορισμό της συγκέντρωσης PGM σε κεραμικούς και μεταλλικούς καταλύτες, επιλέξαμε να διερευνήσουμε έναν μεγάλο αριθμό καταλυτών προκειμένου να ληφθούν αντιπροσωπευτικά δείγματα έπειτα από σωστή ομογενοποίηση. Συλλέχθηκαν περισσότεροι από 40.000 κεραμικοί καταλυτικοί μετατροπείς και περισσότεροι από 4.000 μεταλλικοί καταλύτες και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία για στοιχειακή ανάλυση.

Η φόρτωση πολύτιμων μετάλλων σε κάθε παρτίδα κεραμικών και μεταλλικών καταλυτών προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X και τα αποτελέσματα περιγράφονται στον πίνακα 6.3 για τις κεραμικές κηρήθρες και στον Πίνακα 6.4 για τα μεταλλικά φύλλα.

Table 2. PGMs concentration of twenty-nine typical consignments of spent ceramic catalytic converters recycled from the Greek market.

	weight of ceramic honeycomb(kg)	Number of Ceramic converters	Weight of ceramic monoliths (kg)	Pt (ppm)	Pd (ppm)	Rh (ppm)	Total PGMs (ppm)
1	0.758	1,600	1,212.27	724	1,633	302	2,659
2	0.740	1,597	1,181.75	731	1,521	255	2,507
3	0.739	1,526	1,127.28	760	1,620	305	2,685
4	0.737	1,374	1,012.12	673	1,734	315	2,722
5	0.734	1,377	1,010.76	710	1,471	295	2,476
6	0.739	1,516	1,120.41	734	1,522	285	2,541
7	0.729	1,383	1,008.89	705	1,606	283	2,594
8	0.720	1,369	985.09	749	1,573	308	2,630
9	0.700	1,476	1,032.44	630	1,760	299	2,689
10	0.706	1,496	1,056.03	661	1,701	343	2,705
11	0.736	1,360	1,001.32	720	1,533	301	2,554
12	0.780	1,270	990.52	811	1,426	294	2,531
13	0.756	1,335	1,008.90	802	1,541	284	2,627
14	0.791	1,280	1,012.54	830	1,505	312	2,647
15	0.770	1,304	1,005.00	821	1,360	302	2,483
16	0.788	1,336	1,053.54	885	1,302	293	2,480
17	0.775	1,287	997.07	819	1,373	287	2,479
18	0.748	1,329	994.29	660	1,702	295	2,657
19	0.729	1,369	997.33	693	1,572	290	2,555
20	0.756	1,368	1,034.25	656	1,611	286	2,553
21	0.725	1,382	1,001.54	625	1,780	312	2,717
22	0.748	1,358	1,015.73	705	1,531	276	2,512
23	0.745	1,351	1,007.44	801	1,511	285	2,597
24	0.696	1,611	1,120.87	711	1,818	298	2,827
25	0.714	1,405	1,003.94	743	1,884	308	2,935
26	0.687	1,459	1,001.85	673	1,784	306	2,763
27	0.727	1,386	1,007.01	625	1,532	264	2,421
28	0.696	1,959	1,362.74	634	1,553	289	2,476
29	0.718	1,401	1,005.94	601	1,423	248	2,272
average	0.737			720.414	1,582.138	293.793	2,596

πίνακας 6.3 Συγκέντρωση των PGM στους κεραμικούς καταλύτες [1]

Table 3. PGMs concentration of nine typical consignments of spent metallic catalytic foils recycled from the Greek market.

	Weight of metallic foil (kg)	Metallic converters	Weight of metallic foils (kg)	Pt (ppm)	Pd (ppm)	Rh (ppm)	Total PGMs (ppm)
1	0.206	484	99.61	1,619	5,877	757	8,253
2	0.233	482	112.234	1,130	6,442	692	8,264
3	0.214	445	95.344	1,766	5,411	619	7,796
4	0.210	423	88.621	1,503	6,334	748	8,585
5	0.208	412	85.685	1,608	4,935	625	7,168
6	0.242	447	107.966	1,851	4,718	480	7,049
7	0.209	438	91.338	1,555	6,306	654	8,515
8	0.223	439	98.098	1,242	5,112	577	6,931
9	0.184	529	97.59	1,069	6,587	626	8,282
average	0.214			1,482.55	5,747	642	7,872

πίνακας 6.4 Συγκέντρωση των PGM στους μεταλλικούς καταλύτες [1]

Συνεπώς, τα δεδομένα καταδεικνύουν ότι η μέση συγκέντρωση PGM σε χρησιμοποιημένους κεραμικούς καταλυτικούς μετατροπείς είναι 2.596 ppm ή 0.26% w / w για την περίπτωση κεραμικών καταλυτών (1,913g PGM ανά καταλυτικό

μετατροπέα, μέσο βάρος κεραμικού μετατροπέα = 0,737 kg), με αναλογίες 27% Pt , 62% Pd και 11% Rh. Η μέση συγκέντρωση είναι 200% υψηλότερη για την περίπτωση μεταλλικού καταλυτικού φύλλου, δηλαδή 7,872 ppm ή 0,79% (1,68gr PGM ανά καταλύτη, με μέσο βάρος φύλλου 0,214kg), με αναλογίες 19% Pt, 73% Pd και 8% Rh. Επίσης, το μέσο βάρος μίας κεραμικής κηρήθρας είναι 737gr ενώ ενός μεταλλικού φύλλου 214gr.

7. Ανάκτηση μετάλλων ομάδας πλατίνας από εξαντλημένους καταλύτες αυτοκινήτων

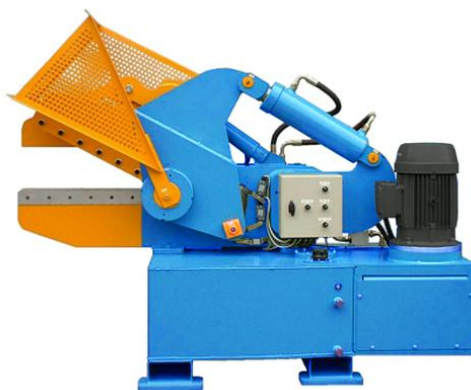
7.1 Τρόποι ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων

Στον χώρο της βιομηχανίας, όπου απαιτείται μαζική επεξεργασία καταλυτών, προτιμάται η μέθοδος της πυρομεταλλουργίας, τουλάχιστον ως προς το πρώτο στάδιο. Συνήθως, γίνεται συνδυασμός των δύο μεθόδων για βέλτιστα αποτελέσματα, ενώ και στις δύο μεθόδους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ηλεκτρόλυση. Είτε χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της πυρομεταλλουργίας είτε της υδρομεταλλουργίας, υπάρχουν κάποιες διαδικασίες οι οποίες πάντα προηγούνται. Αρχικά, οι καταλύτες κονιορτοποιούνται σε μορφή σκόνης, η σκόνη ομογενοποιείται και λαμβάνεται δείγμα για ανάλυση της σύστασης, και εν συνεχεία πραγματοποιείται μία πρωταρχική διαδικασία διαχωρισμού των PGM και προεπεξεργασία της σκόνης για την επίτευξη μίας βέλτιστης ανάκτησης.

7.1.1 Πρωταρχική επεξεργασία

1. Κόψιμο του εξωτερικού κελύφους και σύνθλιψη του καταλύτη - crushing.

Χρησιμοποιούνται συνήθως υδραυλικές ψαλίδες (aligator shear) ή γκιλοτίνες, οι οποίες αναπτύσσουν πολύ υψηλές πιέσεις στο μεταλλικό κέλυφος, με αποτέλεσμα να το κόβουν σε πρώτη φάση και έπειτα να συνθλίβουν τον μονόλιθο. Μερικές φορές χρησιμοποιούνται επιπλέον πρέσες για θρυμματισμό ορισμένων μεγάλων κομματιών του μονόλιθου. Ο ιδανικότερος εξοπλισμός για αυτό το στάδιο είναι γκιλοτίνα με ενσωματωμένο δοχείο συλλογής της σκόνης και αντλία προσρόφησης της αιωρούμενης σκόνης.



Εικόνα 7.1 Aligator shear genscoequip.com

2. Άλεσμα - Λείανση - Grinding

Χρησιμοποιούνται μεγάλοι κυλινδρικοί μύλοι μεταλλικών σφαιρών (ball mill) για την κονιορτοποίηση του μονόλιθου σε σκόνη. Το μέγεθος των κόκκων που προκύπτει στο τέλος της διαδικασίας εξαρτάται από τον χρόνο άλεσης. Ιδανικά, η σκόνη πριν την ανάλυση της σύστασης της θα πρέπει να είναι στα 120mesh (διάμετρος κόκκου 0,125 mm ή μικρότερη).



Εικόνα 7.2 Tema mill [3]



Εικόνα 7.3 Tema mill [3]

3. Κοσκίνισμα

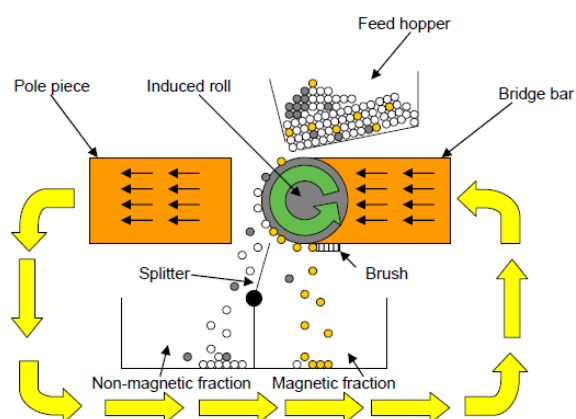
Διαδοχικά κοσκινίσματα της σκόνης προκειμένου να κατανεμηθεί ως προς το μέγεθος και αν χρειαστεί να αλεστεί περισσότερο.

4. Μαγνητικός διαχωρισμός ξηράς φάσης

Χρησιμοποιούνται μαγνήτες με κλιμακούμενη ένταση μαγνητικού πεδίου (0,1T - 0,4T - 0,6T - 1T)

i) Ρολό

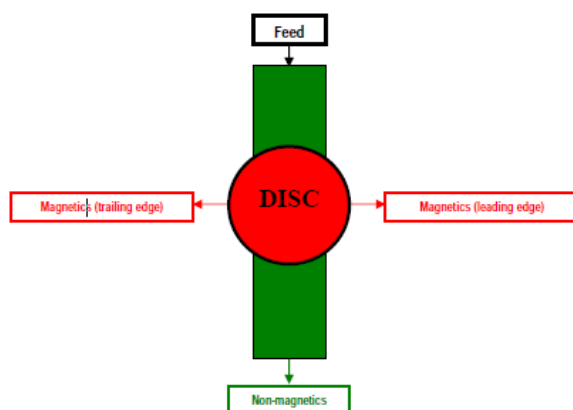
Η διαδικασία και ο μηχανισμός αποτυπώνεται στην παρακάτω εικόνα. Εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο και ένα μεταλλικό ρολό που λειτουργεί ως μαγνήτης έλκει πάνω του τα μαγνητικά σωματίδια ενώ τα υπόλοιπα διαχωρίζονται στο αριστερό δοχείο.



Εικόνα 7.4 Roll magnetic separator [3]

ii) Δίσκος

Η σκόνη κινείται πάνω σε μία πλατφόρμα και ένας μαγνητικός δίσκος έλκει τα μαγνητικά σωματίδια πάνω του ανασηκώνοντάς τα.



Εικόνα 7.5 Disc separator[3]



Εικόνα 7.6 Ο διαχωριστής δίσκου στο Master Magnets, Redditch, με σπή τροφοδοσίας ορατή στα δεξιά. Η πράσινη ζώνη που μεταφέρει το υλικό κάτω από τον περιστρεφόμενο δίσκο είναι επίσης ορατή [3].

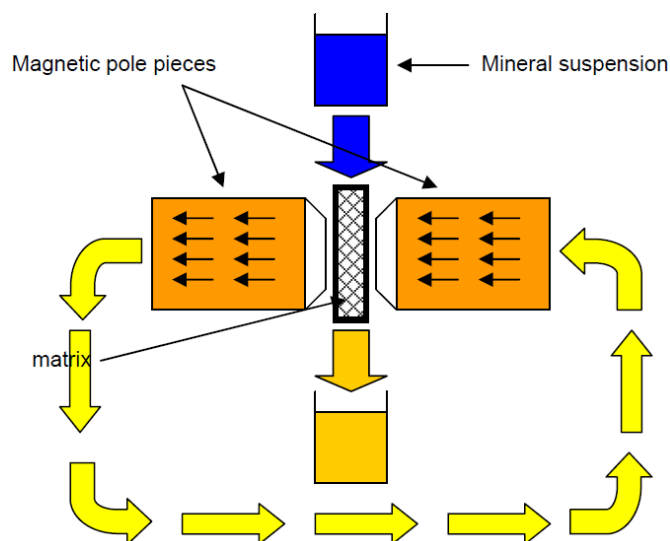
iii) Τύμπανα

Κατάλληλα για μεγέθη κόκκων μεγαλύτερα των 2000 μm (2mm).



Εικόνα 7.7 Ο διαχωριστής μαγνητικού τυμπάνου από φερρίτη βαρίου στο Eriez Magnetics[3]

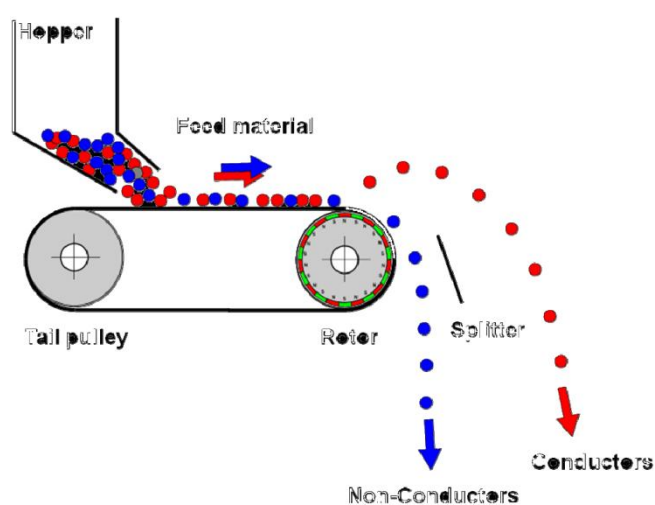
5. Υγρός μαγνητικός διαχωρισμός



Εικόνα 7.8 Σχηματικό υγρό μαγνητικό διαχωριστή υψηλής έντασης (Buckley, 2008)[3]

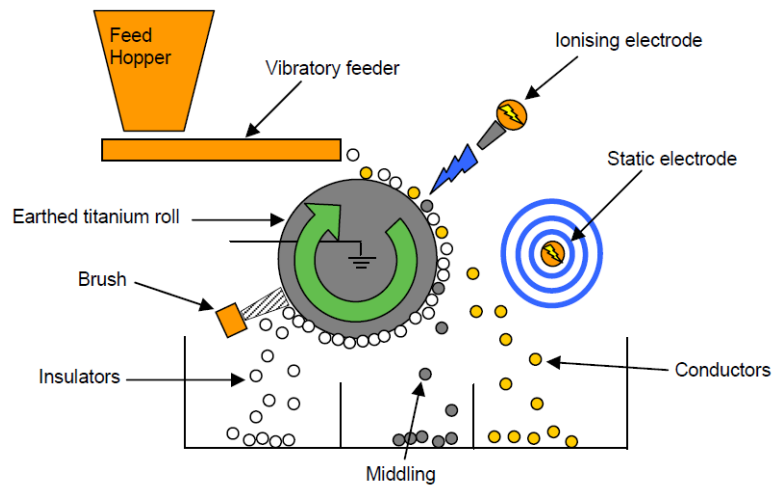
6. Διαχωρισμός Ρεύματος Eddy

Ο διαχωρισμός ρεύματος Eddy είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό μεταλλικών σωματιδίων από μη μεταλλικά. Είναι πιο αποτελεσματικό στο εύρος μεγέθους σωματιδίων 1-10 mm. Δημιουργείται δευτερεύον μαγνητικό πεδίο γύρω από τα αγώγιμα σωματίδια, το οποίο αντιδρά με το μαγνητικό πεδίο του ρότορα, με αποτέλεσμα την εφαρμογή αποθητικής δύναμης στα αγώγιμα σωματίδια, εκτοξεύοντάς τα εκτός γραμμής παραγωγής.



Εικόνα 7.9 Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού διαχωριστή ρεύματος με βρόχους [3]

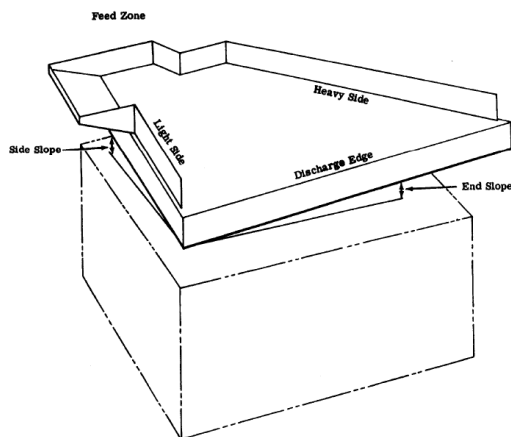
7. Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός



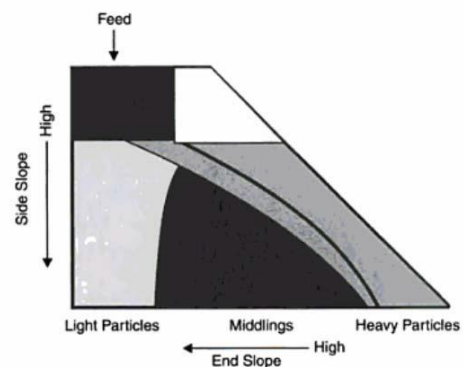
Εικόνα 7.10 Σχηματικό ηλεκτροστατικού διαχωριστή υψηλής τάσης (Buckley, 2008) [3].

8. Ειδικός διαχωρισμός βαρύτητας

i) Τραπέζι αέρος - *air table* , τραπέζι υπό κλίση με παροχή αέρα.



Εικόνα 7.11 Air table [3]



Εικόνα 7.12 Air table [3]

ii) Κάθετος διαχωρισμός κραδασμών (*Vertical Vibration Separation*)

Χρησιμοποιείται ήχος για την παραγωγή δονήσεων.

9. Ταξινόμηση βάσει αισθητήρα

Οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται για ανάλυση χρώματος, σύνθεσης ή αγωγιμότητας. Οι αισθητήρες μπορεί να είναι:

- i) έγχρωμη κάμερα υψηλής ανάλυσης
- ii) μονοχρωματική κάμερα
- iii) φασματόμετρο υπερύθρων
- iv) αισθητήρας αγωγιμότητας

7.1.2 Ανάκτηση μετάλλων ομάδας πλατίνας

Υδρομεταλλουργία

Στο στάδιο αυτό γίνεται χρήση χημικών ενώσεων π.χ. οξέα, βάσεις, άλατα, για την εξαγωγή των πολύτιμων μετάλλων σε καθαρή μορφή ή σε μορφή άλατος, από τον καταλύτη. Πρώτο στάδιο αποτελεί η εκχύλιση, δηλαδή η διαλυτοποίηση των πολύτιμων μετάλλων με την χρήση ισχυρών οξέων (aqua regia, HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaClO₃) ή ισχυρών βάσεων (NaOH, NaCN, κ.α.), δεύτερο στάδιο ο διαχωρισμός του διαλύματος, από τις άχρηστες στερεές ουσίες και τρίτο στάδιο η απομόνωση των πολύτιμων λίθων από το διάλυμα (μέσω καθίζησης) και η ανάκτησή τους. Ο διαχωρισμός και ο καθαρισμός των PGM μεταξύ τους είναι το πιο δύσκολο κομμάτι της όλης διαδικασίας και συνδυάζει χημικές μεθόδους, αποστάξεις και τεχνικές ανταλλαγής ιόντων. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται για το λιώσιμο των μετάλλων, η απουσία ανάγκης μεγάλων και ακριβών φούρνων υψηλών θερμοκρασιών αλλά και η στοχευμένη απομόνωση μετάλλου το οποίο συνυπάρχει με μέταλλα παρόμοιων φυσικών χαρακτηριστικών. Ωστόσο, η μέθοδος της υδρομεταλλουργίας παράγει αέρια επιβλαβή για το περιβάλλον αλλά και τον άνθρωπο καθώς επίσης χαρακτηρίζεται ως όχι και τόσο οικονομική πρακτική λόγω των αναλώσιμων χημικών, κάποια εκ των οποίων είναι ακριβά. Επίσης, αξίζει να επισημανθεί η πολυπλοκότητα της μεθόδου συγκριτικά με την πυρομεταλλουργία.

Πλεονεκτήματα

- 1) Υψηλό ποσοστό ανάκτησης PGM.
- 2) Επιλεκτική καθίζηση μετάλλων.

3) Χαμηλά ποσά ενέργειας.

Μειονεκτήματα

- 1) Περιβαλλοντικά επιβλαβής μέθοδος (επικίνδυνα αέρια).
- 2) Πολλές φορές απαιτούνται ειδικές συνθήκες όπως υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες.
- 3) Ακριβά χημικά (οξέα).
- 4) Χρονοβόρα διαδικασία.
- 5) Πολυπλοκότητα διαδικασίας.

Πυρομεταλλουργία

Η πυρομεταλλουργία αποτελεί την δεύτερη μέθοδο ανάκτησης PGM από χρησιμοποιημένους καταλύτες. Είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος ανάκτησης σε βιομηχανικό επίπεδο. Διακρίνεται σε τρεις επιμέρους μεθόδους, η κάθε μία με τα δικά της χαρακτηριστικά:

- i) Smelting (τήξη)
- ii) Chlorination, Vaporization-Volatilization (χλωρίωση)
- iii) Sintering (σύντηξη)

Η πυρομεταλλουργία αποτελεί μία μέθοδο που απαιτεί υψηλό αρχικό κόστος εγκαταστάσεων λόγω των κλιβάνων που χρησιμοποιούνται καθώς και σημαντικά λειτουργικά κόστη λόγω κατανάλωσης ενέργειας. Ωστόσο, τα αναλώσιμα που χρησιμοποιούνται είναι πολύ λιγότερα, η διαδικασία ως προς τον πολυπλοκότητα απλούστερη, αρκετά φιλικότερη προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο και πρακτικότερη για μεγάλες ποσότητες καταλυτών.

7.2 Υδρομεταλλουργία

Η μέθοδος της μεταλλουργίας για ανάκτηση PGM διακρίνεται σε πέντε βασικά στάδια:

- i) προεπεξεργασία του κονιορτοποιημένου καταλύτη
- ii) εκχύλιση-διαλυτοποίηση των PGM
- iii) διαχωρισμός υγρής-στερεάς φάσης, φιλτράρισμα
- iv) ανάκτηση πλατίνας
- v) ανάκτηση παλλαδίου

- vi) ανάκτηση ροδίου
- viii) εξουδετέρωση οξέος

7.2.1 Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία του κονιορτοποιημένου καταλύτη είναι μια διαδικασία βαρύμετρο για την επιτυχή ανάκτηση των PGM. Ο χρησιμοποιημένος καταλύτης στο τέλος της ζωής του, είναι φορτισμένος με οργανική ύλη όπως ο άνθρακας και ενώσεις του, καθώς επίσης πιθανότατα να υπάρχει υγρασία. Αυτές οι ακαθαρσίες παρεμποδίζουν την δράση των χημικών, καθιστώντας την διαδικασία ανάκτησης δύσκολη. Η προεπεξεργασία της σκόνης λοιπόν, αναλαμβάνει το έργο της απομάκρυνσης αυτών των ακαθαρσιών, καθώς επίσης φέρνει τα PGM σε σταθερή μεταλλική κατάσταση, γεγονός που επιταχύνει όλες της ακόλουθες διαδικασίες, όπως την διαλυτότητα τους στα οξέα που χρησιμοποιούνται. Μεγάλο ποσοστό της σύνθεσης του καταλύτη καταλαμβάνει ο σίδηρος, μέταλλο το οποίο μπορεί να απομακρυνθεί από το στάδιο της προεπεξεργασίας λόγω της σιδηρομαγνητικής του ιδιότητας. Υπάρχουν διάφορες πρακτικές που μπορούν να εφαρμοστούν για την προεπεξεργασία του καταλύτη, ωστόσο παρουσιάζονται παρακάτω οι τρεις βασικές μέθοδοι, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν και συνδυαστικά για βέλτιστα αποτελέσματα.

- i) ανάρρωση της σκόνης σε περιβάλλον υδρογόνου, σε θερμοκρασία 100°C για 20 ώρες.
- ii) διατήρηση της σκόνης σε ξηραντήρα και προοξειδώσή της στους 450-650°C για 2 ώρες.
- iii) μαγνητική απομάκρυνση του σιδήρου.

7.2.2 Εκχύλιση - Έκπλυση

Εκχύλιση είναι η διαδικασία διαλυτοποίησης των PGM σε οξέα. Μέσω της εκχύλισης τα PGM διαλύονται στην υγρή φάση, γεγονός που επιτρέπει την πραγματοποίηση αντιδράσεων μεταξύ αυτών και αλάτων που εν συνεχεία θα χρησιμοποιηθούν. Επίσης, η έκπλυση με οξέα, αφήνει κάποια μέρη του καταλύτη αδιάλυτα τα οποία αφαιρούνται με φίλτρα ως ακαθαρσίες. Έτσι, η κατεργασία συνεχίζεται με το διάλυμα όπου περιέχονται τα PGM αλλά και άλλα μέταλλα. Αξίζει να σημειωθεί ότι έχει μεγάλη σημασία η επιλογή των οξέων που θα χρησιμοποιηθούν

και το τεκμήριο επιλογής είναι ένας συνδυασμός παραγόντων. Για την επιλογή πρέπει να ληφθεί υπόψη η επικινδυνότητα των οξέων προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο καθώς και η δραστηριότητα των οξέων για την διάλυση των PGM. Υπάρχουν οξέα τα οποία δεν διαλύουν τα τρία PGM (Pt, Pd, Rh), οξέα των οποίων η χρήση αποφεύγεται έντονα λόγω της επικινδυνότητάς τους αλλά και του πολυδάπανου εξοπλισμού που απαιτούν, καθώς και οξέα που διαλύουν μερικώς τα PGM υπό πολύ συγκεκριμένες συνθήκες. Γενικά, η διάλυση των PGM τείνει να είναι δύσκολη, καθώς τα ευγενή μέταλλα είναι εξαιρετικά ανθεκτικά σε όξινα διαλύματα. Πιο συγκεκριμένα, το Rh σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου που αναστέλλει τη διάβρωση του κατά την δράση των οξέων. Υπό αυτήν την έννοια, τα στάδια προεπεξεργασίας, διευκολύνουν το στάδιο διάλυσης. Παρόλο όμως που τα στάδια προεπεξεργασίας βελτιώνουν τα ποσοστά ανάκτησης, είναι διαδικασίες δαπανηρές και απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας.

Οι πιο συνηθισμένες, παραδοσιακές λύσεις έκπλυσης περιλαμβάνουν aqua regia και κυανιούχα διαλύματα. Όσον αφορά το aqua regia, η έκπλυση σε θερμοκρασίες άνω των 70 ° C θεωρείται επικίνδυνη, λόγω της επιθετικής φύσης του διαλύματος και των επικίνδυνων αναθυμιάσεων (NO_x, Cl₂). Όσον αφορά την έκπλυση με κυάνιο, παράγεται τεράστια ποσότητα αποβλήτων και απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός.

Σύγχρονα συστήματα έκπλυσης, όπως HCl, H₂SO₄, NaCN, HNO₃, σε συνδυασμό με οξειδωτικούς παράγοντες και χλωριούχα άλατα, ενισχύουν την απόδοση έκπλυσης, ακολουθώντας πιο πράσινες πρακτικές. Παρακάτω παρουσιάζονται τρεις βασικοί συνδυασμοί οξέων που παρουσιάζουν μεγάλη αποτελεσματικότητα:

i) υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂ 30% w/w και υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου HCl 9M, (προσθήκη NaCl ή NaClO), σε θερμοκρασία 60°C για 2,5 ώρες υπό συνεχή ανάδευση.

ii) διάλυμα με 1% NH₄F (φθοριούχο αμμώνιο), 10% HCl (υδροχλωρικό οξύ), 50% H₂SO₄ (θειικό οξύ), 1% (NH₄)₂S₂O₈ (APS) οξειδωτικό μέσο και 38% νερό.

iii) aqua regia ή αλλιώς βασιλικό νερό (3 μέρη HCl συγκέντρωσης περίπου 12 M και 1 μέρος HNO₃ συγκέντρωσης περίπου 16M). Αναλογία σκόνης προς οξύ 18% για 2,5 ώρες υπό θερμοκρασία βρασμού.

iv) HCl (3 M), αναλογία στερεού υγρού S / L: 70%, NaCl (4,5 M), οξειδωτικό μέσο 1% v / v H₂O₂, στους 70 ° C για 2 ώρες

7.2.3 Φιλτράρισμα, διαχωρισμός στερεάς-υγρής φάσης

Σε αυτό το στάδιο διαχωρίζεται η στερεά φάση από την υγρή. Κατά τις περισσότερες μεθόδους ανάκτησης η στερεά φάση θεωρείται ακαθαρσία και για τον λόγο αυτό απορρίπτεται. Η υγρή φάση η οποία αποτελείται από τα οξέα, τα PGM και άλλα μέταλλα σε ενώσεις χλωρίου, υφίσταται επεξεργασία προκειμένου να ανακτηθούν τα PGM. Ωστόσο, συχνά το ρόδιο παραμένει σχεδόν αδιάλυτο, ιδιαίτερα όταν η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη από 1% , με αποτέλεσμα να μην περιέχεται στην υγρή φάση αλλά στην στερεά. Σε αυτήν την περίπτωση η στερεά φάση δεν απορρίπτεται αλλά επεξεργάζεται καταλλήλως προκειμένου να ανακτηθεί το ρόδιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ρόδιο είναι ένα ευγενές μέταλλο που παρουσιάζει πολύ μικρή διαλυτότητα σε οξέα, γεγονός που ευθύνεται για την μικρή αποτελεσματικότητα ανάκτησης του ροδίου συγκριτικά με τα άλλα ευγενή μέταλλα. Περισσότερη ανάλυση ως προς την διαλυτότητα του ροδίου θα αφιερωθεί σε επόμενη ενότητα. Ενδεικτικά αναγράφεται παρακάτω η σύσταση της υγρής φάσης με χρήση οξέων HCl, H₂SO₄, NH₄F και υπερθειικό αμμώνιο APS (NH₄)₂S₂O₈.

ΣΥΣΤΑΣΗ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ	
PGM	Άλλα μέταλλα
PdCl ₄	AlCl ₃
RhCl ₃	Zr(SO ₄) ₂
PtCl ₆	CeCl ₃
	SrCl ₂
	MgCl ₂

Πίνακας 7.1. Recovery of Rhodium and Palladium from Spent Automotive Catalyst by a New Extractant (2016), Asghar Karami, Aminreza Ansari, Ehsan Ardestani Javadi, Nasrin Sakhaeian Haji Mohammadi, Ebrahim Bakhtiyaridoost [13]

Μετά τον διαχωρισμό υγρής-στερεάς φάσης , στην υγρή φάση μπορεί να προστεθεί φωσφορικό κάλιο K_3PO_4 αραιωμένο σε νερό με αναλογία 3 μέρη νερού και 1 K_3PO_4 . Με αυτόν τον τρόπο διάφορες ακαθαρσίες καθιζάνουν και απομακρύνονται.

7.2.4 Ανάκτηση πλατίνας

Η διαδικασία ανάκτησης της πλατίνας πραγματοποιείται μέσω αντίδρασης καθίζησης ιζήματος. Η πιο συνήθης χημική ένωση που χρησιμοποιείται είναι το χλωριούχο αμμώνιο, το οποίο αντιδράει με χλωριούχες ενώσεις της πλατίνας προς σχηματισμό άλατος. Το αλάτι που σχηματίζεται είναι το χλωροπλατινικό αμμώνιο $(NH_4)_2PtCl_6$, χρώματος κίτρινο-πορτοκαλί. Χρησιμοποιείται κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου συγκέντρωσης περίπου 290g/L. Μετά τον σχηματισμό ιζήματος ακολουθεί φιλτράρισμα προκειμένου να απομονωθεί το χλωροπλατινικό αμμώνιο. Τα φίλτρα εν συνεχεία στεγνώνονται και το χλωροπλατινικό αμμώνιο τοποθετείται σε χωνευτήριο προκειμένου να θερμανθεί στους 800°C και να καεί το χλώριο και το αμμώνιο προς σχηματισμό αργυρόλευκης σκόνης πλατίνας υψηλής καθαρότητας.

7.2.5 Ανάκτηση παλλαδίου

Για την ανάκτηση του παλλαδίου εφαρμόζεται πάλι η διαδικασία της καθίζησης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο το χλωρικό νάτριο $NaClO_3$ όσο και το χλωριούχο αμμώνιο NH_4Cl . Και στις δύο περιπτώσεις σχηματίζεται κόκκινο ίζημα το οποίο είναι το χλωρικό αμμώνιο παλλαδίου $(NH_4)_2PdCl_6$. Το διάλυμα φιλτράρεται και κατά αυτόν τον τρόπο το ίζημα παγιδεύεται στα φίλτρα. Έπειτα με θέρμανση η υγρασία εξατμίζεται και το χλωριούχο αμμώνιο καίγεται με αποτέλεσμα να ανακτάται σκόνη καθαρού παλλαδίου. Επίσης, το παλλάδιο μπορεί να απομακρυνθεί ως σύμπλοκο $PdCl_2(NH_3)_2$ με κατεργασία πρώτα με υδατικό διάλυμα αμμωνίας (NH_3) και μετά με όξυνση με υδροχλωρικό οξύ (HCl). Με πύρωση του συμπλόκου παράγεται καθαρό παλλάδιο.

7.2.6 Ανάκτηση ροδίου

Η ανάκτηση του ροδίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθοδολογίες. Το ρόδιο όπως αναφέρθηκε προηγουμένως είναι ένα μέταλλο

εξαιρετικά ανθεκτικό στη δράση των οξέων, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος του να παραμένει αδιάλυτο όταν δεν αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις εκχύλισης. Ωστόσο, η αξία του ροδίου είναι τόσο μεγάλη που καθιστά την ανάκτηση της διαλυμένης μικροποσότητάς του σημαντική. Συχνά χρησιμοποιείται υδροξείδιο του καλίου KOH το οποίο αντιδράει με τις χλωριούχες ενώσεις του ροδίου προς σχηματισμό υδροξειδίου του ροδίου $\text{Rh}(\text{OH})_3$, ένα κίτρινο ίζημα. Στη συνέχεια πάλι με φιλτράρισμα το ίζημα απομονώνεται το οποίο έπειτα υποβάλλεται σε εξάτμιση προκειμένου να απαλλαχθεί από υγρασία. Κατά αυτόν τον τρόπο το υδροξείδιο του ροδίου μετατρέπεται σε οξείδιο του ροδίου Rh_2O_3 . Τέλος, το οξείδιο του ροδίου αναφλέγεται στους 1150 °C προς σχηματισμό καθαρού ροδίου. Μία άλλη πιο σύγχρονη μεθοδολογία είναι η χρήση οργανικών διαλυτών με σκοπό την δέσμευση του ροδίου. Χρησιμοποιείται οργανικό εκχυλιστικό μέσο MBIMTT και Mg ως αναγωγικό μέσο. Η οργανική ένωση δεσμεύει το ρόδιο και στη συνέχεια με έκπλυση υδροχλωρικού οξέος και θειουρίας το ρόδιο ανακτάται ως RhTu. Παρόμοιες τεχνικές χρησιμοποιούνται και για την ανάκτηση του ροδίου που παρέμεινε αδιάλυτο. Πλέον το προς επεξεργασία υλικό (ρόδιο και ακαθαρσίες) είναι λιγότερο και συνεπώς πιο εύκολα διαχειρίσιμο. Για την καλύτερη διάλυση του ροδίου προτείνεται χρήση aqua regia και HF, και εκχύλιση για 24 ώρες σε θερμοκρασία 220°C σε χώρο σχετικά κλειστό προκειμένου να αναπτυχθούν μεγάλες πιέσεις. Η συνιστώμενη αναλογία σκόνης ροδίου σε mg προς aqua regia σε ml είναι 12,5. Υπό αυτές τις συνθήκες μπορεί να επιτευχθεί έως και 99,6% διάλυση του ροδίου. Εξαιρετικά μεγάλα ποσοστά διαλυτότητας του ροδίου επιτυγχάνονται και με συνδυασμό πυρομεταλλουργίας και υδρομεταλλουργίας.

7.2.7 Ανάκτηση χρυσού (για άλλες εφαρμογές)

Η ανάκτηση του χρυσού γίνεται με τρόπο όμοιο με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε για την ανάκτηση των PGM. Μπορεί ο χρυσός να μην ανήκει στα platinum group metals, όμως δεν παύει να είναι ένα ευγενές μέταλλο και να εμφανίζει μεγάλες ομοιότητες με τα PGM. Ο χρυσός είναι ένα μέταλλο εξαιρετικά δυσδιάλυτο σε οξέα, με μοναδική διαβρωτική αντοχή και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ωστόσο, υπό κατάλληλες συνθήκες το aqua regia είναι ικανό να διαλύσει τον χρυσό και να τον μεταφέρει στην υγρή φάση. Η καθίζηση του χρυσού πραγματοποιείται με την προσθήκη χλωριούχου σιδήρου FeCl_2 , η οποία προκαλεί την δημιουργία ιζήματος

AuCl_3 . Η αποσύνθεση του χλωριούχου χρυσού γίνεται πολύ εύκολα στους 160°C και κατά αυτόν τρόπο ανακτάται καθαρός χρυσός.

7.2.8 Εξουδετέρωση

Απαραίτητο βήμα για την ολοκλήρωση της διαδικασίας ανάκτησης, είναι η εξασφάλιση της περιβαλλοντικής προστασίας. Τα οξέα που χρησιμοποιούνται καθώς και τα παραπροϊόντα τους, αποτελούν επιβλαβείς ενώσεις για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η διαδικασία εξουδετέρωσης των οξέων είναι απλή όμως απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Το οξύ αραιώνεται σε νερό, χύνοντας πάντα το οξύ στο νερό με αργό ρυθμό και όχι το νερό στο οξύ. Η αναλογία οξέος νερού είναι 1 προς 9. Μετά την αραιώση ακολουθεί προσθήκη κάποιας βάσης ή κορεσμένου διαλύματος ανθρακικού νατρίου Na_2CO_3 .

7.3 Πειραματικές διαδικασίες με την μέθοδο της υδρομεταλλουργίας

Εργαλεία που απαιτούνται για την αφαίρεση του κελύφους

1. Τροχός χειρός ή κοπή φλόγας / γκιλοτίνα / ψαλίδα
2. Γυαλιά
3. Βαριά γάντια
4. Μπότες

Εξοπλισμός Εργαστηρίου

1. Φίλτρα-διηθητικά χαρτιά
2. Γυάλινη χοάνη
3. Ποτήρια και φιάλες Pyrex
4. Χωνευτήριο
5. Λαβίδες
6. Ράβδοι ανάδευσης
7. Ποδιά, γάντια, γυαλιά, μάσκα

7.3.1 Πείραμα 1 - (HCl, H₂O₂)

Ahmed M. Yousif Journal of inorganic Chemistry [12]

Σε αυτήν την πειραματική διαδικασία διαμορφώνονται συνθήκες οι οποίες βελτιστοποιούν την ποσότητα των χημικών που χρησιμοποιούνται, της ενέργειας που δαπανάται και του χρόνου που καταναλώνεται. Ανακτήθηκε το ρόδιο κατά 86%, η πλατίνα κατά 96% και το παλλάδιο κατά 98%. Ανακτήθηκαν επίσης η πλατίνα σε καθαρότητα 99,5%, το παλλάδιο σε καθαρότητα 99,3% και το ρόδιο σε καθαρότητα 95,5%. Περιληπτικά, θρυμματίστηκαν οι καταλύτες, ανάρρωσαν σε περιβάλλον H₂ και στη συνέχεια έγινε εκχύλιση με 30% w/w H₂O₂ και HCl 9M (9 mol HCl σε 1000ml διαλύματος) στους 60 °C για 2,5 ώρες.

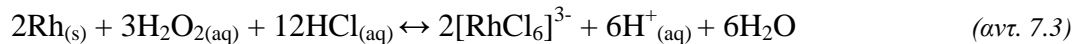
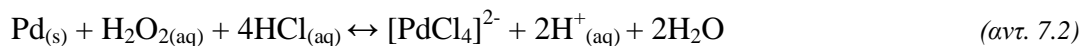
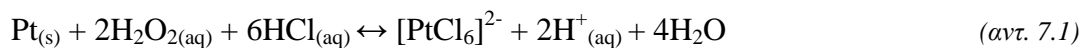
Βήματα που ακολουθήθηκαν:

- 1) Θρυμματισμός των καταλυτών. Μέγεθος κόκκου 0,3mm.
- 2) Ανακάτευση της σκόνης έτσι ώστε να διαμορφώσουμε ένα ομοιογενές μίγμα.
- 3) Λήψη δείγματος 1g για την ανάλυση της σύστασης.

Η σκόνη παρέμεινε σε περιβάλλον H₂ (gas flow 8% H₂) για 20 ώρες σε θερμοκρασία 100 °C. Η υδρογόνωση σταθεροποιεί τα PGM στην μεταλλική τους μορφή προκειμένου να γίνει πιο εύκολη η διάλυσή τους στα οξέα.

Εκχύλιση των μονόλιθων (leaching) ή διάλυση των PGM σε οξέα

Σε δοχείο 250 ml τοποθετείται η σκόνη με τα οξέα 30% w/w H₂O₂ και 9M HCl (0,8 : 100 v/v) με ταυτόχρονη ανάδευση στις 250 rpm για 3 ώρες. Η αναλογία σκόνης - οξέων είναι 1:20 w/v. Σχηματίζεται ένα διάλυμα κόκκινου χρώματος καθώς τα PGM σχηματίζουν ενώσεις με το Cl. Αναλυτικότερα πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:

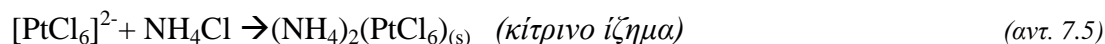


Ανάκτηση του κάθε μετάλλου με κατακρήμνιση και έπειτα με τη βοήθεια φίλτρων.

i) Ανάκτηση πλατίνας (λευκόχρυσου) Pt

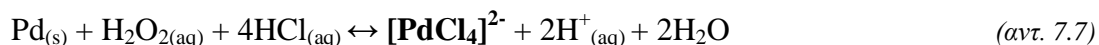
Αρχικά θερμαίνουμε στους 190 °C το διάλυμα των PGM για να απαλλαγούμε από το περίσσιο HCl. Στη συνέχεια κατεβάζουμε την θερμοκρασία στους 40 °C και προσθέτουμε υδατικό διάλυμα NH₄Cl 290g/L και αναδεύουμε. Σχηματίζεται ένα κίτρινο ίζημα (NH₄)₂PtCl₆ (αντ. 6.5) και φιλτράρουμε το διάλυμα εγκλωβίζοντας το ίζημα. Ξεπλένουμε το φίλτρο με διάλυμα NH₄Cl 140 g/L. Έπειτα καίμε το φίλτρο στους 800 °C (αντ. 6.6) και απομονώνουμε την σκόνη της πλατίνας. Ξεπλένουμε καλά με απιονισμένο νερό και τέλος θερμαίνουμε εξατμίζοντας την υγρασία. Λαμβάνουμε πλατίνα καθαρότητας 99,5%.

Αναλυτικότερα:



ii) Ανάκτηση παλλαδίου Pd

Μετά το φιλτράρισμα στο διάλυμα υπάρχουν οι εξής ενώσεις:

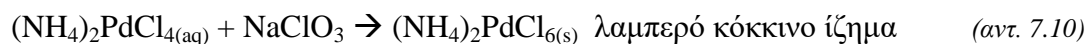




με την προσθήκη του χλωριούχου αμμωνίου που έγινε προηγουμένως θα σχηματιστεί το εξής άλας:



Θερμαίνουμε το διάλυμα υποβάλλοντάς το σε εξάτμιση και έπειτα προσθέτουμε σιγά σιγά 3 gr NaClO_3 με συνεχή ανάδευση (αντ. 6.10). Το χλωρικό νάτριο βοηθά στον σχηματισμό ιζήματος άλατος του παλλαδίου :



Ύστερα, το διάλυμα φιλτράρεται και παγιδεύεται το αλάτι του παλλαδίου. Τέλος, το φίλτρο θερμαίνεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (900°C , αντ. 6.11) με αποτέλεσμα να απομένει μόνο η σκόνη του παλλαδίου καθαρότητας 99,3%.

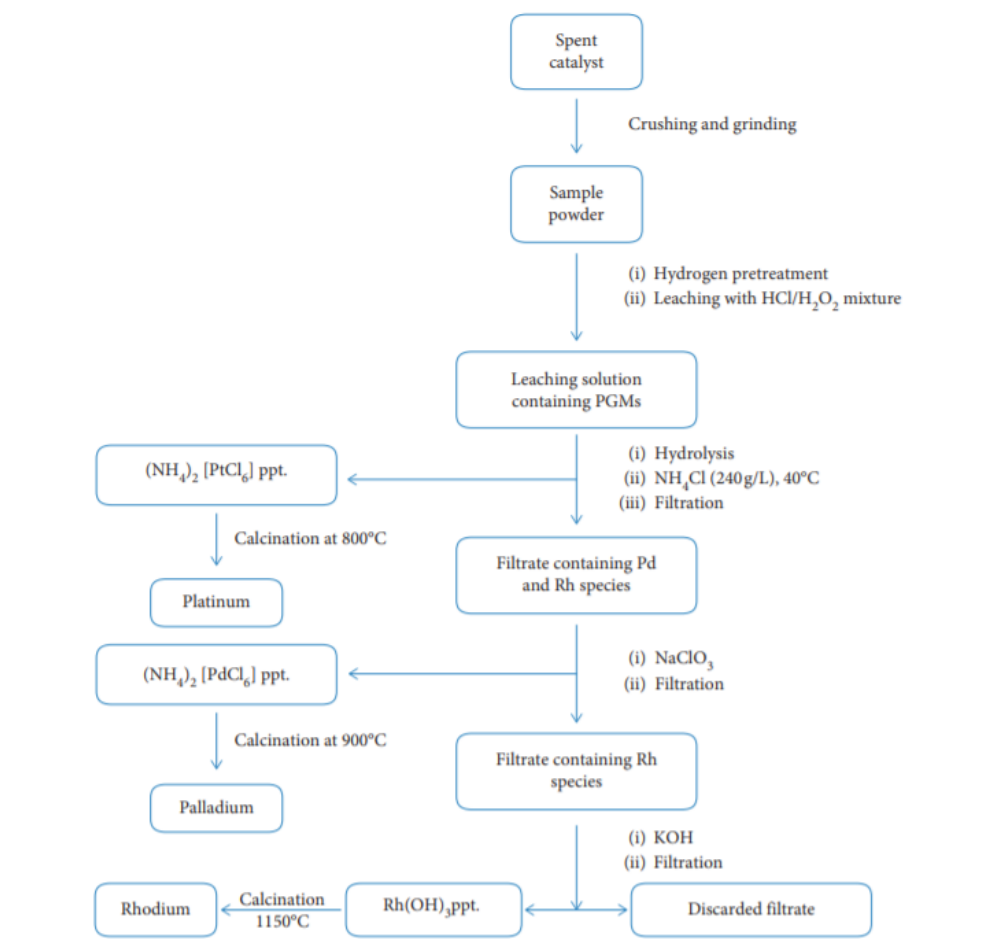


iii) Ανάκτηση ροδίου Rh

Στο διάλυμα που έχει απομείνει προσθέτουμε σε μικρές δόσεις υδροξείδιο του καλίου KOH και αναδεύουμε ώσπου να σχηματιστεί ένα κίτρινο ίζημα $\text{Rh}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. Το διάλυμα φιλτράρεται και το ίζημα κρατείται στο φίλτρο, το οποίο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια αφήνεται ώστε να εξατμιστεί η υγρασία και να σχηματιστεί οξείδιο του ροδίου (III) Rh_2O_3 . Τέλος, με ανάφλεξη αυξάνουμε την θερμοκρασία στους 1150°C προς σχηματισμό μετάλλου ροδίου Rh σε σκόνη, καθαρότητας 95,4%.



Αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας



Εικόνα 7.13 Διάγραμμα ροής που περιγράφει την παραπάνω πειραματική διαδικασία. *Journal of inorganic Chemistry, Iranian Academic Center of Education [12]*

Συμπεράσματα

ΙΔΑΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ	ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ
30% w/w H ₂ O ₂	Rh 86%	Pt 99,5%
9M HCl	Pt 96%	Pd 99,3%
0,8 vol % H ₂ O ₂	Pd 98%	Rh 95%
εκχύλιση στους 60°C για 2,5 ώρες		

πίνακας 6.2

7.3.2 Πείραμα 2 - (HCl, H₂SO₄, NH₄F, (NH₄)₂S₂O₈)

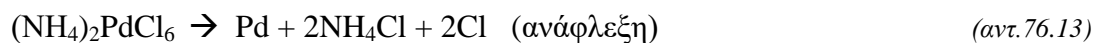
Recovery of Rhodium and Palladium from Spent Automotive Catalyst by a New Extractant [13]

Βήματα που ακολουθήθηκαν:

- 1) Θρυμματισμός του μονόλιθου σε μορφή σκόνης. Μέγεθος κόκκου 200μm ή μικρότερο.
- 2) Σκόνη διατηρήθηκε σε ξηραντήρα.
- 3) Πραγματοποιήθηκε προοξειδωση σε συνθήκες 650°C για 2 ώρες και υπό πίεση μίας ατμόσφαιρας. Έτσι, η σκόνη καθαρίζεται από άχρηστες ουσίες, υγρασία και οπτάνθρακα.
- 4) 50 gr της σκόνης προστέθηκαν σε δοχείο 1L βυθισμένο σε υδρόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας με μαγνητικό αναδευτήρα.
- 5) Στη συνέχεια έγινε η εκχύλιση με το εξής μίγμα: 1% NH₄F , 10% HCl , 50% H₂SO₄ , 1% υπερθειικό αμμώνιο (NH₄)₂S₂O₈ (APS) το οποίο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Η διαδικασία διήρκεσε 3 ώρες με ταχύτητα ανάδευσης 50 rpm στους 85°C.
- 6) Η στερεά φάση (ακαθαρσίες) διαχωρίζεται από την υγρή, ξεπλένεται με νερό και στη συνέχεια ξηραίνεται στους 150°C για 1,5 ώρα. Το ξέπλυμα και η εξάτμιση της υγρασίας από τα στερεά πραγματοποιείται 3 φορές. Τα νερά από τις εκπλύσεις προστίθενται στην υγρή φάση.
Η υγρή φάση τώρα περιέχει:
Pd, Rh, Al, Zr, Ce, Sr, Mg
PdCl₄, RhCl₃, AlCl₃, Zr(SO₄)₂, CeCl₃, SrCl₂, MgCl₂
- 7) Σε ένα ποτήρι ζέσεως 1L παρασκευάζουμε υδατικό διάλυμα K₃PO₄, με 3 μέρη νερό και ένα μέρος φωσφορικού καλίου. Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται, αναδεύονται και με την βοήθεια ηλεκτροδίου, επιπλέον ακαθαρσίες (φωσφορικά άλατα) καθιζάνουν στον πάτο του δοχείου. Οι ακαθαρσίες πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και το νερό προστέθηκε στο διάλυμα μας.
- 8) Ανάκτηση του κάθε μετάλλου με κατακρήμνιση, φιλτράρισμα και τέλος ανάφλεξη.

Ανάκτηση παλλαδίου Pd

Υδατικό διάλυμα NH_4Cl 10% (% wt) προστίθεται στο διάλυμα των PGM. Το παλλάδιο σχηματίζει αλάτι $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ το οποίο καθιζάνει. Το διάλυμα φιλτράρεται και λαμβάνεται το ίζημα, το οποίο στη συνέχεια αναφλέγεται στους 400°C (αντ. 6.13) προς σχηματισμό λευκής-ασημής σκόνης παλλαδίου.

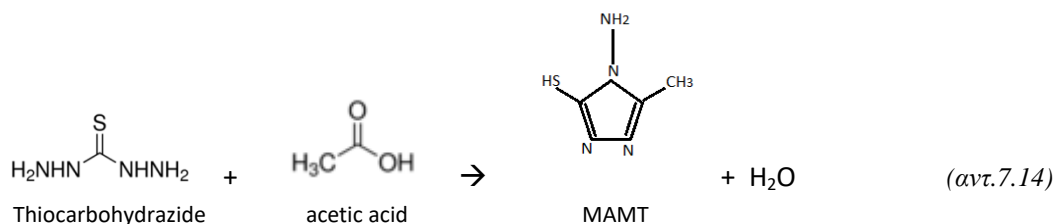


Ανάκτηση ροδίου

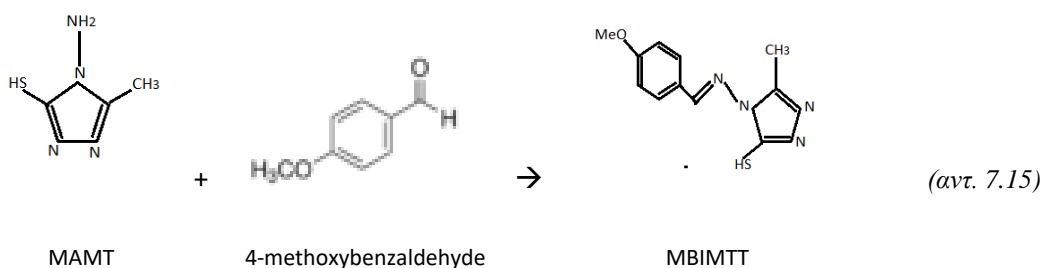
Αυτή η διαδικασία διαφέρει αρκετά από τις προηγούμενες πειραματικές διαδικασίες. Για την απομόνωση του ροδίου από το διάλυμα χρησιμοποιείται ένα οργανικό εκχυλιστικό μέσο (extractant). Extractant είναι κάποιο υγρό που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση μίας διαλυμένης ουσίας (π.χ. ρόδιο) από το διάλυμα.

Σύνθεση εκχυλιστικού μέσου

Αρχικά γίνεται η σύνθεση της οργανικής ένωσης MAMT ή αλλιώς 3-Μέθυλ-4-αμίνο-5-μερκαπτό-1,2,4-τριαζόλη. Για αυτό θα χρειαστούμε 10gr Thiocarbohydrazide και 60 ml acetic acid. Οι δύο αυτές ουσίες αναμιγνύονται και έπειτα από 4 ώρες σχηματίζεται ένα ίζημα. Το ίζημα αυτό είναι το MAMT (ανακρυσταλλώνεται με θερμό νερό).



Έπειτα, χρησιμοποιείται 0,02 mol MAMT και 0,02 mol 4-methoxybenzaldehyde σε 50 ml αιθανόλης με 3 σταγόνες παγόμορφου οξικού οξέος. Μετά από 3-4 ώρες σχηματίζεται ίζημα, το οποίο διαχωρίζεται και ανακρυσταλλώνεται με θερμή αιθανόλη. Το ίζημα αυτό είναι η οργανική ένωση MBIMTT.

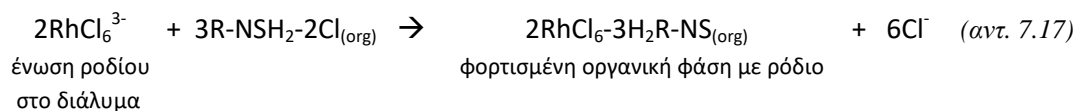


Στη συνέχεια σχηματίζουμε διάλυμα 0,1M MBIMTT σε χλωροφόρμιο.

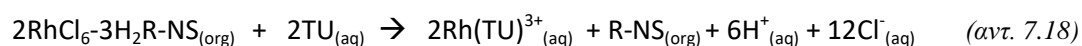
Για τους σκοπούς του πειράματος χρησιμοποιήθηκε διάλυμα με 144mg/L Pd, 28mg/L Rh , 1344mg/L Ce , 974mg/L Mg και 0,01M MBIMTT σε κηροζίνη.



MBIMTT



Η απογύμνωση του ροδίου από τον οργανικό διαλύτη μπορεί να γίνει με θειουρία SC(NH₂) (για λόγους συντομίας TU) και υδροχλώριο.



Με αργή προσθήκη σκόνης μαγνησίου (αναγωγικό μέσο) σχηματίζεται μία λευκή-ασημένια σκόνη Rh.

Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας

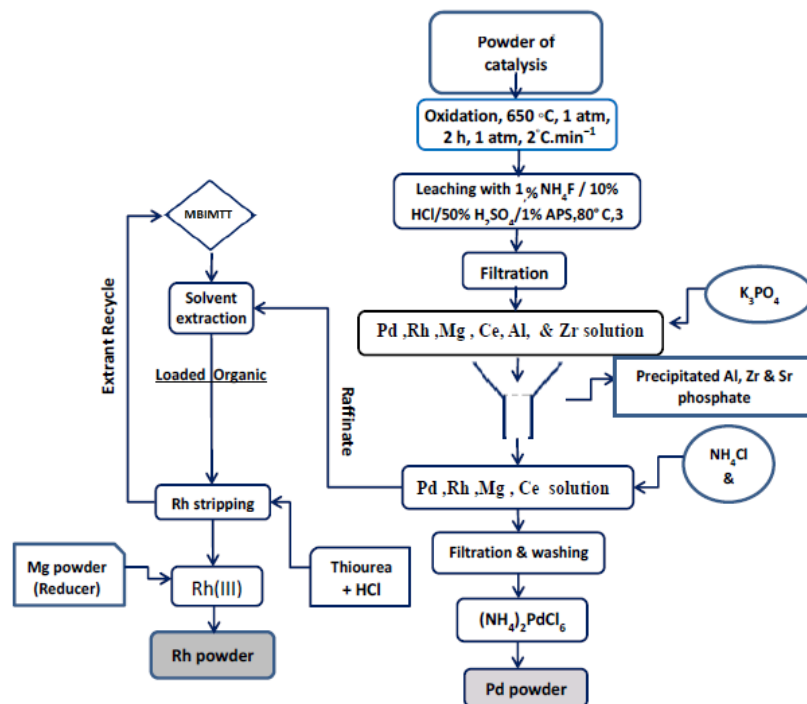


Figure 7. Overall flowsheet of the process.

Εικόνα 7.14 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας [13]

Συμπεράσματα

ΙΔΑΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ

μέγεθος κόκκου 200μm	Rh 95%	Rh 99%
οξείδωση σκόνης στους 650° για 2 ώρες σε ατμοσφαιρική πίεση	Pd 95%	Rh 99%
1% NH ₄ F , 10% HCl , 50% H ₂ SO ₄ , 1% APS		
εκχύλιση στους 85°C για 3 ώρες με 50 rpm ανάδευση		

Πίνακας 7.3

7.3.3 Πείραμα 3 - (aqua regia)

Platinum & palladium recovery from Catalytic converter, by Matthew Wang China. [14]

Παρασκευή εκχυλιστικού μέσου - aqua regia

Για την παρασκευή του aqua regia χρησιμοποιούνται 3 μέρη HCl , 1 μέρος HNO₃ και 4 μέρη απεσταγμένο νερό.

Ξηρά αντιδραστήρια

1. 1kg ανθρακικό νάτριο Na₂CO₃ ή κοινή μαγειρική σόδα
2. 450g χλωριούχο αμμώνιο NH₄Cl
3. 1kg χλωρικό νάτριο NaClO₃

Βήματα που ακολουθήθηκαν

1. Decanning - Άνοιγμα του εξωτερικού κελύφους.
2. Θρυμματισμός του κεραμικού μονόλιθου σε μέγεθος κόκκου σκόνης 60 οπές ανά ίντσα.
3. Μαγνητική απομάκρυνση σιδήρου.
4. Ψήσιμο της σκόνης σε φούρνο στους 426-538 °C. Έτσι η σκόνη απαλλάσσεται από υγρασία , υδρογονάνθρακες και άλλους ρύπους.
5. Έκπλυση της σκόνης σε aqua regia. Αναλογία σκόνης προς υγρό 18%. Η διαδικασία αυτή θα διαρκέσει 2,5 ώρες με ανάδευση υπό θερμοκρασία βρασμού.
6. Όταν το διάλυμα κρυώσει, αφαιρούμε προσεκτικά το ίζημα. Το ρόδιο παραμένει αδιάλυτο στο aqua regia και συνεπώς θα περιέχεται στο ίζημα μαζί με άλλες ουσίες. Ξεπλένουμε αρκετές φορές το ίζημα με νερό χρησιμοποιώντας χοάνη και φίλτρα.
7. Ανάκτηση πλατίνας με κατακρήμνιση και έπειτα με θέρμανση.
8. Ανάκτηση παλλαδίου με κατακρήμνιση και έπειτα με θέρμανση.
9. Διαδικασία εξουδετέρωσης και απόρριψης του aqua regia.

Ανάκτηση πλατίνας

Σε ένα φλιτζάνι παρασκευάζουμε κορεσμένο υδατικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου NH₄Cl. Επαναφέρουμε το aqua regia σε θερμοκρασία βρασμού και προσθέτουμε με αργό ρυθμό το διάλυμα του χλωριούχου αμμωνίου στο οξύ ενώ

ταυτόχρονα αναδεύουμε. Η πλατίνα καθιζάνει σαν μια φωτεινή πορτοκαλί σκόνη η οποία είναι χλωροπλατινικό αμμώνιο. Απομονώνουμε το ίζημα και το ξεπλένουμε καλά με απεσταγμένο νερό περνώντας το από χοάνη με φίλτρα. Έπειτα, αφήνουμε τα φίλτρα να στεγνώσουν πλήρως. Η εξαγωγή καθαρής πλατίνας γίνεται με θέρμανση των φίλτρων σε πυρίμαχο σκεύος έτσι ώστε να καούν οι υπόλοιπες ενώσεις και να μείνει η σκόνη πλατίνας. Η πλατίνα λιώνει στους 1768°C, συνεπώς δεν θέλουμε να αναπτύξουμε τέτοιες θερμοκρασίες πρώτου βεβαιωθούμε ότι έχουμε απαλλαγεί από τις υπόλοιπες ενώσεις.

Ανάκτηση παλλαδίου

Παρασκευάζουμε κατά όμοιο τρόπο κορεσμένο υδατικό διάλυμα χλωρικού νατρίου NaClO_3 . Το προσθέτουμε με αργό ρυθμό στο οξύ και παρατηρούμε τον σχηματισμό μίας κόκκινης φωτεινής σκόνης η οποία είναι χλωρικό αμμώνιο παλλαδίου. Το ίζημα απομονώνεται με φίλτρα και στη συνέχεια τα φίλτρα θερμαίνονται σε φούρνο μέχρι να μείνει μόνο η σκόνη παλλαδίου.

Εξουδετέρωση aqua regia

Σε ένα ποτήρι ζέσης παρασκευάζω κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου Na_2CO_3 . Σε έναν κάδο πολυαιθυλενίου 5-7 λίτρων βάζουμε νερό βρύσης και εν συνεχεία ρίχνουμε με προσοχή και αργό ρυθμό το aqua regia στον κάδο με το νερό. Θέλουμε να αραιώσουμε το οξύ σε αναλογία 1:10 (1 μέρος οξύ, 9 μέρη νερό). Στη συνέχεια, προσθέτουμε προσεκτικά το διάλυμα της βάσης στο αραιωμένο οξύ για να πραγματοποιηθεί η εξουδετέρωση.

Συμπεράσματα

ΙΔΑΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ	ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ
ψήσιμο σκόνης στους 426-538° για 1 ώρα σε ατμοσφαιρική πίεση	Pt 95%	Pt 99%
1 μέρος HNO_3 , 3 μέρη HCl , 4 μέρη απεσταγμένο νερό	Pd 95%	Pd 99%
σκόνη/aqua regia = 18%		
εκχύλιση σε θερμοκρασία βρασμού για 2,5 ώρες με ανάδευση		

Πίνακας 7.4

7.3.4 Πείραμα 4 (εκχύλιση - παρατήρηση διαλυτότητας)

Yakoumis, I., Moschovi, A., Panou, M., & Panias, D. (2020). Single-Step Hydrometallurgical Method for the Platinum Group Metals Leaching from Commercial Spent Automotive Catalysts [2]

Σε αυτήν την εργασία, προτείνεται μια υδρομεταλλουργική διαδικασία η οποία αποφέρει ποσοστά ανάκτησης 100% για την Pt, 92% για το Pd και 60% για το Rh. Μια παρτίδα από περισσότερα από 20 δείγματα εξαντλημένων καταλυτών έχει προεπεξεργαστεί μηχανικά (δηλ. ταξινομηθεί, κατεργασθεί, αλεστεί, ομογενοποιηθεί και χαρακτηριστεί), προκειμένου να προκύψει ένα δείγμα 20 κιλών ομογενοποιημένης λεπτής σκόνης. Η προτεινόμενη υδρομεταλλουργική μέθοδος δεν περιλαμβάνει κανένα είδος θερμικής ή χημικής προεπεξεργασίας επομένως η κατανάλωση ενέργειας ελαχιστοποιείται, ενώ η χρήση χημικών έχει περιοριστεί σε απλούς και φθηνούς ανόργανους διαλύτες (συγκεκριμένα HCl, NaCl και H₂O₂). Τα προαναφερθέντα ποσοστά ανάκτησης επικυρώθηκαν μέσω ανάλυσης φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF). Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατάλληλος για τη μέτρηση χαμηλών συγκεντρώσεων PGM (λιγότερο από 50 ppm για κάθε μέταλλο).

Μετά το άλεσμα των καταλυτών, λαμβάνεται μια προκαθορισμένη ποσότητα σκόνης καταλύτη και χωρίς περαιτέρω θερμική ή χημική προεπεξεργασία, επιχειρείται η διαδικασία έκπλυσης της σκόνης (διαδικασία υδρομεταλλουργικής έκπλυσης ενός σταδίου). Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια έκπλυσης είναι HCl (37%), 1% v / v H₂O₂ (30%), NaCl (99,5%) και απιονισμένο H₂O. Η έκπλυση γίνεται υπό συνθήκες ανάδευσης (μαγνητικός αναδευτήρας MSH-A, έως 380 ° C, 1500 rpm, Witeg, Γερμανία) στους 70 ° C για 2 ώρες . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η προσθήκη αντιδραστηρίων με διαφορετική σειρά από την σειρά HCl-H₂O₂-NaCl-H₂O, οδηγεί σε υψηλή εξώθερμη αντίδραση. Η αναλογία S / L ρυθμίζεται τελικά με την προσθήκη απιονισμένου νερού. Εξετάστηκαν συγκεκριμένες συγκεντρώσεις HCl, NaCl, καθώς και αναλογία S / L. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία έκπλυσης, το διάλυμα διηθείται υπό κενό, ακολουθώντας τη μέθοδο Buchner και ακολουθούν πολλές πλύσεις. Τέλος, η στερεά φάση ξηραίνεται όλη τη νύκτα στους 120 °C, κονιορτοποιείται και υποβάλλεται σε φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF), προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των PGM μετά την έκπλυση. Όλα τα πειράματα έχουν

επαναληφθεί δύο φορές όπως επίσης και οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών X (XRF).

Ανάλυση φθορισμού ακτινών X (XRF)

Τα περιεχόμενα PGM προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X. Το φασματόμετρο XRF (VANTA Olympus 2017, Waltham, MA, USA) ρυθμίστηκε από τον κατασκευαστή για να μετρήσει επακριβώς Pt, Pd και Rh σε αναλωμένους καταλύτες με μέσες συγκεντρώσεις 1000 ppm Pt, 1700 ppm Pd και 300 ppm Rh (δείγμα αναφοράς PGM από BAM Berlin).

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι αποδόσεις διάλυσης των PGM, πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις φθορισμού ακτινών X, μία πριν από την έκπλυση και μία μετά από την έκπλυση. Πριν από οποιαδήποτε μέτρηση XRF, το αποξηραμένο δείγμα καταλύτη αλέθεται σε μύλο προκειμένου να ληφθεί κοκκομετρία (<350 μm).

Το ποσοστό διάλυσης των PGM υπολογίζεται ως: ποσοστό έκπλυσης (%) = $[(C_i - C_f) / C_i] \times 100$, όπου το C_i αναφέρεται στις αρχικές συγκεντρώσεις PGM (πριν από την έκπλυση), ενώ το C_f αναφέρεται στις συγκεντρώσεις των τελικών PGM (μετά την έκπλυση).

Παράμετροι έκπλυσης

Κατά την έκπλυση λαμβάνει χώρα οξείδωση και συνεπώς διάλυση των ευγενών μετάλλων προς σχηματισμό χλωρό-συμπλόκων PGM. Τα πιο σταθερά είδη χλωρό-συμπλόκων που σχηματίζονται είναι $PtCl_6^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$ και $RhCl_6^{3-}$. Το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος αραιώνεται χρησιμοποιώντας οξειδωτικό παράγοντα H_2O_2 . Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας με τυπικό δυναμικό ηλεκτροδίων +1,77 V. Η προσθήκη του H_2O_2 σε μέσα έκπλυσης αποδείχθηκε ότι συνεργάζεται στο ρυθμό διάλυσης, καθώς επίσης βοηθά στη χρήση ηπιότερων συγκεντρώσεων οξέος.

Η βέλτιστη ποσότητα H_2O_2 είναι 1 vol%, αν και ακόμη και σε αυτό το χαμηλό ποσοστό, η διαβρωτική φύση του θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε περίπτωση περαιτέρω εκχύλισης. Η μερική αντικατάσταση του HCl με άλας NaCl είχε ως αποτέλεσμα αύξηση της διαλυτότητας των PGM, χωρίς την ταυτόχρονη διάλυση του υποστρώματος. Η χρήση NaCl αποδείχθηκε ότι διευκολύνει το σχηματισμό σταθερών χλωροσυμπλόκων, ενεργώντας ως πρόσθετη πηγή χλωριδίων. Επίσης, συμβάλλει

στην μείωση των εκπεμπόμενων ατμών οξέος, που σχηματίζονται κατά την μερική εξάτμιση HCl. Πειράματα έκπλυσης διεξήχθησαν στους 70 ° C για 2 ώρες βελτιστοποιώντας όλες τις κρίσιμες παραμέτρους. Όσον αφορά την παραμετροποίηση, έχει μελετηθεί η πηγή χλωρίου, η οξύτητα διαλύματος, το ισοζύγιο NaCl-HCl, η αναλογία S / L και η συγκέντρωση H₂O₂. Οι πειραματικές συνθήκες και τα επίπεδα διάλυσης παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Table 2 PGM leaching efficiencies obtained when using different HCl concentrations

S/L	HCl	H ₂ O ₂	NaCl	Pt%	Pd%	Rh%
10	6 M	1% v/v	3 M	100	94.8	59.8
10	4.5 M	1% v/v	3 M	100	94	53.8

Table 3 PGM leaching efficiencies obtained when using different NaCl-HCl concentrations

S/L	HCl	H ₂ O ₂	NaCl	Pt%	Pd%	Rh%
10	6 M	1% v/v	3 M	100	94.8	59.8
10	4.5 M	1% v/v	3 M	100	94	53.8
10	4.5 M	1% v/v	4.5 M	100	94	46
10	3 M	1% v/v	6 M	100	93	50

πίνακας 7.5 Τα αποτελέσματα διάλυσης των PGM [2]

Θερμοκρασία έκπλυσης

Προκειμένου να διατηρηθεί μια χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, όλες οι δοκιμές έκπλυσης πραγματοποιήθηκαν στους 70 ° C. Η χαμηλή θερμοκρασία έκπλυσης ελαχιστοποιεί την κατανάλωση ενέργειας, οδηγώντας σε μια οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία.

Οξύτητα διαλύματος έκπλυσης (HCl Molarity)

Όπως απεικονίζεται στον πίνακα 7.5 (Table 2), έχουν εξεταστεί δύο διαφορετικά συστήματα έκπλυσης συμπυκνωμένου HCl (70 °C, 2 ώρες). Η οξύτητα έκπλυσης παίζει καθοριστικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της έκπλυσης, ειδικά όσον αφορά την διάλυση του Rh. Η χρήση 6 M HCl, ενίσχυσε την ανάκτηση Rh, η οποία έφτασε σχεδόν το 60%. Ωστόσο, είναι απαραίτητη η ελαχιστοποίηση των συγκεντρώσεων HCl προκειμένου να ακολουθηθούν πιο πράσινες διαδικασίες έκπλυσης.

Ισορροπία C NaCl / C HCl

Όπως φαίνεται στον πίνακα 7.5 (Table 3), έχουν εξεταστεί διάφορες ισορροπίες NaCl και HCl. Σε διαλύματα έκπλυσης, το HCl παρέχει την κατάλληλη οξύτητα για να πραγματοποιηθεί η έκπλυση, ενώ επιπλέον ανιόντα χλωρίου εισάγονται και από διαφορετικές πηγές, όπως από άλατα χλωριδίων, τα οποία παρέχουν την απαιτούμενη συγκέντρωση Cl_2 για τον σχηματισμό των χλωροσυμπλόκων. Χρησιμοποιώντας λοιπόν NaCl, απαιτούνται πιο ήπιες συνθήκες έκπλυσης, δηλαδή χαμηλότερες συγκεντρώσεις HCl. Σύμφωνα με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.5 table 3, η οξύτητα του διαλύματος παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία έκπλυσης. Το διάλυμα με 6 M HCl και 3 M NaCl παρουσιάζει τα υψηλότερα ποσοστά διάλυσης για το κάθε μέταλλο.

Συγκέντρωση H_2O_2

Ο οξειδωτικός παράγοντας H_2O_2 (υπεροξειδίο του υδρογόνου) βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της έκπλυσης, όταν αυτό βρίσκεται σε ποσότητα 1% v/v και χαμηλότερα. Διεξήχθησαν δύο πειράματα για την επικύρωση της αποτελεσματικότητας του οξειδωτικού παράγοντα. Η συγκέντρωση των HCl και NaCl παρέμεινε σταθερή στα 6 M και 3 M, αντίστοιχα, με αναλογία στερεού προς υγρό (S / L) 10%. Αποδείχτηκε ότι συγκέντρωση μεγαλύτερη από 1% v/v υπεροξειδίου του υδρογόνου επηρεάζει αναστρέψιμα (αρνητικά) την έκπλυση.

Table 4 PGM leaching efficiencies obtained when using different H_2O_2 concentrations

S/L	HCl	H_2O_2	NaCl	Pt%	Pd%	Rh%
10	6 M	1% v/v	3 M	100	93.7	60.9
10	6 M	2% v/v	3 M	87	93	47

Πίνακας 7.6 Αποτελέσματα διάλυσης των PGM για διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 [2]

Επίδραση άλλων πηγών Cl-

Η επίδραση των χλωριούχων αλάτων εκτός από το NaCl, όπως το AlCl_3 και το CuCl_2 , μελετήθηκε και τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 7.7. Στην περίπτωση του AlCl_3 , παρήχθησαν τα τριπλάσια ιόντα χλωρίου σε σύγκριση με το NaCl, και το ρόδιο εμφάνισε μεγαλύτερη διαλυτότητα. Ωστόσο, η προσθήκη AlCl_3 προκάλεσε εξαιρετικά επιθετική εξώθερμη αντίδραση, όπου η θερμοκρασία δύσκολα ελέγχθηκε, ακόμη και με τη χρήση υδατόλουτρου.

Στην περίπτωση του άλατος CuCl_2 , το οποίο εισάγει στο διάλυμα διπλάσιο αριθμό ιόντων Cl σε σχέση με το NaCl , αλλά λιγότερο σε σύγκριση με το AlCl_3 , παρατηρήθηκε η χαμηλότερη διάλυση του ροδίου. Επιπλέον, το διάλυμα έκπλυσης CuCl_2 (4,5 M), HCl (4,5 M), 1% v / v H_2O_2 είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κρούστας στην επιφάνεια και τη συσσωμάτωση των διαλυμάτων. Αυτό ίσως οφείλεται στην ποσότητα του CuCl_2 , η οποία δεν μπορεί να αντιδράσει πλήρως με το υγρό διάλυμα (υψηλός συντελεστής αναλογίας S / L). Επομένως, η επιπρόσθετη πηγή NaCl είναι προτιμότερη, δίνοντας πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα.

Table 5 PGM leaching efficiencies obtained when using different chloride source leaching

S/L	HCl	H_2O_2	NaCl	CuCl_2	AlCl_3	Pt	Pd	Rh
10	6 M	1% v/v	–	–	3 M	100%	94%	63%
10	6 M	1% v/v	–	3 M	–	100%	94%	53%
10	6 M	1% v/v	3 M	–	–	100%	94%	60%

Πίνακας 7.7 Αποτελέσματα διάλυσης των PGM για διαφορετικές πηγές ανιόντων χλωρίου [2]

Αναλογία S / L

Ο λόγος S/L είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για τον βιομηχανικό σχεδιασμό των διεργασιών έκπλυσης, καθώς όσο υψηλότερη είναι η αναλογία S/L τόσο μικρότερες ποσότητες διαλυτών χρησιμοποιούνται. Έτσι μειώνεται το κόστος της διαδικασίας αλλά και ο όγκος των αποβλήτων. Πραγματοποιήθηκαν αξιολογήσεις αναλογίας S/L, προκειμένου να μειωθούν τα παραγόμενα απόβλητα από τη διαδικασία έκπλυσης. Η βέλτιστη αναλογία που επιτυγχάνεται είναι 70% (δηλαδή 70 g στερεού καταλύτη σε 100 ml ολικού διαλύματος), παρέχοντας πολλά υποσχόμενες αποδόσεις διάλυσης των PGM, για βιομηχανική κλίμακα. Στον πίνακα παρατηρείται πως μικρότερες αναλογίες αποδίδουν μεγαλύτερα ποσοστά διάλυσης του ροδίου, ωστόσο η αναλογία 70% επιλέγεται ως η πλέον συμφέρουσα για βιομηχανική κλίμακα εάν αναλογιστεί κανείς τον οικονομικό και περιβαλλοντικό παράγοντα. Όταν η αναλογία υπερβαίνει το 70%, το στερεό δεν μπορεί να αντιδράσει σωστά με τον διαλύτη έκπλυσης (πίνακας 7.8).

Table 6 PGM leaching efficiencies obtained when using different S/L ratio

S/L	HCl	H_2O_2	NaCl	Pt%	Pd%	Rh%
10	4.5 M	1% v/v	3 M	100	94	53.8
50	4.5 M	1% v/v	3 M	100	94	57
70	4.5 M	1% v/v	3 M	100	93	50
80	4.5 M	1% v/v	3 M	56	93	26.4

πίνακας 7.8 Αποτελέσματα διάλυσης των PGM για διαφορετικές αναλογίες S/L [2]

Βελτιστοποίηση διαδικασίας

Σύμφωνα με τον Πίνακα 7.8, η υψηλότερη αναλογία S/L που επιτεύχθηκε αποδίδοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι 70%. Τα αποτελέσματα ήταν διάλυσης 100% για την Pt, 93% για το Pd και 50% για το Rh. Σύμφωνα με την πειραματική παραμετροποίηση, παρατηρείται ότι, το διάλυμα έκπλυσης του HCl (3 M), S / L: 70%, NaCl (4,5 M), οξειδωτικό μέσο 1% v/v H₂O₂ στους 70 ° C για 2 ώρες δίνει πολλά υποσχόμενες αποδόσεις διάλυσης, σύμφωνα με τους κανόνες της πράσινης χημείας. Τα αντιδραστήρια θα πρέπει να προστεθούν με συγκεκριμένη σειρά, δηλαδή σκόνη καταλύτη, HCl, 1% v/v H₂O₂, NaCl και απιονισμένο νερό. Όσον αφορά την προετοιμασία του δείγματος πριν από τη διαδικασία έκπλυσης, η άλεση επηρεάζει το ρυθμό διάλυσης.

Μέγεθος σκόνης

Το δείγμα του καταλύτη είχε μέσο μέγεθος σωματιδίων 20 μm, μέγιστο μέγεθος 27 μm και ελάχιστο 7 μm. Προτείνεται ότι τόσο η ομοιογένεια όσο και ο σχηματισμός λεπτής σκόνης συνεισφέρουν σε καλύτερα αποτελέσματα έκπλυσης.

Κινητική προσέγγιση

Παρουσιάζεται μια σύντομη κινητική έρευνα για το βελτιστοποιημένο σύστημα έκπλυσης, 3 M HCl - 4,5 M NaCl - 1% v / v H₂O₂ στους 70 ° C . Η διάρκεια έκπλυσης 2 ωρών φαίνεται να είναι κατάλληλη για τη διάλυση των PGM. Ο σχηματισμός χλωριδίων PGM επιταχύνεται από 0 έως 0,5 ώρες, ενώ μετά από μισή ώρα ο ρυθμός σχηματισμού μειώνεται έντονα. Ο χρόνος έκπλυσης της μισής ώρας ωστόσο, είναι ανεπαρκής για τη διάλυση των PGM, ειδικά στη περίπτωση του Rh. Στην περίπτωση του Pd, μετά από μισή ώρα παρατηρείται ένα οροπέδιο, όπου συμβαίνει η ολική διάλυση του. Στην περίπτωση της Pt, η γρήγορη κινητική μπορεί να παρατηρηθεί μεταξύ 0,5 και 1 ώρας, ενώ το οροπέδιο εμφανίζεται μεταξύ 1 και 2 ωρών. Τόσο η Pt όσο και το Pd επιτυγχάνουν τιμές ισορροπίας εντός των 2 ωρών, ενώ η διάλυση Rh αρχίζει και μειώνεται μετά από περίπου 2 ώρες έκπλυσης. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα, η διάλυση ακολουθεί τη σειρά Pd, Pt, Rh. Αποδεικνύεται ότι το Rh έχει την πιο αργή κινητική, λόγω της δομής του και του παθητικού στρώματος που σχηματίζεται πάνω του σε όξινες συνθήκες.

Μέθοδοι ανάλυσης

Οι μετρήσεις διασταυρώθηκαν από δύο διαφορετικές τεχνικές στοιχειώδους ανάλυσης. Χρησιμοποιήθηκε XRF ανάλυση και φασματομετρία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES). Αναφερόμενοι στα δείγματα πριν από τη διάλυση, η καμπύλη βαθμονόμησης καλύπτει εύρη συγκέντρωσης PGM 614-2760 ppm, 1270-2730 ppm, 237-322 ppm για Pt, Pd, Rh αντίστοιχα. Άλλη βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση χαμηλότερων συγκεντρώσεων PGM, έπειτα από την διαδικασία έκπλυσης. Συγκεκριμένα, τα στερεά υπολείμματα που ελήφθησαν μετά την έκπλυση κινούνται στα επίπεδα των 50-600 ppm για την Pt, 50-1000 ppm για το Pd και 50-250 ppm για το Rh.

Συμπέρασμα

Στο συγκεκριμένο πείραμα, αναπτύχθηκε μια βελτιστοποιημένη διαδικασία έκπλυσης ενός βήματος για PGM, ακολουθώντας το καλά δοκιμασμένο σύστημα HCl-H₂O₂-NaCl. Σε σύγκριση με προηγούμενες μελέτες για το ίδιο σύστημα, έχουν αποφευχθεί διαδικασίες προεπεξεργασίας της σκόνης. Οι αποδόσεις διάλυσης που επετεύχθησαν είναι 100%, 92% και 61% για Pt, Pd και Rh, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια χαμηλής οξύτητας, όπως 3 M HCl, 4,5 M NaCl, 1% v/v H₂O₂, σε θερμοκρασία 70°. Επιπλέον, η υψηλότερη αναλογία S/L που επιτυγχάνεται είναι 70% και οδηγεί σε αρκετά ικανοποιητικά επίπεδα διάλυσης της μάζας των PGM. Η υψηλή αναλογία της προτεινόμενης πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε βιομηχανικό επίπεδο, καθώς απαιτούνται μικρότερες ποσότητες υγρών αντιδραστηρίων, παράγεται μικρότερος όγκος αποβλήτων και ενδέχεται να απαιτούνται μικρότερες εγκαταστάσεις. Τόσο η ήπια οξύτητα όσο και η χαμηλή θερμοκρασία έκπλυσης οδηγούν στο συμπέρασμα ότι έχει εφαρμοστεί μια φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία.

7.4 Πυρομεταλλουργία

7.4.1 Smelting - Λιώσιμο, τήξη

Ο θρυμματισμένος καταλύτης αναμιγνύεται με ειδική ουσία flux (συλλίπασμα, π.χ. βόρακας, ασβεστόλιθος), ρόλος της οποίας είναι να καθαρίζει τα μεταλλεύματα από γαιώδεις προσμίξεις, με μέταλλα collectors (συλλέκτες) οι οποίοι

συλλέγουν τα PGM και με αναγωγικούς παράγοντες. Το μίγμα αυτό τήκεται σε φούρνο πλάσμα υψηλών θερμοκρασιών άνω των 1000°C όπου το υπόστρωμα (κορδιερίτης, οξείδιο του αργιλίου, μουλίτης, κ.α.) των PGM λιώνει προς σχηματισμό υγρής σκωρίας (slag) χαμηλού ιξώδους. Η απομάκρυνση της υγρής σκωρίας από το παχύρευστο κράμα των PGM είναι απλή λόγω της διαφοράς ιξώδους. Η σκωρία ή αλλιώς slag, είναι παραπροϊόν που σχηματίζεται κατά τον διαχωρισμό ενός μετάλλου από το κράμα στο οποίο υπήρχε. Είναι μία μίξη μεταλλικών οξειδίων και διοξειδίου του πυριτίου. Στο επόμενο στάδιο, το κράμα στέλνεται για ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων.

Προτού προβούμε στην διαδικασία της τήξης, συχνά είναι αναγκαία μία προεπεξεργασία της σκόνης του καταλύτη προκειμένου να απαλλαχθούμε από μη μεταλλικές ενώσεις. Η σκόνη θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες όπου οι μη μεταλλικές ενώσεις καίγονται (calcination). Σαν συλλέκτες (collectors) επιλέγονται βασικά μέταλλα όπως ο μόλυβδος, ο χαλκός, το νικέλιο, σίδηρος και άλλα, μέταλλα που χαρακτηρίζονται από μεγάλο ειδικό βάρος. Η συγγένεια των μετάλλων collectors με τα PGM είναι το κριτήριο καταλληλότητας τους. Οι συλλέκτες πρέπει να εμφανίζουν παρόμοια διαλυτότητα, σημείο τήξης και γενικότερα χημικές ιδιότητες, με τα PGM.

- Lead Collection - Μόλυβδος ως συλλέκτης

Ο θρυμματισμένος καταλύτης αναμιγνύεται με λιθάργυρο PbO ο οποίος αναλαμβάνει τον ρόλο του συλλέκτη, με ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 , με άνυδρο βόρακα στον ρόλο του συλλιπάσματος (flux) και με διτρυγικό κάλιο $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$. Το μίγμα αυτό τήκεται στους 1100°C για 1-2 ώρες. Ο λιωμένος μόλυβδος παγιδεύει μέσα τους τις μικροποσότητες των PGM σχηματίζοντας ένα παχύρευστο τήγμα. Το παχύρευστο μίγμα που αποτελείται από τον συλλέκτη και τα PGM συνηθίζεται να καλείται σε διεθνή γλώσσα PGM alloy ή απλά alloy. Τα οξείδια του πυριτίου που αποτελούν το βασικό συστατικό του μονόλιθου, οξειδώνονται σε βοριοπυριτική σκωρία η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλό ιξώδες και μικρότερη πυκνότητα, με αποτέλεσμα να επιπλέει πάνω από τον λιωμένο μόλυβδο. Αυτή η διαδικασία διαρκεί κάποια ώρα έως ότου όλη η άχρηστη ύλη να μετατραπεί σε σκωρία και να απομακρυνθεί. Στο τέλος της διαδικασίας, θα έχει απομείνει μια μικρή μάζα alloy η οποία αφήνεται να ψυχθεί σχηματίζοντας ένα κουμπί με μόλυβδο και PGM. Έπειτα,

ακολουθείται η διαδικασία cupellation, μια διαδικασία κατά την οποία το κουμπί τοποθετείται σε ειδικό πυρίμαχο σκεύος που ονομάζεται cupel ή στα ελληνικά χωνευτήριο, όπου με χρήση φλόγας αναπτύσσουμε θερμοκρασία 1000°C, με σκοπό ο μολύβδος να λιώσει και να οξειδωθεί προς σχηματισμό λιθάργυρου. Κατά την τήξη του μολύβδου στο χωνευτήριο, κάποια ποσότητα του εξατμίζεται. Τα PGM παραμένουν αδρανή και στερεά καθώς διαθέτουν σημεία τήξης υψηλότερα των 1000°C. Το τήγμα λιθάργυρου αφαιρείται με φυσική διαδικασία ή απορροφάται με την χρήση του τριχοειδούς φαινομένου και στο χωνευτήριο παραμένει μεταλλική σκόνη με υψηλή περιεκτικότητα σε PGM.

Η οξείδωση του μολύβδου : $2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$

(αντ. 7.19)

Πλεονεκτήματα χρήσης μολύβδου

- 1) χαμηλή θερμοκρασία τήξης - μικρότερες ενεργειακές δαπάνες
- 2) εύκολη διαδικασία αφαίρεσης του μολύβδου από τα PGM (refining)
- 3) οικονομική λύση

Μειονεκτήματα χρήσης μολύβδου

- 1) χαμηλό ποσοστό ανάκτησης ροδίου (70-80%)
- 2) η χρήση μολύβδου εγκυμονεί περιβαλλοντικούς κινδύνους

• Copper collection - Χρήση χαλκού ως συλλέκτης

Η σκόνη του καταλύτη αναμιγνύεται με συλλίπασμα flux όπως οξείδιο του πυριτίου και του ασβεστίου, με συλλέκτες (CuCO_3 , CuO , Cu , κ.α.) και με σκόνη άνθρακα ως αναγωγικό μέσο. Το μίγμα αυτό λιώνει στους 1450-1600 °C. Ο χαλκός και όλες οι ενώσεις που περιέχουν χαλκό θα πρέπει να έχουν μέγεθος κόκκου από 0,1mm έως 10mm, προκειμένου να γίνει αποτελεσματικό λιώσιμό του με τον πιο οικονομικό τρόπο. Συνοπτικά, μετά από σωστή κονιορτοποίηση και έλεγχο μεγέθους σκόνης, θα πρέπει να γίνει ομογενοποίηση της σκόνης και ξήρανσή της. Όταν ο χαλκός λιώσει, μέσα του παγιδεύονται τα PGM, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία του καταλύτη συσσωρεύονται σε υγρή σκωρία. Κάποια μικροποσότητα του χαλκού (το 0,2% κατά βάρος της σκωρίας αποτελείται από χαλκό) απορροφάται από την σκωρία. Στη

σκωρία είναι δυνατόν να περιέχονται χημικές ενώσεις οι οποίες έχουν ενδιαφέρον ανάκτησης όπως το οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3 και για αυτόν τον λόγο συχνά η σκωρία απομονώνεται και επεξεργάζεται. Η alloy, δηλαδή το μίγμα των PGM με τον χαλκό, το οποίο περιέχει PGM σε ποσοστό 1% κατά βάρος, αφήνεται να ψυχθεί και να στερεοποιηθεί στην άνοδο συσκευής ηλεκτρόλυσης. Κατά την ηλεκτρόλυση, οι δεσμοί του χαλκού με την alloy αρχίζουν και σπάνε με αποτέλεσμα να μετακινείται ο χαλκός προς την κάθοδο. Στο τέλος της ηλεκτρόλυσης, στην άνοδο είναι συσσωρευμένη μια μάζα με περιεκτικότητα 20-25% σε PGM ενώ στην κάθοδο συγκεντρώνεται χαλκός καθαρότητας 99,99%, ο οποίος μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ως συλλέκτης και να επαναληφθεί κυκλικά η διαδικασία. Το γεγονός αυτό, κάνει την μέθοδο αυτή εξαιρετικά αποτελεσματική και οικονομική, καθώς ο χαλκός ανακυκλώνεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται αυτοματοποιημένα πολλές φορές αγγίζοντας ποσοστό ανάκτησης PGM 99%. Επίσης, η χρήση χαλκού ως συλλέκτης δεν δημιουργεί επικίνδυνα αέρια όπως η χρήση του μολύβδου, καθώς δεν απαιτείται καν καύση της alloy, καθιστώντας την φιλική προς το περιβάλλον.

Πλεονεκτήματα

- 1) Επαναληψιμότητα διαδικασίας
- 2) Υψηλό ποσοστό ανάκτησης
- 3) Περιβαλλοντικά φιλική διεργασία

Μειονεκτήματα

- 1) Υψηλές θερμοκρασίες τήξης
- 2) Υψηλή κατανάλωση ενέργειας
- 3) Χρονοβόρα διαδικασία
- 4) Όχι και τόσο οικονομικός συλλέκτης

Διάγραμμα διαδικασίας - Copper Collection

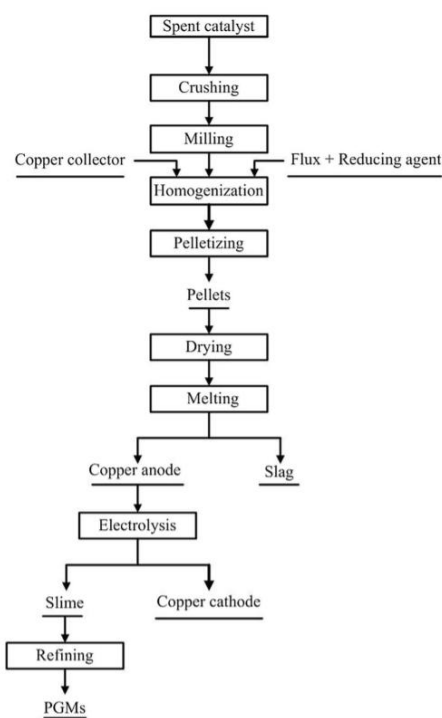
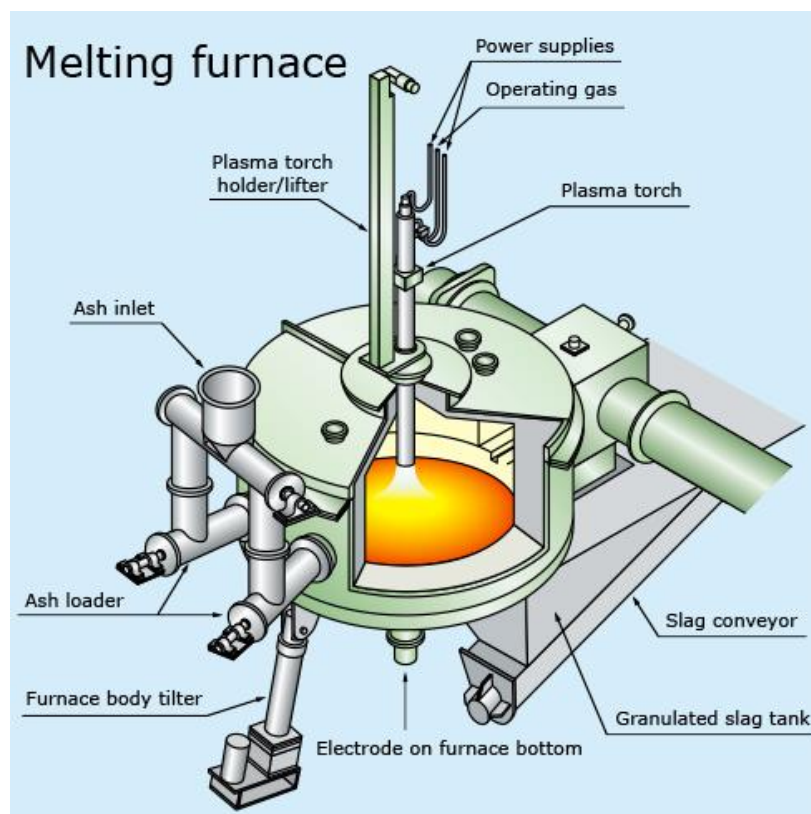


Fig. 2. Flow chart of recovery of PGMs from spent catalysts via copper collection.

Εικόνα 7.15 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας [10]

- Iron Collection - Χρήση σιδήρου ως συλλέκτης

Ο σίδηρος αποτελεί ακόμα ένα μέταλλο κατάλληλο για συλλέκτης PGM, λόγω της χημικής του συγγένειας με αυτά. Ο σίδηρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε κονιορτοποιημένος σε σκόνη είτε όχι, αναμεμιγμένος με την σκόνη του καταλύτη, με άνθρακα ο οποίος δρα ως αναγωγικό μέσο και με οξείδιο του ασβεστίου CaO το οποίο έχει τον ρόλο του συλλιπάσματος flux. Λόγω του πολύ υψηλού σημείου τήξης του σιδήρου (1538°C) , οι θερμοκρασίες που απαιτούνται είναι ανάμεσα στους 1500 με 2000 °C. Για την ανάπτυξη τέτοιων θερμοκρασιών ο καταλληλότερος φούρνος είναι ο φούρνος με χρήση φλόγας πλάσμα (plasma furnace, plasma torch). Στο εσωτερικό των φούρνων αυτών τοποθετείται η σκόνη που πρόκειται να τηχθεί, και με χρήση αερίων ένα φλόγιστρο που βρίσκεται στο πάνω μέρος του κλίβανου παράγει φλόγα υψηλής θερμοκρασίας. Ο φούρνος διαθέτει ειδικές διεξόδους για τα αέρια που παράγονται και κανάλια για την έξοδο του τήγματος από τον κλίβανο.



Εικόνα 7.16 Φούρνος plasma <http://www.jfe-eng.co.jp>

Χαρακτηριστικά της φλόγας plasma:

1. υψηλή κατανάλωση ενέργειας
2. υψηλές θερμοκρασίες
3. διαμόρφωση της επιθυμητής ατμόσφαιρας με χρήση αερίων
4. μείωση ακαθαρσιών (καύση τους)
5. λιώσιμο νιτρίδωμένων χαλύβων με χρήση αερίου αζώτου
6. μικρή διάρκεια ζωής του φλογίστρου και των πυρίμαχων κεραμικών

Κατά την διαδικασία της τήξης σχηματίζεται υγρή σκωρία από το υπόστρωμα του καταλύτη. Η υγρή σκωρία περιέχει ενώσεις που δεν μας ενδιαφέρουν και χαρακτηρίζεται από χαμηλό ιξώδες. Αντίθετα, ο λιωμένος σίδηρος με τα PGM που περιέχονται σε αυτόν, συνιστούν την alloy, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλό ιξώδες. Η πυκνότητα της σκωρίας κυμαίνεται στο 3-3,5 g/cm³ ενώ η πυκνότητα της alloy στο 6-7 g/cm³, γεγονός που κάνει τον διαχωρισμό τους εύκολη υπόθεση. Η

περιεκτικότητα του μίγματος Fe-PGM σε PGM βρίσκεται στο 0,1% κατά βάρος , και το ποσοστό ανάκτησης των PGM αγγίζει το 95%.

Η πιο σύγχρονη μέθοδος ανάκτησης PGM με συλλέκτη τον σίδηρο, χρησιμοποιεί ηλεκτρικό φούρνο αναπτύσσοντας θερμοκρασίες χαμηλότερες της τάξεως των 1450°C. Η μέθοδος αυτή δείχνει να υπερτερεί έναντι της μεθόδου με χρήση φλόγας plasma, αγγίζοντας τα εξής ποσοστά ανάκτησης: 99% Pt, 99% Pd, 97% Rh.

Διάγραμμα διαδικασίας - Iron Collection

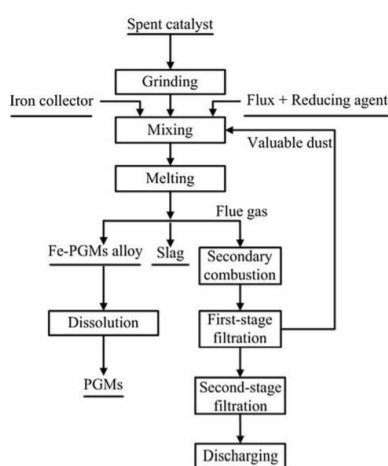


Fig. 3. Flow chart of recovery of PGMs from spent catalysts via iron collection.

Εικόνα 7.17 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας [10]

Πλεονεκτήματα

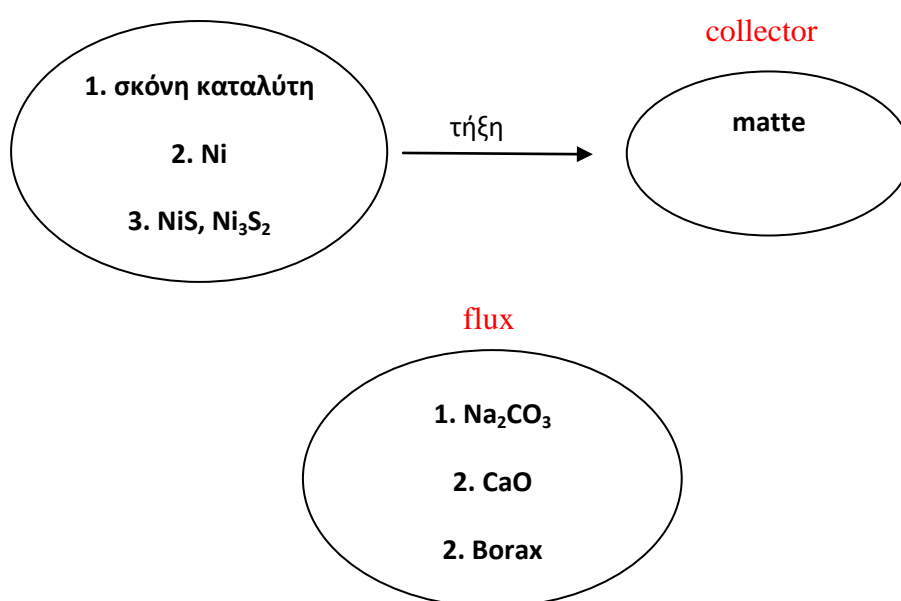
- 1) Υψηλά ποσοστά ανάκτησης
- 2) Περιορισμένη παραγωγή ρύπων
- 3) Εύκολη βιομηχανοποίηση
- 4) Οικονομικός συλλέκτης

Μειονεκτήματα

- 1) Υψηλές θερμοκρασίες - Υψηλή κατανάλωση ενέργειας - Φθορά εξοπλισμού

- Matte Collection - Χρήση matte ως συλλέκτης

Το matte σχηματίζεται κατά την τήξη χαλκού, νικελίου και άλλων μετάλλων, και αποτελείται από θειούχες μεταλλικές ενώσεις. Χρησιμοποιείται στον χώρο της πυρομεταλλουργίας σε νέες σχετικά μεθόδους. Στην περίπτωση μας το matte σχηματίζεται κατά την τήξη του καταλύτη και του προστιθέμενου νικελίου, και χρησιμοποιείται ως συλλέκτης των PGM. Συνοπτικά, μαζί με τον κονιορτοποιημένο καταλύτη αναμιγνύεται νικέλιο, επιπλέον θειούχες μεταλλικές ενώσεις (NiS , Ni_3S_2) και flux όπως CaO , Na_2CO_3 και $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (βόρακας). Το μίγμα αυτό θερμαίνεται στους 1050°C για 30 λεπτά.



Όπως και στις προηγούμενες μεθόδους, δημιουργείται σκωρία (slag) η οποία πρέπει να απομακρυνθεί από την alloy matte-PGM. Είναι πολύ σημαντικό να ελεγχθεί η οξύτητα του πυριτίου στη σκωρία, καθώς είναι καθοριστικός παράγοντας για το ποσοστό ανάκτησης των PGM και την επιτυχή διεξαγωγή της διαδικασίας. Σε πρώτη ανάγνωση η οξύτητα του πυριτίου φαίνεται να μην σχετίζεται με το ποσοστό ανάκτησης των PGM. Ωστόσο, χαμηλή οξύτητα πυριτίου μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό θειούχων μεταλλικών ενώσεων όπως το θειούχο νάτριο Na_2S , ενώσεις που ούτως ή άλλως χρησιμοποιούνται ως συλλέκτες. Το γεγονός αυτό, έχει ως αποτέλεσμα την δέσμευση PGM εντός του slag και συνεπώς την απώλεια τους. Επίσης, μεγάλη οξύτητα του πυριτίου δημιουργεί παχύρευστο slag με υψηλό ιξώδες, γεγονός που καθιστά τον διαχωρισμό του slag από την alloy matte-PGM αρκετά δύσκολο. Με τον όρο οξύτητα του πυριτίου στο slag, εννοούμε την ποσότητα του

οξυγόνου στο οξείδιο του πυριτίου SiO_2 συγκριτικά με την ποσότητα του οξυγόνου στα οξείδια του αργιλίου Al_2O_3 και του μαγνησίου MgO . Η διαδικασία αυτή αποδίδει ποσοστό ανάκτησης πλατίνας 90%, παλλαδίου 93% και ροδίου 88%.

Πλεονεκτήματα

- 1) Πρωτοποριακή μέθοδος
- 2) Χαμηλές θερμοκρασίες

Μειονεκτήματα

- 1) Πειραματικό στάδιο
- 2) Όχι και τα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης

- PCB collection - Printed Circuit Boards - Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος

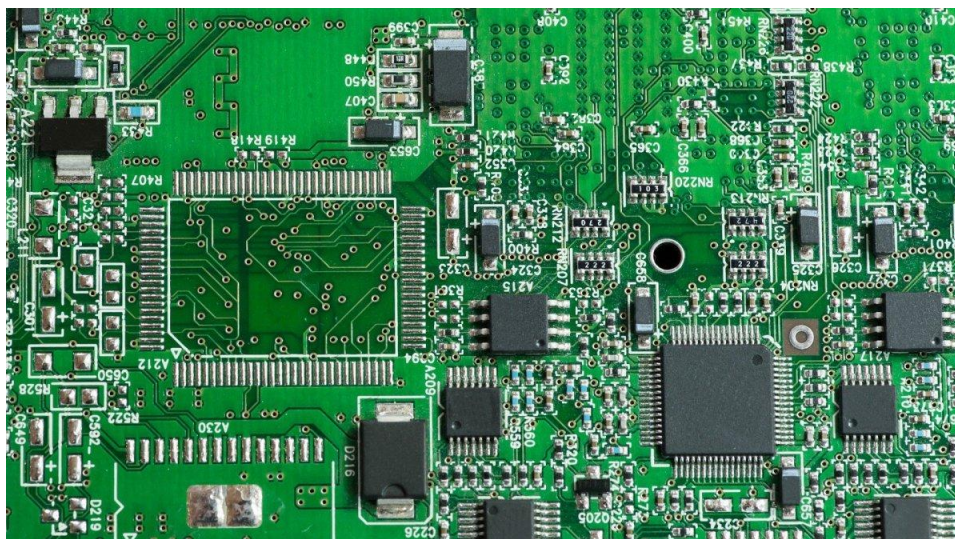
Η συγκεκριμένη μέθοδος φαντάζει αρκετά πρωτοποριακή, καθώς πολύς κόσμος δεν θα φανταζόταν πως μία παλιά χρησιμοποιημένη πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος από κάποια ηλεκτρική συσκευή, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως συλλέκτης PGM. Όσο περίεργο κι αν ακούγεται, είναι γεγονός. Οι πλακέτες αυτές περιέχουν χαλκό, μόλυβδο, κασσίτερο και σίδηρο, μέταλλα που εξυπηρετούν κάλλιστα τον ρόλο του συλλέκτη, όπως αναλύθηκε και στις προηγούμενες μεθόδους. Επίσης, συχνά περιέχεται νικέλιο το οποίο κατά την τήξη του είναι ικανό να σχηματίσει matte, το οποίο με την σειρά του θα λειτουργήσει ως συλλέκτης. Η μέθοδος αυτή έχει διττό ρόλο, καθώς όχι μόνο επιτυγχάνεται η ανάκτηση των PGM των καταλυτών αλλά επίσης ανακτώνται τα πολύτιμα μέταλλα που περιέχονται εντός της πλακέτας. Με άλλα λόγια, ανακυκλώνονται τα πολύτιμα μέταλλα τόσο των καταλυτών όσο και των πλακετών. Οι πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος συχνά περιέχουν χρυσό, ασήμι αλλά και παλλάδιο, μέταλλα των οποίων το ενδιαφέρον ανάκτησης είναι υψηλό. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ποσοστά περιεκτικότητας πολύτιμων μετάλλων στις πλακέτες συγκριτικά με την περιεκτικότητά τους στα μεταλλεύματα τα όποια εξορύσσονται είναι μεγαλύτερα. Με άλλα λόγια, η ανακύκλωση των πλακετών ως πηγή πολύτιμων μετάλλων είναι πέρα από περιβαλλοντικά φιλικότερη, οικονομικά συμφέρουσα συγκριτικά με την εξόρυξη τους.

Περιεκτικότητα μετάλλων στα μεταλλεύματά τους και στις πλακέτες

Μεταλλα	Μετάλλευμα (%)	PCBs (%)
Cu	0,5-3,0	12,0-29,0
Zn	1,7-6,4	0,1-2,7
Sn	0,2-0,85	1,1-4,8
Pb	0,3-7,5	1,3-3,9
Fe	30-60	0,1-11,4
Ni	0,7-2,0	0,3-1,6
Au	0,0005	0,0029-0,112
Ag	0,0005	0,01-0,52
Pd	0,00003	0,01

Εικόνα 7.18 Συγκέντρωση μετάλλων στις πλακέτες συγκριτικά με την συγκέντρωσή τους στα μεταλλεύματά τους [15]

PCB - Printed Circuit Board - Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος



Εικόνα 7.19 Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος

Οι πλακέτες κονιορτοποιούνται και αναμειγνύονται με την σκόνη του καταλύτη και στη συνέχεια όλα μαζί αποτεφρώνονται στους 600°C για 30-90 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθούν οργανικές ενώσεις. Προστίθεται flux και αναγωγικό μέσο το οποίο μειώνει οξείδια όπως CuO, SnO₂ και FeO στους συλλέκτες, και το

μίγμα αυτό τήκεται στους 1250-1700°C. Πρέπει να επιλεγθεί σωστή αναλογία PCB - καταλύτη προκειμένου να σχηματιστεί slag με την σωστή σύνθεση. Στο slag λοιπόν, συσσωρεύονται οι ακαθαρσίες ενώ τα πολύτιμα μέταλλα δεσμεύονται από τους collectors στην alloy. Πείραμα που πραγματοποιήθηκε από τους Zhiwei Peng, Zhizhong Li, Xiaolong Lin, Huimin Tang, Lei Ye, Yutian Ma, Mingjun Rao, Yuanbo Zhang, Guanghui Li, και Tao Jiang (School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha), έδειξε ότι αναλογία PCB-καταλύτη 7 προς 3 αντίστοιχα αποδίδει :

7 PCB - 3 ΣΚΟΝΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ				
Σύσταση slag			Ποσοστά ανάκτησης- Σύσταση alloy	
Al ₂ O ₃	16,8%		Au	99%
CaO	28,2%		Pt	98,5%
SiO ₂	45%		Pd	98%
MgO	10%		Cu	88%
			Sn	88%
			Fe	50%
			Pb	50%

Πίνακας 7.9 Σύσταση slag και alloy[10]

Παρατηρώντας την σύσταση της alloy, συμπεραίνεται ότι ο σίδηρος και ο μόλυβδος έχει διασκορπιστεί τόσο στην alloy όσο και στο slag. Αντίθετα, ο χαλκός και ο κασσίτερος βρίσκονται κυρίως στην alloy. Επίσης, παρατηρείται ότι τα πολύτιμα μέταλλα βρίσκονται σχεδόν εξ ολοκλήρου στην alloy. Συνυπολογίζοντας τα συμπεράσματα αυτά, προκύπτει ότι ο χαλκός και ο κασσίτερος εγκλωβίζουν με μεγαλύτερη επιτυχία τα πολύτιμα μέταλλα από ότι ο σίδηρος και ο μόλυβδος. Γενικότερα, η μέθοδος αυτή είναι πολύ πιο απλή από τις συμβατικές μεθόδους, με βασικό της πλεονέκτημα την διπλή ανακύκλωση και συνεπώς την ανάκτηση επιπλέον μετάλλων όπως ο κασσίτερος και ο χρυσός.

Διάγραμμα διαδικασίας - PCB collection

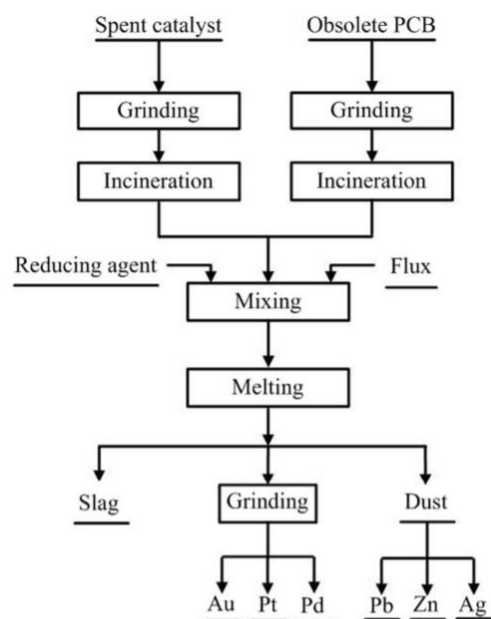


Fig. 4. Flow chart of recovery of PGMs from spent catalysts via PCB collection.

Εικόνα 7.20 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας [10]

Πλεονεκτήματα

- 1) Διπλή ανακύκλωση
- 2) Περιβαλλοντικά φιλική διεργασία
- 3) Οικονομική διεργασία

Μειονεκτήματα

- 1) Πειραματικό στάδιο

7.4.2 Chlorination - Volatilization (εξαέρωση, εξάτμιση)

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ικανότητα του χλωρίου να σχηματίζει ενώσεις με τα PGM, και στην ικανότητα εξάτμισης των χλωριδίων αυτών. Η σκόνη του καταλύτη βυθίζεται σε υγρό θερμοκρασίας 600-1200°C και εντός του υγρού διοχετεύεται αέριο χλώριο. Υπό αυτές τις θερμοκρασίες ευνοείται ο σχηματισμός χλωριδίων με PGM, παρασύροντας κατά την εξάτμισή τους τα πολύτιμα μέταλλα. Τα αέρια εν συνεχεία δεσμεύονται σε νερό ή χλωριούχο αμμώνιο, όπου γίνεται δυνατή η ανάκτηση των PGM. Πειράματα έχουν δείξει ποσοστά ανάκτησης της τάξεως 80-90% για την πλατίνα, 80-90% για το παλλάδιο και 85-90% για το ρόδιο. Ίδια ακριβώς

διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (600-700°C) με χρήση χλωριούχου νατρίου NaCl, αφού όμως πρώτα ο καταλύτης θερμανθεί σε υψηλή θερμοκρασία και απαλλαχθεί από ακαθαρσίες. Και σε αυτήν την περίπτωση έχουμε σχηματισμό χλωριδίων (PGM-Cl) και εξάτμιση αυτών. Έπειτα τα αέρια διοχετεύονται σε νερό ή χλωριούχο αμμώνιο. Βελτιωμένες αποδόσεις έδειξε η χρήση μονοξειδίου του άνθρακα μαζί με το χλώριο, αγγίζοντας ποσοστά ανάκτησης 95,9% για την πλατίνα και 92,9% για το ρόδιο. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί ουσιαστικά έναν συνδυασμό τεχνικών πυρομεταλλουργίας και υδρομεταλλουργίας, χρησιμοποιώντας φούρνους υψηλών θερμοκρασιών αλλά και διαλύματα χλωριούχων ενώσεων. Η ικανότητα της μεθόδου αυτής να ανακτά PGM με μεγάλη καθαρότητα είναι αδιαμφισβήτητη, ωστόσο λόγω της ταυτόχρονης ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών και της χρήσης χλωρίου, οι φούρνοι και τα υπόλοιπα εξαρτήματα υφίστανται σημαντική διάβρωση γεγονός που αυξάνει το κόστος κατασκευής και συντήρησης των φούρνων. Τέλος, δεν μπορεί να αμεληθεί το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται αέρια επιβλαβή για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως το μονοξείδιο του άνθρακα CO και το χλώριο Cl₂. Το γεγονός αυτό λειτουργεί αποτρεπτικά για την υιοθέτηση της μεθόδου από πολλές βιομηχανικές μονάδες.

7.4.3 Sintering Process - Σύντηξη

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε καταλύτες που περιέχουν οξείδια πλατίνας (λευκόχρυσου), και στοχεύει καθαρά στην ανάκτηση του λευκόχρυσου. Ο καταλύτης θερμαίνεται σε θερμοκρασίες ανώτερες των 1200°C για 2 με 3 ώρες υπό συνεχή ροή αερίου αζώτου N₂, προκαλώντας τον σχηματισμό πίσσας και νερού στην επιφάνεια του καταλύτη. Έπειτα, το αέριο άζωτο εξηλεκτρίζεται προς σχηματισμό ιόντων αζώτου και ατόμων αζώτου, ενώ παράλληλα το νερό αποσυντίθεται σε υδρογόνο και υδροξείδιο. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός NH και O. Η πίσσα αποσυντίθεται σε syngas, το οποίο είναι ένα αέριο καύσιμο που αποτελείται από H₂, CO και CO₂, ενώ το οξείδιο του λευκόχρυσου ανάγεται σε λευκόχρυσο Pt. Γίνεται αντιληπτό πως η σύντηξη είναι μία μέθοδος η οποία μετατρέπει την χημική σύσταση του καταλύτη, προκαλώντας την δημιουργία καθαρού λευκόχρυσου και την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων. Με την σύντηξη δεν εξάγεται καθαρή πλατίνα, όπως στις προηγούμενες μεθόδους.

Συγκρίνοντας την μέθοδο της σύντηξης με τις προηγούμενες δύο μεθόδους, μπορούμε να ισχυριστούμε πως η σύντηξη παράγει λιγότερους ρύπους και επομένως μπορεί να χαρακτηριστεί περιβαλλοντικά φιλικότερη. Η μέθοδος αυτή μπορεί να αποδώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία νερού. Η διαδικασία επιταχύνεται όσο η θερμοκρασία αντίδρασης υπό παρουσία νερού αυξάνεται.

7.4.4 Ανακεφαλαίωση μεθόδων πυρομεταλλουργίας

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος στον χώρο της βιομηχανίας είναι η τήξη, ενώ η χρήση των άλλων δύο είναι σχετικά περιορισμένη. Η εξάτμιση- χλωρίωση λόγω των περιβαλλοντικών κινδύνων που επιφυλάσσει από τους αέριους ρύπους χλωρίου δεν προτιμάται, καθώς επίσης απαιτείται επιπλέον κόστος εξοπλισμού συλλογής και επεξεργασίας των ρύπων. Η σύντηξη από την άλλη, αποτελεί απλώς μία μέθοδος χημικής διαμόρφωσης του καταλύτη και η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία σύντηξης, η σύνθεση και η δομή καταλύτη καθώς και η μορφολογία του υποστρώματος. Συνεπώς, η τήξη διατηρεί την υπεροχή της, έχοντας ωστόσο υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Επίσης, μπορεί και αυτή να θεωρηθεί περιβαλλοντικά επιβλαβής όταν χρησιμοποιείται ο μόλυβδος ως συλλέκτης, για αυτόν τον λόγο μόλυβδος δεν προτιμάται. Επομένως, επικρατέστερες μέθοδοι φαίνεται να είναι η τήξη με χρήση χαλκού, σιδήρου, matte ή PCB ως συλλέκτες. Οι δύο τελευταίες μέθοδοι είναι πολλά υποσχόμενες και πρωτοποριακές, ωστόσο βρίσκονται ακόμα σε ένα δοκιμαστικό επίπεδο. Ο χαλκός κοστίζει σήμερα περίπου 5,70 € το κιλό ενώ ο σίδηρος μόλις 0,10 € το κιλό. Η διαφορά είναι αξιοσημάντη, ωστόσο με την χρήση σιδήρου απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς έχει σημείο τήξης 1538°C ενώ ο χαλκός 1085°C, καθώς επίσης ο χαλκός επαναχρησιμοποιείται ως συλλέκτης. Οι ρύποι και των δύο μεθόδων αυτών είναι λίγοι, έχουν υψηλή αποτελεσματικότητα και εύκολη βιομηχανοποίηση. Τέλος, η μέθοδος της τήξης με συλλέκτη matte είναι μια ελκυστική μέθοδος για τις εταιρείες τήξης και παραγωγής νικελίου, οι οποίες χρησιμοποιούν θειούχα μεταλλεύματα ως πρώτες ύλες.

8. Πειραματική διερεύνηση

8.1 Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε πείραμα με σκοπό αρχικά την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση της σύστασης ενός καταλύτη, δίνοντας κυρίως έμφαση στην μέτρηση των PGM, και σε δεύτερη φάση την σύγκριση της εμπορικής τιμής με την πραγματική καθαρή αξία του καταλύτη.

Στο πρώτο σκέλος, συνεργαζόμενοι με ελληνική εταιρία που δραστηριοποιείται στον τομέα αυτόν, πραγματοποιείται διεξοδική προεπεξεργασία δύο διαφορετικών καταλυτών και εν τέλει η ανάλυσή δειγμάτων τους με χρήση ICP-OES. Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, όπου και επαληθεύονται. Τέλος, εκτιμάται η πραγματική καθαρή αξία ενός μέσου εξαντλημένου καταλύτη χρησιμοποιώντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα, και συγκρίνεται με την εμπορική τιμή του.

Στο δεύτερο σκέλος, συλλέγεται ένας καταλύτης βενζινοκίνητου αυτοκινήτου Fiat - Lancia - Alfa Romeo με κωδικό 60630078, προεπεξεργάζεται και αναλύεται με χρήση XRF φασματογράφων. Πραγματοποιείται μια πρόσθετη μέτρηση με πηγή Αμερικού και στη συνέχεια τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Τέλος, εκτιμάται η πραγματική καθαρή αξία του καταλύτη και συγκρίνεται με την εμπορική του τιμή.

8.2 Πρώτο σκέλος

Παρακάτω λοιπόν παρουσιάζονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν και που συστήνεται να ακολουθούνται, σύμφωνα με την ελληνική εταιρεία Metal Logic, της οποίας η βοήθεια ήταν πολύτιμη:

- 1) Παραλαβή – Ταυτοποίηση των καταλυτών
- 2) Άνοιγμα του κελύφους
- 3) Άλεσμα του εσωτερικού με ball mill
- 4) Ανακάτεμα της πούδρας
- 5) 1^η Δειγματοληψία (10%)
- 6) Ανάδευση
- 7) 2^η Δειγματοληψία (10%)

- 8) Έλεγχος κοκκομετρίας με sieve shaker και άλεσμα του δείγματος για να πετύχουμε τη σωστή κοκκομετρία με ring mill
- 9) Ανάδευση του δείγματος
- 10) Διαχωρισμός σε 8 υποδείγματα με rotary divider
- 11) Διάλυση του υποδείγματος με οξέα (acid digestion)
- 12) Ανάλυση του υποδείγματος σε ICP-OES

Κατά την παραλαβή των καταλυτών γίνεται η ταυτοποίηση του μοντέλου του καταλύτη, η οποία μας δίνει την πρώτη εικόνα για την σύσταση του καταλύτη. Στη συνέχεια το εξωτερικό κέλυφος κόβεται με alligator shear, και ο εσωτερικός μονόλιθος οδηγείται προς σπάσιμο και κονιορτοποίηση με χρήση ball mill. Η πούδρα που σχηματίζεται ανακατεύεται και στη συνέχεια λαμβάνεται το πρώτο δείγμα του καταλύτη το οποίο είναι το 10% της συνολικής μάζας της πούδρας. Έπειτα, η πούδρα ξαναανακατεύεται και λαμβάνεται δεύτερο δείγμα βάρους 10% της εναπομένουσας πούδρας. Έτσι, διασφαλίζεται πως το τελικό μας δείγμα είναι αντιπροσωπευτικό της σύστασης του καταλύτη και πως είναι ομοιογενές. Στη συνέχεια εξετάζεται το μέγεθος των κόκκων του δείγματος με sieve shaker και έπειτα τα δείγμα αλέθεται με ring mill έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία (τουλάχιστον 120 mesh). Όταν πλέον το δείγμα αποκτήσει την κατάλληλη μορφή αναδεύεται και χωρίζεται σε 8 υποδείγματα με rotary divider. Πλέον, τα 8 υποδείγματα είναι όμοια μεταξύ τους και αντιπροσωπευτικά του καταλύτη. Κάθε υπόδειγμα χρησιμοποιείται διαφορετικά, είτε κρατείται ως αντίγραφο για την εταιρεία, είτε αποστέλλεται στον πελάτη, είτε χρησιμοποιείται για την χημική ανάλυση. Τέλος, κάποιο υπόδειγμα διαλύεται με χρήση οξέων και εν συνεχεία πραγματοποιείται ανάλυση με ICP-OES.

8.2.1 Εξοπλισμός

Παρακάτω παρουσιάζεται ο απαραίτητος εξοπλισμός.

Aligator shear



Εικόνα 8.1 Aligator shear, pinterest

Sieve shaker

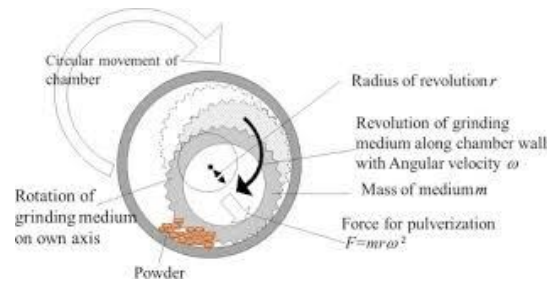


Εικόνα 8.2 Sieve shaker filtra.com

Ring mill / Ball mill



Εικόνα 8.3 Ring mill marctech.com.au



Εικόνα 8.4 Ring mill ScienceDirect.com

Rotary divider



Εικόνα 8.5 Rotary divider effectivelab.co.za

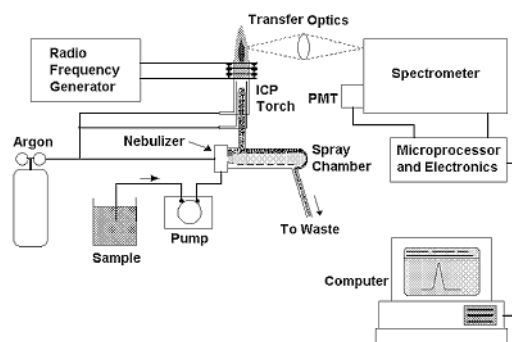


Εικόνα 8.6 Rotary divider lavallab.com

ICP-OES



Εικόνα 8.7 ICP-OES msesupplies.com



Εικόνα 8.8 technologynetworks.com

8.2.2 Δείγματα καταλυτών, σχολιασμός της σύστασης τους



Εικόνα 8.9 Δείγματα της εταιρείας Metal Logic

	Καταλύτης 1	Καταλύτης 2
Pd	0,151 %	0,165 %
Pt	0,11 %	0,074 %
Rh	0,027 %	0,028 %
PGM	0,288 %	0,267 %
Βάρος δείγματος	50g	50g

Πίνακας 8.1 Συγκεντρώσεις των PGM στα δύο δείγματα

Τα δείγματα των δύο καταλυτών παρουσιάζονται παραπάνω όπως επίσης παρουσιάζονται οι αναλύσεις τους. Παρακάτω αναγράφονται τα ποσοστά που χρησιμοποιήθηκαν ως αντιπροσωπευτικά ενός μέσου καταλύτη και προέκυψαν από την δημοσίευση των Yakoumis, I. Moschovi, A. M. Giannopoulou, I. & Panias, D. (2018, March) [1].

ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΕΣΟΥ ΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (50gr)			
	%	gr	
PGM	0,259%	0,12950	
ΠΑΛΛΑΔΙΟ	0,158%	0,07900	61,00%
ΠΛΑΤΙΝΑ	0,072%	0,03600	27,80%
ΡΟΔΙΟ	0,029%	0,01450	11,20%

Πίνακας 8.2 Ποσοστά PGM με βάση την βιβλιογραφία. Ποσότητες στα 50 gr δείγματος

Σχολιασμός

ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΕΣΟΥ ΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ				ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ 1			ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ 2		
		gr			gr			gr	
PGM	0,259%	0,12950		0,288%	0,144		0,267%	0,1335	
ΠΑΛΛΑΔΙΟ	0,158%	0,07900	61,004%	0,151%	0,0755	52,431%	0,165%	0,0825	61,798%
ΠΛΑΤΙΝΑ	0,072%	0,03600	27,799%	0,110%	0,055	38,194%	0,074%	0,037	27,715%
ΡΟΔΙΟ	0,029%	0,01450	11,197%	0,027%	0,0135	9,375%	0,028%	0,014	10,487%

πίνακας 8.3 Συγκεντρωτικός πίνακας

Τα ποσοστά των PGM που προέκυψαν (0,288% και 0,267%) από την χημική ανάλυση φαίνεται να πέφτουν με μεγάλη επιτυχία εντός του εύρους τιμών που αναγράφεται σε διεθνή βιβλιογραφία (0,26 - 0,3 %) ενώ επίσης είναι πολύ κοντά στο ποσοστό 0,259% που προέκυψε από το πείραμα των Yakoumis, I. Moschovi, A. M., Giannopoulou, I. & Panias, D. (2018, March) [1]. Το ίδιο ισχύει και για το ποσοστό

του ροδίου (0,027% και 0,028), το οποίο επίσης αποτελεί περίπου το 10% των PGM και στις 3 παραπάνω περιπτώσεις.

Όσον αφορά το παλλάδιο, ο καταλύτης 2 φαίνεται να επαληθεύει αδιαμφισβήτητα την μέση σύσταση, καταλαμβάνοντας το 61,798% των PGM. Τα PGM του καταλύτη 1 φαίνεται πως αποτελούνται κατά 52,431% από παλλάδιο, εμφανίζοντας μία ελαφριά μείωση σε σχέση με το 61% του μέσου καταλύτη.

Όσον αφορά την πλατίνα, πάλι ο καταλύτης 2 προκαλεί εντύπωση με την σχεδόν ίδια ποσόστωσή του σε πλατίνα συγκριτικά με αυτή του μέσου καταλύτη (27,715% και 27,799%). Ο καταλύτης 1 εμφανίζει 0,11% πλατίνα με την ποσότητα αυτή να αποτελεί το 38,194% των PGM του. Εδώ, υπάρχει μία ελαφριά αύξηση σε σχέση με την ποσόστωση του μέσου καταλύτη που είναι 27,799%.

Ανακεφαλαιώνοντας, παρατηρείται μία έντονη ομοιότητα μεταξύ της σύστασης των 2 καταλυτών και της σύστασης ενός μέσου καταλύτη. Μπορεί η αναλογία των PGM ενός μέσου καταλύτη να είναι 10% Rh - 30% Pt - 60% Pd, ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι συναντάται και η αναλογία 10% Rh - 40% Pt - 50% Pd.

Καταλύτης 1 - Αναλογία PGM

Pd	50%
Pt	40%
Rh	10%

Πίνακας 8.4 Αναλογία μεταξύ των PGM

Καταλύτης 2 - Αναλογία PGM

Pd	60%
Pt	30%
Rh	10%

Πίνακας 8.5 Αναλογία μεταξύ των PGM

8.2.3 Υπολογισμός αξίας των δύο καταλυτών και σχολιασμός

Θεωρούμε πως οι δύο καταλύτες έχουν μονόλιθο που ζυγίζει 737gr. Ο υπολογισμός της αξίας ενός καταλύτη πραγματοποιήθηκε στο excel χρησιμοποιώντας δεδομένα που παρέχει η εταιρεία ECOTRADE. Η ecotrade είναι μία διεθνής εταιρεία

ευρέως αναγνωρισμένη στον χώρο της ανακύκλωσης καταλυτών. Τα δεδομένα αυτά έχουν να κάνουν με το κόστος προεπεξεργασίας του καταλύτη, το ποσοστό υγρασίας, τα κόστη ανάκτησης του κάθε μετάλλου, τα ποσοστά ανάκτησής τους καθώς και τις χρηματιστηριακές τιμές των μετάλλων. Επίσης ως δεδομένα εισαγωγής στο φύλλο του excel χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά στοιχεία σχετικά με την περιεκτικότητα ενός μέσου καταλύτη σε PGM και το βάρος του μονόλιθου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος της εταιρείας Μονόλιθος. Ενδεικτικά εισάχθηκε ποσοστό υγρασίας 1%. Χρησιμοποιώντας διαφορετικές τιμές υγρασίας στην φόρμα της ecotrade και διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές παρατηρούμε ότι αύξηση 1% υγρασίας προκαλεί περίπου 2% μείωση της τελικής αξίας.

TOOL	ΥΓΡΑΣΙΑ(%)	1									
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ PGM	ΒΑΡΟΣ ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ (gr)	737									
	ΒΑΡΟΣ		ΑΞΙΑ	ΒΑΡΟΣ ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΑΤΑΙ	ΑΞΙΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΒΑΡΟΥΣ			ΠΛΑΤΙΝΑ	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	ΡΟΔΙΟ	
0,110%	ΠΛΑΤΙΝΑ	0,8107	24,05 €	0,7904325	23,45 €		ΧΡ. ΤΙΜΗ	29,66 €	61,21 €	728,10 €	
0,151%	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	1,11287	68,12 €	1,08504825	66,42 €						
0,027%	ΡΟΔΙΟ	0,19899	144,88 €	0,1751112	127,50 €		ΠΟΣΟΣΤ Α	97,50%	97,50%	88,00%	
0,288%	PGM	2,12256	237,05 €	2,05059195	217,36 €						
	ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑ KG ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ	2,06 €	ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ			1,52 €		ΧΑΜΕΝΑ ΜΕΤΑΛΛΑ			19,69 €
ΚΟΣΤΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΑ ΚΙΛΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	ΠΛΑΤΙΝΑ	246,86 €		ΚΟΣΤΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ		0,20 €		ΠΛΑΤΙΝΑ	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	ΡΟΔΙΟ	
	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	246,86 €				0,27 €		0,02027	0,02782175	0,0238788	
	ΡΟΔΙΟ	1.481,18 €				0,26 €		0,60 €	1,70 €	17,39 €	
				ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ		2,24 €					
				ΤΕΛΙΚΗ ΑΞΙΑ		210,61 €					

Πίνακας 8.6 Καθαρή αξία του καταλύτη 1

Προκύπτει καθαρή αξία 210,61€.

TOOL	ΥΓΡΑΣΙΑ(%)	1									
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ PGM	ΒΑΡΟΣ ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ (gr)	737									
		ΒΑΡΟΣ	ΑΞΙΑ	ΒΑΡΟΣ ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΑΤΑΙ	ΑΞΙΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΒΑΡΟΥΣ			ΠΛΑΤΙΝΑ	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	ΡΟΔΙΟ	
0,074%	ΠΛΑΤΙΝΑ	0,54538	16,18 €	0,5317455	15,77 €		ΧΡ. ΤΙΜΗ	29,66 €	61,21 €	728,10 €	
0,165%	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	1,21605	74,43 €	1,18564875	72,57 €						
0,028%	ΡΟΔΙΟ	0,20636	150,25 €	0,1815968	132,22 €		ΠΟΣΟΣΤ Α	97,50%	97,50%	88,00%	
0,267%	PGM	1,96779	240,86 €	1,89899105	220,57 €						
	ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑ KG ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ	2,06 €	ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ			1,52 €		ΧΑΜΕΝΑ ΜΕΤΑΛΛΑ			20,30 €
ΚΟΣΤΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΑ ΚΙΛΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	ΠΛΑΤΙΝΑ	246,86 €	ΚΟΣΤΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ		0,13 €		ΠΛΑΤΙΝΑ				
	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	246,86 €			0,29 €		0,01363	0,03040125	0,0247632		
	ΡΟΔΙΟ	1.481,18 €			0,27 €		0,40 €	1,86 €	18,03 €		
					ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ	2,21 €					
				ΤΕΛΙΚΗ ΑΞΙΑ	213,78 €						

Πίνακας 8.7 Καθαρή αξία του καταλύτη 2

Προκύπτει καθαρή αξία 213,78€.

Παρατηρώντας τις αξίες των δύο καταλυτών, προκαλεί εντύπωση η ομοιότητα τους. Ένας κύριος παράγοντας που καθορίζει την αξία ενός καταλύτη είναι η χρονολογία κατασκευής τους, καθώς κάθε χρονική περίοδο υφίστανται διαφορετικοί περιβαλλοντικοί κανονισμοί οι οποίοι καθορίζουν τις πολιτικές των κατασκευαστών καταλυτών. Η περιοχή κατασκευής του επίσης παίζει σημαντικό ρόλο για την σύνθεσή του, καθώς κάθε ήπειρος έχει τις δικές του περιβαλλοντικές νομοθεσίες. Συγκεκριμένα, στην Ευρώπη από το 2019 κιόλας τα παραγόμενα αυτοκίνητα διέθεταν καταλύτες τελευταίας γενιάς τηρώντας αυστηρότατους περιβαλλοντικούς κανονισμούς, την στιγμή που σε Κίνα και Ινδία η πολιτική αυτή ξεκίνησε το 2020. Φυσικά, σημαντικό παράγοντα αποτελεί και το είδος του καταλύτη (βενζινοκίνητου αυτοκινήτου ή πετρελαιοκίνητου), όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενες ενότητες. Τέλος, μιλώντας για όμοιους καταλύτες ασφαλές συμπέρασμα για την σύγκριση των φορτίσεών τους μπορεί να προκύψει όπως είναι φυσικό από το μέγεθος τους. Εξάλλου, μεγαλύτερα οχήματα διαθέτουν μεγαλύτερους καταλύτες και συνεπώς μεγαλύτερη ποσότητα PGM, καθώς τα καυσαέρια που παράγονται είναι περισσότερα και απαιτούν αυξημένη καταλυτική δράση. Σε δεύτερη φάση θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι κάποιο ρόλο θα παίζει και η κατάσταση του καταλύτη, η οποία συνδέεται με την χρήση που του έχει γίνει, όμως σε περιπτώσεις όπου δεν έχουμε σπάσιμο του μονόλιθου η επίδραση διαβρωτικών υγρών πάνω τους, οι αποκλίσεις μεταξύ τους λόγω χρήσης είναι μηδαμινές.

8.2.4 Μέση τιμή λίστας καταλυτών και σύγκριση με βιβλιογραφικά στοιχεία

Στο στάδιο αυτό έγινε μια προσπάθεια δημιουργίας βάσης δεδομένων με διάφορους χρησιμοποιημένους καταλύτες που συλλέχθηκαν από παραγωγό αποβλήτων. Η ενέργεια αυτή έγινε με σκοπό να υπολογιστεί η μέση εμπορική τιμή ενός τυχαίου, σχετικά μεγάλου δείγματος (39 καταλύτες) και να συγκριθεί στη συνέχεια με την καθαρή αξία του μέσου καταλύτη που προτείνει η βιβλιογραφία.

1	Fiat- Lancia - Alfa Romeo	7673061	115,90
2	Fiat- Lancia - Alfa Romeo	46433199	187,93
3	Peugeot - Citroen	TR PSA K135	272,12
4	Suzuki	58B0	212,27
5	Peugeot - Citroen	TR PSA K027	151,08
6	Peugeot - Citroen	TR PSA K137	176,42
7	Audi - VW	036178BAT	29,32
8	Hundai - Kia	K2A1	287,92
9	Hundai - Kia	HSLC2	251,79
10	Peugeot - Citroen	TR PSA K181	190,11
11	Peugeot - Citroen	TR PSA K092	216,02
12	Opel	GM20	257,21
13	Ford	1S61-5G232-CA	233,80
14	VW	6N0131701AT	352,67
15	Honda	AGM5	288,89
16		5027916 441032450516	139,13
17	VW	6N0131701AL	419,24
18	Hundai - Kia	ESH31	200,36
19	Renault	C238	132,31
20	Peugeot	TR PSA K026	180,86
21	Peugeot - Citroen	TR PSA K208	161,53
22	GENERAL MOTORS	25130640	211,87
23	Peugeot - Citroen	TR PSA K208	161,53
24	Fiat- Lancia - Alfa Romeo	46531942	129,64
25	Audi - VW	6K0131701Q	171,55
26	NISSAN	X3	199,71
27	Renault	C61	169,06
28	GENERAL MOTORS	96350080	267,83
29	Renault	C109	222,96
30	Opel	GM28	352,06
31	Opel	GM46	80,79
32	Opel- GENERAL	GM22	227,13

	MOTORS		
33	Peugeot - Citroen	TR PSA K001	172,42
34	Peugeot - Citroen	TR PSA K094	138,55
35	Audi - VW	1J0178CBFO	376,22
36	Opel	GM20	257,21
37	TOYOTA	T03	133,62
38		GM01 25129131	157,84
39	Audi - VW	165131701F	62,53
	ΣΥΝΟΛΟ		7.949,40
	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ		203,83

Από την παραπάνω λίστα, προκύπτει μία μέση τιμή καταλύτη 203,83€. Θεωρώντας πως ένας μέσος μονόλιθος ζυγίζει 737gr υπολογίζουμε πάλι την καθαρή αξία (αφαιρώντας τα κόστη επεξεργασίας και τα χαμένα μέταλλα) ενός μέσου καταλύτη.

[illegible]

Προκύπτει λοιπόν ότι ένας μέσος καταλύτης της ελληνικής αγοράς, με κεραμικό μονόλιθο αποδίδει καθαρή αξία 214,98 €. Η τιμή αυτή πέφτει με εντυπωσιακή ακρίβεια κοντά στις τιμές των δύο δειγμάτων μας, όπως βέβαια ήταν αναμενόμενο καθώς οι συγκεντρώσεις τους σε PGM ήταν παραπλήσιες. Η αξία των μετάλλων που χάνονται είναι 20,85€ ενώ το κόστος της διαδικασίας ανάκτησης είναι 2,20€. Συγκρίνοντας λοιπόν την τιμή ενός μέσου καταλύτη (εκτίμηση με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα), με την μέση εμπορική τιμή των καταλυτών της προηγούμενης λίστας παρατηρείται μία διαφορά 11,15€ (5,47% αυξημένη η καθαρή αξία από την τιμή ecotrade). Η μικρή απόκλιση του 5,47% είναι δικαιολογημένη

καθώς οι πλατφόρμες αυτές είτε εξυπηρετούν μεσάζοντες οι οποίοι τα αγοράζουν στην συγκεκριμένη εμπορική τιμή (π.χ. 203,83€) και έπειτα τα πουλάνε στους τελικούς αποδέκτες (εργοστάσια ανάκτησης PGM) σε υψηλότερες τιμές κοντά στην καθαρή τους αξία (π.χ. 214,98€) εξασφαλίζοντας έτσι ένα κέρδος (π.χ. 11,15€), είτε εξυπηρετούν απευθείας τις εταιρείες ανάκτησης διασφαλίζοντας έτσι το κέρδος τους. Τα εργοστάσια επιπλέον, πληρώνονται χρεώνοντας στον πελάτη τα έξοδα ανάκτησης.

8.3 Δεύτερο σκέλος

8.3.1 Κοπή του εξωτερικού κελύφους

Το ανοξείδωτο κέλυφος του καταλύτη κόπηκε με χρήση τροχού κατά μήκος και από τις 2 πλευρές. Εσωτερικά υπήρχε μία επιπλέον μεταλλική θήκη μέσα στην οποία βρίσκονταν 2 όμοιοι κεραμικοί λίθοι. Τα διαδοχικά μεταλλικά ελάσματα έκαναν την διαδικασία αυτή κάπως επίπονη και την εξαγωγή των κεραμικών μονόλιθων σχετικά δύσκολη. Η κοπή πραγματοποιήθηκε από επαγγελματία τηρώντας όλα τα μέτρα ασφαλείας και χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο εξοπλισμό. Παρακάτω απεικονίζεται ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε, η διαδικασία κοπής του καθώς επίσης και οι δύο κεραμικοί μονόλιθοι που υπήρχαν μέσα του.



Εικόνα 8.10 Καταλύτης Lancia, Fiat, Alfa Romeo



Εικόνα 8.11 Κοπή του εξωτερικού κελύφους



Εικόνα 8.12 Κεραμικοί μονόλιθοι

Στη συνέχεια έγινε ζύγιση των κεραμικών.

Βάρος μονόλιθου	665 gr
Συνολικό βάρος μονόλιθων	1330 gr
Συνολικός όγκος μονόλιθων	2736 cm ³ / 2,736 L

Πίνακας 8.10

Το βάρος του καταλύτη μας δίνει την πολύτιμη πληροφορία πως πρόκειται για καταλύτη με κεραμικό μονόλιθο.

8.3.2 Κονιορτοποίηση του μονόλιθου

Σε αυτή τη φάση του πειράματος, οι κεραμικοί μονόλιθοι κονιορτοποιήθηκαν παίρνοντας εν τέλει μορφή σκόνης. Η διαδικασία αυτή γίνεται προκειμένου να σχηματίσουμε ένα ομοιογενές μίγμα και έπειτα να το αναλύσουμε ποιοτικά και ποσοτικά. Πέρα από την μετρητική σημασία ωστόσο, η μορφή της σκόνης θα επιδράσει ευνοϊκά στην χημική κατεργασία του μίγματος που θα πραγματοποιηθεί στη συνέχεια από το εργοστάσιο, οι αντιδράσεις θα επιταχυνθούν και τα συστατικά θα διαλυθούν ευκολότερα στα οξέα.

Οι μονόλιθοι τοποθετήθηκαν σε έναν κουβά όπου θραύτηκαν με τη βοήθεια ενός σφυριού σε μικρά κομμάτια. Έπειτα, τα κομμάτια τοποθετήθηκαν σε έναν μεταλλικό κάδο και με την βοήθεια ενός μίξερ κονιορτοποιήθηκαν. Η σκόνη πέρασε από μία μεταλλική σήτα για να ελεγχθεί ότι το μέγεθος του κόκκου είναι ικανοποιητικά μικρό και ύστερα αποθηκεύτηκε σε τρία γυάλινα κλειστά δοχεία.



Εικόνα 8.13 Κονιορτοποιημένος μονόλιθος



Εικόνα 8.14 Η συνολική σκόνη που προέκυψε

Βάρος σκόνης	1330 gr
Όγκος σκόνης	1,250 L

Πίνακας 8.11 Βάρος και όγκος σκόνης

8.3.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ακτινών X κατά την ακτινοβολήση του δείγματος με πρωτογενείς ακτίνες X. Χαρακτηρίζεται από υψηλή διακριτική ικανότητα και από ικανότητα ανίχνευσης πολλών χημικών στοιχείων. Θεωρητικά, ένα φασματόμετρο διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF) μπορεί να ανιχνεύσει όλα τα στοιχεία εκτός από το υδρογόνο και το ήλιο, αν και τα φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (ED-XRF) ανιχνεύουν τα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του Na. Η μέθοδος ανάλυσης με ακτίνες X είναι μη καταστρεπτική μέθοδος καθιστώντας την ιδανική για την ανάλυση αρχαιολογικών, ιστορικών και καλλιτεχνικών έργων. Τέλος, μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλαπλές μετρήσεις σε ένα αντικείμενο σε σύντομο χρονικό διάστημα με ευκολία. Τα πρώτα εμπορικά φασματόμετρα ήταν διασποράς μήκους κύματος (Wavelength Dispersive, WD). Τα φασματόμετρα αποτελούνταν από μια λυχνία ακτινών X με κάθοδο βολφραμίου, έναν κρύσταλλο που διαχώριζε τα μήκη κύματος του φθορισμού από το δείγμα μέσω της περίθλασης και έναν μετρητή Geiger ως ανιχνευτή. Στις αρχές της δεκαετίας του '70, τα φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive, ED) ήταν διαθέσιμα. Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι τα εξής:

-Μη καταστροφική

Τα δείγματα δεν καταστρέφονται ή δεν αλλάζουν κατά την έκθεση στις ακτίνες X, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον ως πρότυπα ή να εξεταστούν με άλλες καταστροφικές μεθόδους.

-Ελάχιστη προετοιμασία

Τα περισσότερα δείγματα αναλύονται με ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία. Άλλες μέθοδοι απαιτούν διαδικασίες διαλυτοποίησης, οι οποίες είναι χρονοβόρες και ακριβές εξαιτίας των αντιδραστηρίων. Στην περίπτωση των αρχαιολογικών αντικειμένων δεν απαιτείται εκτενής καθαρισμός, αφού η διείδυση των ακτινών X δεν εξαρτάται από τα υπολείμματα χρώματος της επιφάνειας. Ο όγκος που αναλύεται είναι μεγαλύτερος από οποιοδήποτε επιφανειακό ρύπο, εκτός από την πατίνα των περισσότερων μετάλλων που μπορεί να αλλάξει τη σύσταση της επιφάνειας και να έχει εσφαλμένα αποτελέσματα.

-Γρήγορη

Η φασματοσκοπία των ακτινών X επιτρέπει τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης σε μερικά δευτερόλεπτα.

-Εύκολος χειρισμός

Τα περισσότερα σύγχρονα όργανα λειτουργούν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, με ένα εύχρηστο λογισμικό για τη λήψη των μετρήσεων και τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων.

-Οικονομική και πολλαπλών εφαρμογών

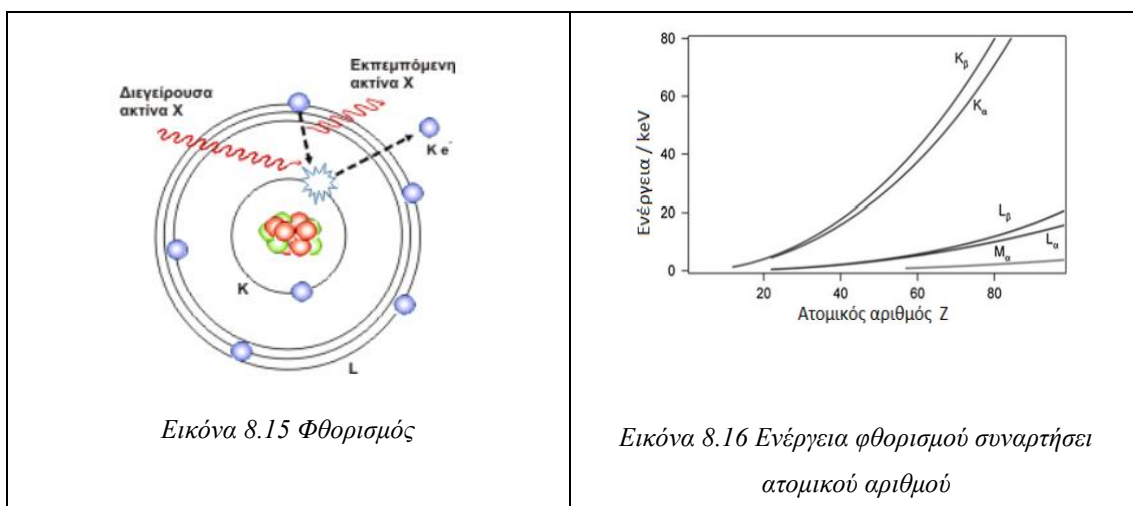
Το κόστος μιας ανάλυσης σε XRF είναι πολύ χαμηλό. Οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών X απαντώνται στην ανάλυση πολλών υλικών όπως πλαστικών, περιβαλλοντικών δειγμάτων, τροφίμων, φαρμάκων, ορυκτών, μετάλλων, κεραμικών, χρωστικών, γυαλιού κ.ά.

Εκπομπή φθορισμού

Κατά την ακτινοβολήση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας (ακτίνες X), είναι πιθανόν να εκπεμφθούν από το άτομο ακτίνες X, οι οποίες σχετίζονται με τη μετακίνηση ατομικών ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών στιβάδων. Συγκεκριμένα, όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων του ατόμου (πρωτογενής ακτίνες X πηγής), είναι υψηλότερη της ενέργειας σύνδεσης των ηλεκτρονίων μιας δεδομένης εσωτερικής ατομικής στιβάδας, μπορεί να προκληθεί αποβολή ηλεκτρονίου από τη συγκεκριμένη στιβάδα και συνεπώς από το άτομο. Η κενή θέση συμπληρώνεται με μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από στιβάδα υψηλότερης ενέργειας και ταυτόχρονη εκπομπή ακτίνας X με ενέργεια ίση με τη διαφορά ενεργειών των δύο στιβάδων που εμπλέκονται στη μετάβαση. Το φαινόμενο ονομάζεται φθορισμός και η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού. Οι μετακινήσεις αυτές των ηλεκτρονίων γίνονται εντός λίγων nanosecond. Δεδομένου ότι τα ατομικά ηλεκτρόνια κάθε στοιχείου καταλαμβάνουν θέσεις σε στιβάδες συγκεκριμένης ενέργειας, η ενεργειακή διαφορά δύο στιβάδων είναι επίσης συγκεκριμένη για κάθε στοιχείο. Κατά συνέπεια, η εκπεμπόμενη ακτίνα X έχει ενέργεια χαρακτηριστική του στοιχείου και μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίησή του. Ο Moseley (1913) βρήκε ότι η σχέση

μεταξύ της ενέργειας της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας E και του ατομικού αριθμού Z από το άτομο που εκπέμπεται είναι:

$E = C1(Z - C2)^2$, όπου $C1$, $C2$ είναι σταθερές εξαρτώμενες από τις στιβάδες των ηλεκτρονίων. Η σχέση παρουσιάζεται στην, που δείχνει την ενέργεια των χαρακτηριστικών ακτίνων σε σχέση με τον ατομικό αριθμό.



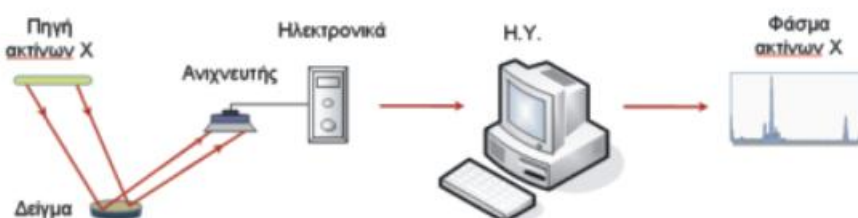
Φασματόμετρα XRF

Μια τυπική διάταξη φασματομετρίας XRF περιλαμβάνει μια πηγή διέγερσης του δείγματος και κατάλληλες διατάξεις για την ανίχνευση των εκπεμπόμενων από το δείγμα ακτίνων X και τη συλλογή του φάσματος. Ανάλογα με τον τρόπο μέτρησης των εκπεμπόμενων ακτίνων X , οι διατάξεις φασματομετρίας XRF διακρίνονται σε διατάξεις διασποράς μήκους κύματος ή WD-XRF (ο διαχωρισμός των ακτίνων X γίνεται με βάση το μήκος κύματος), και διατάξεις διασποράς ενέργειας ή ED-XRF (ο διαχωρισμός των ακτίνων X γίνεται με βάση την ενέργειά τους).

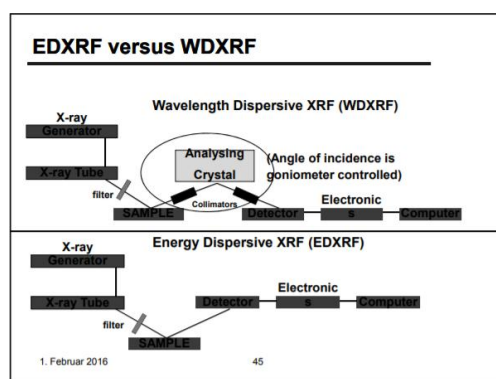
Στα φασματόμετρα ED-XRF, η διέγερση του δείγματος επιτυγχάνεται είτε μέσω ραδιοϊσοτοπικών πηγών (συνήθως ^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{241}Am) που εκπέμπουν ακτίνες X σε διακριτές ενέργειες ή μέσω λυχνιών (συνήθως με άνοδο Pd , Ti , Mo ή W) που εκπέμπουν συνεχές φάσμα ακτίνων X . Η ενέργεια της διεγείρουσας ακτινοβολίας πρέπει να είναι υψηλότερη, αλλά γειτονική προς την ενέργεια σύνδεσης των K και L ηλεκτρονίων των υπό διέγερση ατόμων. Κατά συνέπεια, στις περισσότερες διατάξεις XRF χρησιμοποιούνται συνδυασμοί ραδιοϊσοτοπικών πηγών προκειμένου να αναλυθούν στοιχεία από ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα.

Αντιστοίχως, στην περίπτωση λυχνιών, το υλικό της ανόδου και οι συνθήκες λειτουργίας της, επιλέγονται ανάλογα με τα στοιχεία που πρόκειται να αναλυθούν.

Για την ανίχνευση της ακτινοβολίας φθορισμού χρησιμοποιούνται ανιχνευτές στερεάς κατάστασης, κυρίως ημιαγωγοί Si(Li), οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και παρουσιάζουν υψηλή διακριτική ικανότητα. Τα τελευταία χρόνια έχει επίσης καθιερωθεί η χρήση ημιαγωγών, όπως Si-PIN, HgI₂, CdZnTe, οι οποίοι ψύχονται θερμοηλεκτρικά σε θερμοκρασίες ~ -30C°. Παρότι η διακριτική τους ικανότητα είναι εν γένει κατώτερη εκείνης των ανιχνευτών Si(Li), η ευκολία ψύξης και οι μικρές διαστάσεις τους, τους καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικούς σε φορητές διατάξεις φασματομετρίας XRF.



Εικόνα 8.17 ED-XRF

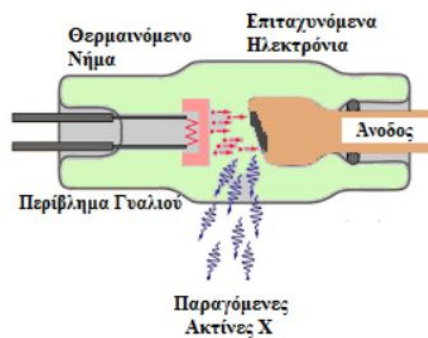


Εικόνα 8.18 Διαφορά ED-XRF, WD-XRF

Πηγή ακτίνων X

Η παραγωγή ακτίνων X μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ραδιενεργών ισοτόπων και λυχνίας παραγωγής ακτίνων X. Στα φορητά συστήματα χρησιμοποιείται κυρίως λυχνία παραγωγής ακτίνων X για λόγους ασφαλείας. Η λυχνία παραγωγής ακτίνων X περιλαμβάνει την επιτάχυνση μιας δέσμης ηλεκτρονίων και την πρόσπτωση σε ένα συγκεκριμένο μέταλλο. Τα ηλεκτρόνια παράγονται από τη

θέρμανση ενός νήματος βολφραμίου. Τα μέταλλα που επιλέγονται έχουν ενέργεια η οποία δεν αυξάνει το υπόβαθρο στην περιοχή των σημαντικών στοιχείων και παρέχει την ιδανική διέγερση των στοιχείων του δείγματος. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως, είναι Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Rh, Pd, Ag, W. Το ρόδιο (Rh) χρησιμοποιείται ευρέως σε EDXRF.



Εικόνα 8.19 Πηγή ακτίνων X

Οπτικές διατάξεις

Οι αρχικές οπτικές διατάξεις χρησιμοποιούνται για να αλλάξουν την κατανομή της ακτινοβολίας ή το σχήμα της δέσμης. Συνήθως οι αλλαγές αυτές πραγματοποιούνται με τη χρήση φίλτρων. Τα φίλτρα συχνά τοποθετούνται μεταξύ της λυχνίας και του δείγματος στις διατάξεις διασποράς μήκους κύματος, ώστε να τροποποιηθεί το σχήμα του φάσματος της λυχνίας. Είναι συνήθως μεταλλικά ή πλαστικά και απορροφούν τις ακτίνες X αμέσως, ακόμα και τις ακτίνες X υψηλής ενέργειας. Τα φίλτρα από αλουμίνιο ή κυτταρίνη χρησιμοποιούνται στις ακτίνες X χαμηλότερης ενέργειας με σκοπό να μειώσουν το υπόβαθρο στην περιοχή του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Ένα λεπτό ουδέτερο φίλτρο μπορεί να είναι χρήσιμο στον προσδιορισμό στοιχείων όπως S, P με μια λυχνία Rh, Pd ή Ag. Επίσης, για τη μεταφορά της ακτινοβολίας στο δείγμα χρησιμοποιούνται τριχοειδείς σωλήνες, για να συγκεντρώσουν την ακτινοβολία σε μια μικρότερη δέσμη. Το μέγεθος της δέσμης εξαρτάται από την εσωτερική διάμετρο του τριχοειδούς σωλήνα.

Ανίχνευση

Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X οι ανιχνευτές χαρακτηρίζονται από την ενεργειακή διακριτική ικανότητα και την απόδοσή τους. Ο ανιχνευτής μετατρέπει τις ακτίνες X που εκπέμπονται από το δείγμα σε ηλεκτρονικά σήματα,

από τα οποία προσδιορίζεται η ενέργεια και ένταση (αριθμός ακτινών X). Η βασική κατηγορία ανιχνευτών είναι οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης (Solid State Detectors, SSD). Οι ανιχνευτές πυριτίου-λιθίου (Si-Li) χρησιμοποιούνται ευρέως τα τελευταία χρόνια. Το πυρίτιο χρησιμοποιείται ως ημιαγώγιμο υλικό στο οποίο έχει προστεθεί και λίθιο με σκοπό την αύξηση της μετακίνησης των φορέων φορτίου στην απόδοση του ανιχνευτή. Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στον ιοντισμό του Si από τις προσπίπτουσες ακτίνες X. Οι μεταφορείς φορτίου είναι τα ηλεκτρόνια που φέρουν αρνητικό φορτίο και οι οπές με θετικό φορτίο, που κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις στον ανιχνευτή εξαιτίας της τάσης που εφαρμόζεται. Το ολικό φορτίο που συλλέγεται στον ανιχνευτή εμφανίζεται ως πτώση τάσης του δυναμικού, που ενισχύεται, ανιχνεύεται και είναι ανάλογη προς την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτινών X. Οι ανιχνευτές ψύχονται με υγρό άζωτο ή με θερμοηλεκτρικό τρόπο (φαινόμενο Peltier) που εφαρμόζεται κυρίως στα φορητά συστήματα XRF.

Ενώ στο EDXRF η μέτρηση και η ανίχνευση εκτελούνται ταυτόχρονα, στο WDXRF οι δύο διαδικασίες είναι ξεχωριστές. Το σύστημα ανίχνευσης αποτελείται από ένα σετ κατόπτρων (collimators), έναν κρύσταλλο περίθλασης και έναν ανιχνευτή. Οι ακτίνες X διέρχονται από ένα φίλτρο για να απομακρυνθεί η ακτινοβολία που δεν χρειάζεται, περνούν μέσα από τον collimator και μετά μέσα από μία μάσκα ώστε να περιοριστεί στην επιθυμητή περιοχή του δείγματος. Τα άτομα του δείγματος εκπέμπουν τις χαρακτηριστικές τους ακτίνες X οι οποίες οδηγούνται επάνω σε μία συσκευή διασποράς. Η συσκευή αυτή διαχωρίζει την δευτερογενή ακτινοβολία στα μήκη κύματος που την συνιστούν και ένας ανιχνευτής καταγράφει την ένταση της ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος, ταυτοποιώντας έτσι τα στοιχεία. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν κρύσταλλοι ασβεστίτη ή ορυκτού άλατος, τώρα χρησιμοποιούνται πλέον κρύσταλλοι LiF. Οι ανιχνευτές παίζουν το ρόλο μετρητή φωτονίων. Παράγουν έναν ηλεκτρικό παλμό όταν το φωτόνιο απορροφάται από κάποιο υλικό, και ο αριθμός των παλμών ανά μονάδα χρόνου δίνει την ένταση της ακτίνας.

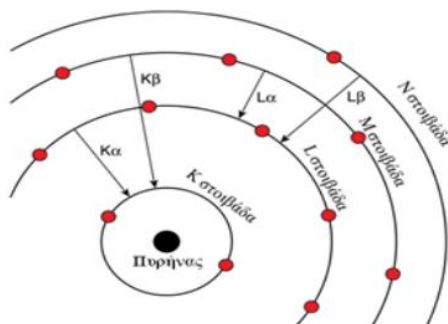
Όρια ανίχνευσης

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας XRF, καθορίζονται τόσο από το ανιχνευτικό σύστημα όσο και από την αναλυτική μέθοδο (π.χ. προετοιμασία του δείγματος, χρονική διάρκεια της μέτρησης κλπ.). Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προσδιορίζεται

και τη μήτρα του δείγματος τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 100 ppm.

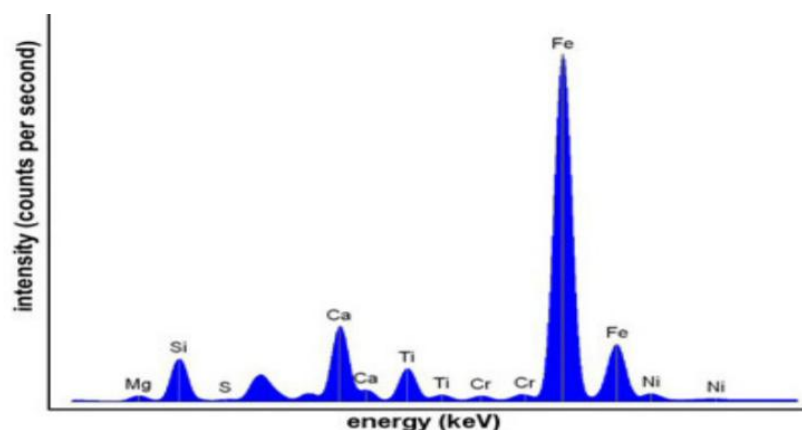
Παραγωγή φάσματος

Η ανάλυση των κύριων και δευτερευόντων στοιχείων βασίζεται στην αλληλεπίδραση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας με το υλικό. Κατά την ακτινοβόληση, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από το άτομο και παράγουν ιόντα. Οι στιβάδες του ατόμου χαρακτηρίζονται από τα γράμματα K, L, M, N, O. Κατά την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τη στιβάδα K, μεταπίπτει ένα ηλεκτρόνιο από τη στιβάδα L και καλύπτει το κενό. Οι ακτίνες X με τη μεγαλύτερη ενέργεια ονομάζονται άλφα μεταπτώσεις (alpha transitions). Μια μετάπτωση από τη στιβάδα L καλύπτει το κενό στην K στιβάδα και εκπέμπει Kα ακτινοβολία. Οι Lα ακτινοβολίες μετρώνται στην περίπτωση των στοιχείων με μεγάλο ατομικό αριθμό και έχουν προκύψει από τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από τη M στιβάδα. Από τα φάσματα XRF εξάγονται πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική σύσταση των δειγμάτων. Γενικά, για τα στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό, η τάση ρυθμίζεται από 35 έως 40 kV και η ένταση του ρεύματος από 1 έως 4 mA για την άνοδο ροδίου ή ρηνίου. Για τα στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό, τα δεδομένα συλλέγονται με απομάκρυνση των φίλτρων και χαμηλές τιμές δυναμικού (π.χ. 15 kV).



Εικόνα 8.20 Μεταβάσεις ηλεκτρονίων

Φάσμα



Εικόνα 8.21 Φάσμα

Για κάθε στοιχείο του δείγματος εμφανίζονται στο φάσμα κορυφές με διαφορετικές εντάσεις που μπορεί να οφείλονται σε μεταβάσεις από L, M στοιβάδες. Τα στοιχεία ταυτοποιούνται από τις χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονίων που μπορούν να εκπέμψουν. Η ποσοτικοποίηση σχετίζεται με την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Ποσοτική ανάλυση

Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος. Η ακρίβεια της βαθμονόμησης εξαρτάται ισχυρά από τη μορφολογία του δείγματος, η οποία πρέπει να συμπίπτει κατά το δυνατόν με εκείνη του προτύπου. Σημαντικό είναι επίσης να διατηρείται σταθερή γεωμετρία κατά την παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα XRF.

Εναλλακτικά, ποσοτικές αναλύσεις μπορούν να γίνουν μέσω της μεθόδου Θεμελιωδών Παραμέτρων (Fundamental parameters technique), η οποία στηρίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του δείγματος. Για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος, είναι απαραίτητη η γνώση της ποιοτικής του σύστασης, ενώ για τον έλεγχο των θεωρητικών αλγορίθμων αρκεί η ανάλυση ενός μόνο προτύπου δείγματος.

Προετοιμασία των δειγμάτων

Οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της μελέτης (επιτόπια ή επεμβατική). Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Δείγματα σε μορφή λεπτών κόκκων διαμορφώνονται συνήθως σε λεπτά δισκία με τη βοήθεια υδραυλικού πιεστηρίου. Η ξήρανση των δισκίων είναι απαραίτητη εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται σε 20%, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος. Τα υγρά δείγματα τοποθετούνται σε διαφανή για τις ακτίνες-X δοχεία (πολυαιθυλενίου, Kapton, Mylar κλπ.). Τα στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να έχουν λεία επιφάνεια. Για αναλύσεις μεγαλύτερης ακρίβειας, τα δείγματα υποβάλλονται σε καύση με πυροφωσφορικά ή τετραβορικά άλατα.

8.3.4 Ανάλυση της σκόνης με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X

Η ανάλυση της χημικής σύστασης ενός καταλύτη είναι μία απαιτητική διαδικασία, για την οποία χρησιμοποιούνται πολύ ακριβείς μετρητικές συσκευές.

1.Μέτρηση σε φασματογράφο (XRF) του ναυστάθμου Κρήτης

Μέταλλα		Ποσοστό κατά μάζα
Ζιρκόνιο	Zr	56,60
Βανάδιο	V	15,20
Παλλάδιο	Pd	11,00
Χρώμιο	Cr	7,80
Σίδηρος	Fe	3,10
Χρυσός	Au	1,40
Τιτάνιο	Ti	0,90
Κασσίτερος	Sn	0,70
Άργυρος	Ag	0,40
Μόλυβδος	Pb	0,40
Μολυβδαίνιο	Mo	0,40
Κάδμιο	Cd	0,30
Ύτριο	Y	0,30
Ψευδάργυρος	Zn	0,20
Νιόβιο	Nb	0,10
Σύνολο:		98,8
Άνθρακας:		1,2

Πίνακας 8.12 Ανάλυση της σκόνης σε φασματογράφο του Ναυστάθμου Κρήτης

Μάζα σκόνης καταλύτη	Μάζα παλλαδίου στον καταλύτη(gr)	Τιμή παλλαδίου /gr	Αξία παλλαδίου στον καταλύτη
1330	146,30	61,83 €	9.045,73 €
	Μάζα χρυσού στον καταλύτη (gr)	Τιμή χρυσού / gr	Αξία χρυσού στον καταλύτη
1330	18,62	52,00 €	968,24 €
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΞΙΑ			10.013,97 €

Πίνακας 8.13 Εκτίμηση της αξίας του καταλύτη με βάση την προηγούμενη ανάλυση

Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Ανιχνεύτηκε μόνο παλλάδιο από το σύνολο των PGM που πιθανότατα υπάρχουν στον καταλύτη. Αν συνυπολογίσουμε και το γεγονός ότι το ποσοστό του παλλαδίου είναι πολύ υψηλό, και η τελική αξία των μετάλλων επίσης εξωφρενικά υψηλή, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται σίγουρα για κάποια μετρητική αστοχία. Για την επιτυχή μέτρηση συγκεκριμένων μετάλλων, είναι απαραίτητη η ανάλογη ρύθμιση του μετρητικού οργάνου. Προκειμένου να συμπεράνουμε την πραγματική αιτία αυτής της πολύ μεγάλης αστοχίας, επικοινωνήσαμε με μεγάλη ελληνική εταιρεία που δραστηριοποιείται στον χώρο της συλλογής και προεπεξεργασίας καταλυτών. Οι δύο πολύ σημαντικοί παράγοντες που φαίνεται να ευθύνονται για αυτήν την αστοχία είναι η μη σωστή ρύθμιση του μετρητικού οργάνου και το ανεπαρκές άλεσμα του μονόλιθου. Επίσης, πιθανή αιτία αστοχίας ενδέχεται να είναι και η ανεπάρκεια του συγκεκριμένου μετρητικού οργάνου για αυτήν την εφαρμογή. Ωστόσο, δεν γνωρίζουμε το μοντέλο του φασματογράφου που χρησιμοποιήθηκε. Όσον αφορά το μέγεθος των κόκκων, σημειώνεται πως το ελάχιστο επιτρεπτό μέγεθος κόκκου είναι τα 120mesh (0,125 mm). Στην προκειμένη περίπτωση το μέγεθος των κόκκων ήταν πολύ μεγαλύτερο, με αποτέλεσμα να οδηγηθούμε σε άστοχες μετρήσεις.

2. Μέτρηση σε XRF Spectrometer - EDXRF της AMETEK στο Πολυτεχνείο

Κρήτης

Z Ατομικός αριθμός	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration
13	Al	Aluminum	3.914,5975	11,55000%
58	Ce	Cerium	2.966,5020	11,22000%
11	Na	Sodium	61,8502	3,87100%
40	Zr	Zirconium	10.230,2237	3,62900%
14	Si	Silicon	1.318,4776	1,69400%
12	Mg	Magnesium	56,3859	0,54960%
15	P	Phosphorus	952,3431	0,52450%
57	La	Lanthanum	236,2846	0,52380%
26	Fe	Iron	811,4322	0,30260%
20	Ca	Calcium	96,9545	0,25880%
16	S	Sulfur	628,4410	0,17790%
24	Cr	Chromium	385,4250	0,17200%
56	Ba	Barium	90,8745	0,12760%
72	Hf	Hafnium	219,1015	0,06895%
22	Ti	Titanium	40,5460	0,06830%
30	Zn	Zinc	520,5380	0,05468%
82	Pb	Lead	515,9578	0,04546%
17	Cl	Chlorine	158,3788	0,01529%
50	Sn	Tin	27,8502	0,01102%
29	Cu	Copper	55,1736	0,00768%
28	Ni	Nickel	38,1261	0,00668%
41	Nb	Niobium	17,0815	0,00472%
39	Y	Yttrium	165,4123	0,00358%
52	Te	Tellurium	9,8951	0,00257%
31	Ga	Gallium	30,4442	0,00255%
38	Sr	Strontium	99,2981	0,00221%

27	Co	Cobalt	2,7638	0,00185%
51	Sb	Antimony	5,5437	0,00151%
25	Mn	Manganese	2,8000	0,00150%
90	Th	Thorium	19,8053	0,00129%
19	K	Potassium	0,0000	0,00100%
74	W	Tungsten	5,2681	0,00091%
92	U	Uranium	17,2467	0,00060%
33	As	Arsenic	11,6225	0,00057%
81	Tl	Thallium	10,7294	0,00056%
80	Hg	Mercury	4,9000	0,00048%
73	Ta	Tantalum	4,0069	0,00044%
34	Se	Selenium	9,9509	0,00043%
55	Cs	Cesium	0,0000	0,00040%
37	Rb	Rubidium	16,0036	0,00039%
53	I	Iodine	0,0000	0,00030%
47	Ag	Silver	0,0000	0,00020%
48	Cd	Cadmium	0,0000	0,00020%
35	Br	Bromine	4,3268	0,00018%
23	V	Vanadium	0,0000	0,00010%
42	Mo	Molybdenum	0,0000	0,00010%
83	Bi	Bismuth	6,7888	0,00010%
32	Ge	Germanium	1,0560	0,00007%
				34,90767%

Πίνακας 8.14 Ανάλυση της σκόνης του καταλύτη σε XRF αναλυτή του Πολυτεχνείου Κρήτης

Ο XRF φασματογράφος που χρησιμοποιήθηκε:



Εικόνα 8.22 Φασματογράφος *spectro xepos* της *Ametek*



Εικόνα 8.23 Φασματογράφος *spectro xepos* της *Ametek*

Συχνά, χρησιμοποιείται φορητός XRF αναλυτής. Η τελική μέτρηση ωστόσο συνήθως γίνεται με ICP-OES.



Εικόνα 8.24 Φορητός XRF analyzer *HazMat Management*

Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Σε αυτήν την μέτρηση παρατηρείται ένα πολύ χαμηλό ποσοστό της μάζας του καταλύτη που ανιχνεύτηκε και μετρήθηκε. Το 65% της μάζας του καταλύτη δεν ανιχνεύθηκε. Το γεγονός αυτό πιθανώς να αποδεικνύει πως μεγάλη μάζα της σκόνης ενδεχομένως δεν ακτινοβολήθηκε καταλλήλως, λόγω τους μεγάλου πάχους των κόκκων.

Είναι γνωστό ότι οι XRF αναλυτές δεν μπορούν να εντοπίσουν μέταλλα με ατομικό βάρος μικρότερο του Na και συνεπώς ούτε τα αμέταλλα στοιχεία όπως O, C, H κ.α. Ωστόσο, είναι αδύνατον το 65% του βάρους του καταλύτη να αποτελείται από αυτά τα στοιχεία, καθώς είναι στοιχεία πολύ ελαφριά με μικρό ατομικό βάρος και ατομικό αριθμό.

Η ανάλυση αυτή επίσης, δεν ανίχνευσε κανένα PGM γεγονός που δεν μπορεί να υφίσταται, καθώς χωρίς την ύπαρξη των PGM δεν υπάρχει καταλυτική δράση και συνεπώς ούτε καταλύτης. Ο συγκεκριμένος καταλύτης βρέθηκε σε διεθνείς πλατφόρμες και κοστολογήθηκε (προηγούμενη ενότητα), γεγονός που αποκλείει το ενδεχόμενο aftermarket καταλύτη. Να σημειωθεί ακόμα πως ο καταλύτης δεν είχε υποστεί σπάσιμο και συνεπώς διαθέτει σίγουρα κάποια ποσότητα PGM. Επίσης, ανιχνεύτηκαν μέταλλα τα οποία είναι αδύνατον (θεωρητικά πάντα) να υπάρχουν σε έναν καταλύτη αυτοκινήτου, όπως ο υδράργυρος, το ουράνιο, το θόριο κ.α. Τα αναφερθέντα μέταλλα ενδέχεται να είναι είτε τοξικά είτε ραδιενεργά, και σε κάθε περίπτωση οι καταλύτες θα χαρακτηρίζονταν ως επικίνδυνα απόβλητα. Ωστόσο, να σημειωθεί πως τα μέταλλα αυτά ανιχνεύτηκαν σε μικροποσότητες της τάξεως 0,0006% και κάτω, γεγονός που ίσως να αποδεικνύει ότι πρόκειται για φυσιολογική αστοχία του μετρητικού οργάνου. Άλλες πιθανές αιτίες αστοχίας (μη ανίχνευση των PGM, πέρα από το ανεπαρκές άλεσμα) μπορεί να είναι η αδυναμία ανίχνευσης των μετάλλων αυτών από το συγκεκριμένο όργανο ή η επικάλυψη των ενεργειών φθορισμού των PGM από τις ενέργειες της λυχνίας. Όταν συμβαίνει αυτή η περίπτωση, έχουμε ως αποτέλεσμα την μη ανίχνευση των ζητούμενων στοιχείων.

Εάν διαθέταμε σκόνη στο κατάλληλο μέγεθος κόκκου, πιθανώς το συγκεκριμένο όργανο να μην απέδιδε μία 100% εύστοχη ανάλυση, ωστόσο θα απέδιδε μία ανάλυση πολύ καλύτερη. Το ED-XRF ή αλλιώς XRF αναλυτής ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence), δεν διαθέτει την δυνατότητα μέτρησης όλου του φάσματος του καταλύτη (εύρος ανάλυσης +150 eV) . Προκειμένου να μετρηθούν όλα τα στοιχεία εντός του καταλύτη θα πρέπει να γίνει

χρήση WD-XRF ή αλλιώς XRF αναλυτή διασποράς μήκους κύματος (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) με την κατάλληλη εφαρμογή (εύρος ανάλυσης 5-20 eV). Η τελική ανάλυση στα πολύτιμα μέταλλα γίνεται παγκοσμίως με χρήση ICP-OES, μέθοδος πολύ πιο αποτελεσματική από την χρήση ακτινών X. Άλλο ένα κατάλληλο σύστημα για την ανάλυση του καταλύτη και την μέτρηση των PGM είναι το AAS, ωστόσο είναι αργή μέθοδος και δεν έχει την ακρίβεια του ICP.

8.3.4 Κονιορτοποίηση - Άλεσμα της σκόνης σε λεπτόκοκκη μορφή

Η σκόνη του καταλύτη σε αυτό το στάδιο επεξεργάστηκε σε planetary mill pulverisette 5 της Fritsch (μύλος) του Πολυτεχνείου Κρήτης, με υπεύθυνο χειριστή του μηχανήματος τον κύριο Ευάγγελο Πετράκη. Η σκόνη τοποθετήθηκε σε δύο κεραμικά κλειστά στρογγυλά δοχεία, μαζί με κεραμικές μπάλες λειοτρίβισης διαφόρων μεγεθών. Τα δοχεία σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στις κατάλληλες δύο θέσεις του πλανητικού μύλου. Κατά την λειοτρίβιση το κάθε δοχείο εκτελεί περιστροφική κίνηση γύρω από τον εαυτό του καθώς και γύρω από τον κάθετο άξονα του μύλου. Η διαδικασία διήρκεσε 10 λεπτά σε λειτουργία 200 στροφών το λεπτό. Το αποτέλεσμα ήταν πολύ ικανοποιητικό, δημιουργώντας μία πολύ λεπτόκοκκη πούδρα.



Εικόνα 8.25 Δείγμα, κεραμικά δοχεία και μπάλες λειοτρίβισης



Εικόνα 8.26 Η σκόνη τοποθετημένη εντός του δοχείου με τις μπάλες λειοτριβίσης



Εικόνα 8.27 Μύλος planetary mill pulverisette 5. Φαίνεται χαρακτηριστικά η μεταλλική θήκη όπου μπαίνει το κεραμικό δοχείο με την σκόνη.



Εικόνα 8.28 Ο μύλος κλειστός εν ώρα λειτουργίας στις 200 στροφές ανά λεπτό.



Εικόνα 8.29 Αρχική σκόνη



Εικόνα 8.30 Τελική σκόνη

8.3.5 Ανάλυση XRF της λεπτόκοκκης σκόνης

Η λεπτόκοκκη σκόνη οδηγήθηκε εκ νέου προς ανάλυση ακτίνων x με τον XRF αναλυτή του Πολυτεχνείου. Ανιχνεύθηκαν τα ίδια ακριβώς στοιχεία που είχαν ανιχνευθεί και στην πρώτη μέτρηση, με την διαφορά πως αυτή την φορά ανιχνεύθηκε και αναλύθηκε ποσοτικά το 61,26% της μάζας του δείγματος. Υπενθυμίζεται ότι στην πρώτη ανάλυση είχε αναλυθεί ποσοτικά μόλις το 34,9%. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης:

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration
13	Al	Aluminum	10.863,81330	24,12
14	Si	Silicon	13.931,96690	16,77
58	Ce	Cerium	2.438,52760	6,736
12	Mg	Magnesium	852,80870	6,698
40	Zr	Zirconium	8.854,54180	2,658
11	Na	Sodium	41,73380	1,576
20	Ca	Calcium	247,65880	0,7698

26	Fe	Iron	1.293,89010	0,4525
15	P	Phosphorus	660,34580	0,4098
57	La	Lanthanum	181,85400	0,3458
22	Ti	Titanium	140,43140	0,2661
24	Cr	Chromium	217,72500	0,108
56	Ba	Barium	70,55510	0,0844
16	S	Sulfur	253,23090	0,07156
72	Hf	Hafnium	165,24720	0,04609
30	Zn	Zinc	413,21570	0,03836
82	Pb	Lead	433,80550	0,03336
19	K	Potassium	6,59550	0,03
50	Sn	Tin	24,33180	0,00802
29	Cu	Copper	46,84300	0,00579
17	Cl	Chlorine	83,52590	0,00536
28	Ni	Nickel	32,40550	0,00502
38	Sr	Strontium	191,51200	0,00366
31	Ga	Gallium	47,24550	0,00348
41	Nb	Niobium	14,37660	0,00336
39	Y	Yttrium	155,48420	0,00288
27	Co	Cobalt	3,12790	0,00223
90	Th	Thorium	19,58930	0,0011
74	W	Tungsten	4,04210	0,00055
92	U	Uranium	16,26600	0,00046
80	Hg	Mercury	4,91600	0,00042
55	Cs	Cesium	0,00000	0,0004
81	Tl	Thallium	8,72230	0,0004
34	Se	Selenium	9,11330	0,00034
37	Rb	Rubidium	16,11070	0,00034
51	Sb	Antimony	2,17570	0,0003
53	I	Iodine	0,00000	0,0003
47	Ag	Silver	0,00000	0,0002
48	Cd	Cadmium	0,00000	0,0002

73	Ta	Tantalum	3,18530	0,0002
33	As	Arsenic	3,69710	0,00016
35	Br	Bromine	4,15130	0,00015
23	V	Vanadium	0,00000	0,0001
25	Mn	Manganese	0,00000	0,0001
42	Mo	Molybdenum	0,00000	0,0001
83	Bi	Bismuth	7,94040	0,0001
32	Ge	Germanium	1,00050	0,00006
52	Te	Tellurium	5,30690	0,00004
				61,25959

πίνακας 8.15 Ανάλυση λεπτόκοκκης σκόνης με τον EDXRF spectro xeros

Δεδομένης και της νέας ανάλυσης, μπορούμε να βγάλουμε ασφαλές συμπέρασμα ότι το πάχος κόκκου της σκόνης επηρεάζει άμεσα την αποτελεσματικότητα του XRF αναλυτή. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές το κατάλληλο μέγεθος σκόνης είναι τα 120 mesh. Παρόλα αυτά, platinum group metals δεν ανιχνεύθηκαν ούτε κατά την δεύτερη ανάλυση και μάλιστα τα απροσδόκητα μέταλλα που συναντήσαμε στην πρώτη ανάλυση ανιχνεύθηκαν ξανά κατά την δεύτερη ανάλυση. Συνεπώς, το μεγάλο μέγεθος της σκόνης του δείγματος απορρίπτεται ως αιτία μη ανίχνευσης των PGM από τον συγκεκριμένο XRF αναλυτή.

Για να διαπιστωθεί η δυνατότητα του μετρητικού οργάνου να ανιχνεύει τα platinum group metals, επιχειρήθηκε ανάλυση των δύο δειγμάτων γνωστής περιεκτικότητας, που χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο στάδιο του πειράματος.

8.3.6 Ανάλυση XRF σε πρότυπα δείγματα σκόνης καταλύτη, γνωστής περιεκτικότητας

Πραγματοποιήθηκαν νέες αναλύσεις με χρήση ακτινών x με τον XRF αναλυτή του Πολυτεχνείου Κρήτης, σε δύο δείγματα σκόνης καταλύτη με γνωστή περιεκτικότητα σε PGM και τα οποία είχαν αλεστεί και ομογενοποιηθεί ιδανικά από την εταιρεία MetalLogic για ανάλυση ακτινών x. Παρακάτω παρουσιάζονται τα δείγματα με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους.

Σκοπός των νέων αναλύσεων είναι ο έλεγχος της δυνατότητας ποιοτικού εντοπισμού και ποσοτικού προσδιορισμού των PGM σε δείγμα καταλύτη, του

συγκεκριμένου μετρητικού οργάνου. Απώτερος σκοπός είναι να αποφανθούμε για το αν το προηγούμενο δείγμα μας δεν είχε όντως PGM. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

Ανάλυση δείγματος 1				
	Z	Symbol	Element	Concentration
1	13	Al	Aluminum	25,41000%
2	14	Si	Silicon	17,68000%
3	12	Mg	Magnesium	7,81000%
4	40	Zr	Zirconium	4,39800%
5	11	Na	Sodium	2,38300%
6	58	Ce	Cerium	1,23900%
7	26	Fe	Iron	1,16900%
8	15	P	Phosphorus	0,77590%
9	56	Ba	Barium	0,47430%
10	22	Ti	Titanium	0,40170%
11	19	K	Potassium	0,25450%
12	20	Ca	Calcium	0,20790%
13	24	Cr	Chromium	0,15050%
14	30	Zn	Zinc	0,15000%
15	82	Pb	Lead	0,13470%
16	16	S	Sulfur	0,08772%
17	72	Hf	Hafnium	0,07977%
18	34	Se	Selenium	0,02768%
19	38	Sr	Strontium	0,02516%
20	23	V	Vanadium	0,02300%
21	25	Mn	Manganese	0,02269%
22	57	La	Lanthanum	0,02090%
23	17	Cl	Chlorine	0,01727%
24	29	Cu	Copper	0,01370%
25	31	Ga	Gallium	0,01109%
26	73	Ta	Tantalum	0,01041%
27	28	Ni	Nickel	0,00910%

28	83	Bi	Bismuth	0,00894%
29	41	Nb	Niobium	0,00782%
30	74	W	Tungsten	0,00496%
31	90	Th	Thorium	0,00488%
32	50	Sn	Tin	0,00468%
33	39	Y	Yttrium	0,00325%
34	27	Co	Cobalt	0,00296%
35	33	As	Arsenic	0,00272%
36	37	Rb	Rubidium	0,00252%
37	80	Hg	Mercury	0,00143%
38	92	U	Uranium	0,00088%
39	55	Cs	Cesium	0,00040%
40	51	Sb	Antimony	0,00030%
41	52	Te	Tellurium	0,00030%
42	53	I	Iodine	0,00030%
43	47	Ag	Silver	0,00020%
44	48	Cd	Cadmium	0,00020%
45	42	Mo	Molybdenum	0,00010%
46	81	Tl	Thallium	0,00010%
47	32	Ge	Germanium	0,00005%
48	35	Br	Bromine	0,00005%
Σύνολο				63,03403%

πίνακας 8.16 Ανάλυση του γνωστού δείγματος 1 με τον EDXRF spectro xeros

Παρατηρείται ότι ανιχνεύεται ποσοτικά το 63,03% του δείγματος, ποσοστό πολύ κοντά στο ποσοστό που προέκυψε από την XRF ανάλυση του λεπτόκοκκου δείγματος. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει και το επαρκές άλεσμα που πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Ποιοτικά δεν ανιχνεύονται ξανά τα platinum group metals. Παρακάτω ακολουθεί η ανάλυση ακτίνων x του δεύτερου δείγματος γνωστής περιεκτικότητας σε PGM.

Ανάλυση δείγματος 2				
	Z	Symbol	Element	Concentration
1	13	Al	Aluminum	20,89000%
2	14	Si	Silicon	19,07000%
3	12	Mg	Magnesium	6,92600%
4	58	Ce	Cerium	3,96200%
5	40	Zr	Zirconium	2,77200%
6	11	Na	Sodium	2,29700%
7	26	Fe	Iron	1,23400%
8	15	P	Phosphorus	0,69350%
9	56	Ba	Barium	0,55810%
10	57	La	Lanthanum	0,43740%
11	20	Ca	Calcium	0,42410%
12	22	Ti	Titanium	0,35870%
13	19	K	Potassium	0,35210%
14	16	S	Sulfur	0,34560%
15	38	Sr	Strontium	0,22690%
16	30	Zn	Zinc	0,21320%
17	24	Cr	Chromium	0,10980%
18	72	Hf	Hafnium	0,05338%
19	82	Pb	Lead	0,05040%
20	25	Mn	Manganese	0,04510%
21	28	Ni	Nickel	0,04382%
22	39	Y	Yttrium	0,02429%
23	29	Cu	Copper	0,02337%
24	34	Se	Selenium	0,01725%
25	17	Cl	Chlorine	0,01499%
26	31	Ga	Gallium	0,00820%
27	50	Sn	Tin	0,00739%
28	83	Bi	Bismuth	0,00631%
29	47	Ag	Silver	0,00608%
30	23	V	Vanadium	0,00576%

31	73	Ta	Tantalum	0,00442%
32	41	Nb	Niobium	0,00395%
33	90	Th	Thorium	0,00393%
34	37	Rb	Rubidium	0,00312%
35	74	W	Tungsten	0,00242%
36	33	As	Arsenic	0,00187%
37	92	U	Uranium	0,00170%
38	80	Hg	Mercury	0,00126%
39	68	Er	Erbium	0,00051%
40	55	Cs	Cesium	0,00040%
41	27	Co	Cobalt	0,00030%
42	51	Sb	Antimony	0,00030%
43	52	Te	Tellurium	0,00030%
44	53	I	Iodine	0,00030%
45	48	Cd	Cadmium	0,00020%
46	70	Yb	Ytterbium	0,00020%
47	35	Br	Bromine	0,00019%
48	32	Ge	Germanium	0,00014%
49	42	Mo	Molybdenum	0,00010%
50	81	Tl	Thallium	0,00009%
ΣΥΝΟΛΟ				61,20244%

πίνακας 8.17Ανάλυση του γνωστού δείγματος 2 με τον EDXRF spectro xeros

Στο δεύτερο δείγμα ανιχνεύεται ποσοτικά το 61,2% του δείγματος, ποσοστό σχεδόν ίδιο με το ποσοστό που προέκυψε κατά την ανάλυση του δικού μας δείγματος. Ποιοτικά δεν ανιχνεύτηκαν ούτε εδώ τα PGM. Ακολουθεί ποιοτική σύγκριση των τριών δειγμάτων.

Το δείγμα 1 εμφανίζει ποιοτικά ίδια σύσταση με το δείγμα του πειράματος. Το δείγμα 2 εμφανίζει δύο επιπλέον μέταλλα, το έρβιο Er και το υττέρβιο Yb. Ωστόσο, τα δύο μέταλλα ανιχνεύονται σε ποσοστά <0,00051 και <0,0002 αντίστοιχα, με αδυναμία επίσης υπολογισμού απόλυτου σφάλματος από τον αναλυτή, γεγονός που μας υποδεικνύει να μην λάβουμε υπόψη την ανίχνευσή τους. Και στις τρεις μετρήσεις πολλά μέταλλα ανιχνεύονται σε ποσοστά υπερβολικά χαμηλά, τόσο που η

ύπαρξή τους μπορεί να θεωρηθεί αμφίβολη και εκτός της διακριτικής ικανότητας του αναλυτή.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι ο XRF αναλυτής δεν μπορεί να ανιχνεύσει τα platinum group metals, τα οποία επιβεβαιωμένα υπάρχουν στα δείγματά μας, με χρήση της λυχνίας του. Τα PGM δεν ανιχνεύονται διότι οι ενέργειες της λυχνίας κυμαίνονται σε αντίστοιχες περιοχές με τις ενέργειες φθορισμού των στοιχείων αυτών. Αυτή η επικάλυψη των ενεργειών έχει ως αποτέλεσμα την μη ανίχνευση των στοιχείων παλλαδίου, πλατίνας και ροδίου.

8.3.7 Ανάλυση του δείγματος με χρήση Αμερικίου-241

Έχοντας πλέον εξακριβώσει την ποιοτική ομοιότητα της σύστασης των τριών δειγμάτων, θα επιχειρηθεί η ποιοτική ανίχνευση των PGM στα τρία δείγματα με την χρήση Αμερικίου-241 ως πηγή. Το Αμερίκιο-241 είναι ένα ραδιενεργό ισότοπο το οποίο αυτοδιασπάται εκπέμποντας ακτινοβολία της κλίμακας των ακτινών X. Η ένταση της ακτινοβολίας αυτής είναι κατάλληλη για την ποιοτική ανίχνευση των ζητούμενων μετάλλων. Έπειτα, θα μετρηθούν με τη συγκεκριμένη πηγή και τα δείγματα 1 και 2 χρησιμοποιώντας τα ως πρότυπα (standards). Η σχέση counts-συγκέντρωσης που προκύπτει από τα γνωστά μας δείγματα θα χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων των PGM στο δείγμα μας. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της μέτρησης:

sample	real time	dead time	live time	Pt *	Pt *	Rh	Rh	Rh	Pd	Pd	Pd
	s	%	s	counts	%	counts	%	standard yield (counts/(s.%))	counts	%	standard yield (counts/(s.%))
standard-1	400,85	7,9	369,2	66	0,11	2655	0,027	266,4	15117	0,151	271,2
standard-2	400,19	7,83	368,9	43	0,074	3237	0,028	313,4	17686	0,165	290,6
								289,9			280,9
unknown	400,22	9,3	363,0	0	0	3742	0,029		20511	0,18	

πίνακας 8.18 Υπολογισμός των συγκεντρώσεων PGM στο δείγμα μας με χρήση του Αμερικίου-241 ως πηγή

Εάν τα πρότυπα δείγματα μας έχουν παρόμοια χημική σύσταση με το άγνωστο δείγμα, βρίσκονται στην ίδια μορφολογική κατάσταση και στην ίδια ποσότητα τότε η σχέση που συνδέει τα ζεύγη counts(ένταση) - συγκέντρωσης στα διάφορα δείγματα μπορούμε να θεωρήσουμε πως είναι γραμμική.

$$I = k C$$

I: καθαρή ένταση μιας γραμμής εκπομπής,

C: η συγκέντρωση του στοιχείου του αγνώστου δείγματος,

k: σταθερά αναλογίας που καθορίζεται από τη συσχέτιση της έντασης προς τη συγκέντρωση ενός ή 1 περισσοτέρων δειγμάτων προτύπων.

Στο παράδειγμά μας, για το δείγμα 1, ο αναλυτής καταγράφει 66 counts για την πλατίνα και γνωρίζουμε πως η συγκέντρωσή της είναι 0,11%. Συνεπώς:

$$I = kC \rightarrow k = 600$$

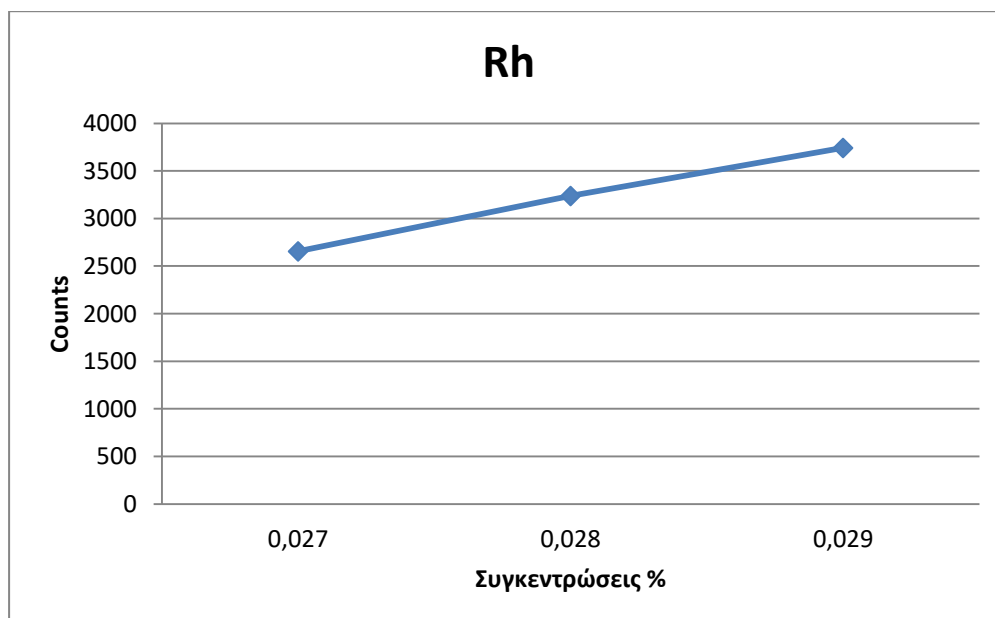
Αντίστοιχα, για το δείγμα 2 έχουμε 43 counts με γνωστή συγκέντρωση 0,074%.

Επομένως:

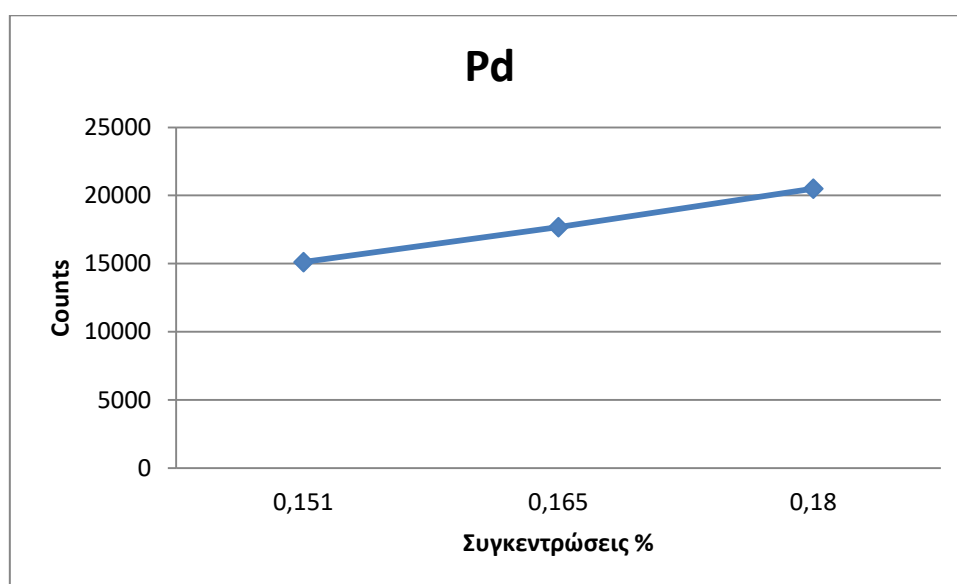
$$I = kC \rightarrow k = 581$$

Παρατηρούμε ότι η σταθερά k στις δύο περιπτώσεις δεν εμφανίζει μεγάλη απόκλιση.

Με γραμμική παρεμβολή (εικ. 8.31, 8.32) μεταξύ των δύο γνωστών δειγμάτων θα υπολογιστούν κατά προσέγγιση οι συγκεντρώσεις των PGM στο δείγμα μας.



Εικόνα 8.31 Γράφημα συγκεντρώσεων - counts ροδίου για τα 3 δείγματα



8.32 Γράφημα συγκεντρώσεων - counts παλλαδίου για τα 3 δείγματα

Η πλατίνα δεν ανιχνεύθηκε, το ρόδιο εντοπίστηκε σε συγκέντρωση 0,029% (ταυτίζεται με το 0,029% της βιβλιογραφίας) και το παλλάδιο σε συγκέντρωση 0,18% (0,158% ποσοστό βιβλιογραφίας). Συνολικά, τα PGM καταλαμβάνουν το 0,209% της μάζας του καταλύτη, ποσοστό κοντά στο 0,259% της βιβλιογραφίας.

8.3.8 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων και έρευνα αγοράς

Σε αυτό το στάδιο θα εκτιμηθεί η καθαρή αξία που μπορεί να αποδώσει ο καταλύτης μας αφαιρώντας τα έξοδα ανάκτησης και τις αξίες των χαμένων μετάλλων.

TOOL	ΥΠΡΑΣΙΑ(%)	1										
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ PGM	ΒΑΡΟΣ ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ (gr)	1330										
		ΒΑΡΟΣ	ΑΞΙΑ	ΒΑΡΟΣ ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΑΤΑΙ	ΑΞΙΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΒΑΡΟΥΣ				ΠΛΑΤΙΝΑ	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	ΡΟΔΙΟ	
0,000%	ΠΛΑΤΙΝΑ	0	- €	0	- €			ΧΡ. ΤΙΜΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	29,66 €	61,21 €	728,10 €	
0,180%	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	2,394	146,54 €	2,33415	142,87 €							
0,029%	ΡΟΔΙΟ	0,3857	280,83 €	0,339416	247,13 €			ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ	97,50%	97,50%	88,00%	
0,209%	PGM	2,7797	427,36 €	2,673566	390,00 €							
	ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑ ΚG ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ	2,06 €		ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	2,74 €							
ΚΟΣΤΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΑ ΚΙΛΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	ΠΛΑΤΙΝΑ	246,86 €			- €							
	ΠΑΛΛΑΔΙΟ	246,86 €		ΚΟΣΤΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ	0,58 €			ΠΛΑΤΙΝΑ	0,05985	0,046284		
	ΡΟΔΙΟ	1.481,18 €			0,50 €			- €	3,66 €	33,70 €		
				ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ	3,82 €							
				ΤΕΛΙΚΗ ΑΞΙΑ	378,09 €							

πίνακας 8.19 Καθαρή αξία του καταλύτη μας

Προκύπτει αξία 378,09 €. Αναζητώντας τον καταλύτη μας με κωδικό 60630078 Fiat - Lancia - Alfa Romeo στην πλατφόρμα της ecotrade, κοστολογείται με 335,04€. Παρατηρείται μία απόκλιση των δύο τιμών της τάξεως των 43,05€ (η καθαρή αξία

βρίσκεται 12,8% πάνω από την τιμή της ecotrade). Υπάρχει επίσης η περίπτωση να περιέχεται και κάποιο ποσοστό πλατίνας το οποίο δεν ανιχνεύθηκε. Εδώ λοιπόν δημιουργούνται πολλά ερωτήματα, καθώς στο πρώτο σκέλος καταλήξαμε σε μία απόκλιση της τάξεως του 5,47% ενώ στο δεύτερο σκέλος σε μία απόκλιση του μεγέθους του 12,8%. Ωστόσο, κατά το πρώτο σκέλος, ερευνήθηκε η τιμή 39 καταλυτών και θεωρήθηκε πως κατά αυτόν τον τρόπο προσεγγίζεται η μέση τιμή ενός καταλύτη στην αγορά. Αυτό, όπως είναι κατανοητό, έχει ένα μεγάλο περιθώριο σφάλματος καθώς η τιμή του κάθε καταλύτη μπορεί να έχει αρκετά μεγάλη διακύμανση. Συνεπώς, μία λίστα 39 καταλυτών δεν μπορεί να θεωρηθεί απόλυτα πως αποδίδει μία αντιπροσωπευτική εικόνα ενός μέσου καταλύτη. Αντίθετα, κατά το δεύτερο σκέλος έγινε σύγκριση τιμών σε έναν συγκεκριμένο καταλύτη, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε σε ακριβή συμπεράσματα. Συνοψίζοντας λοιπόν, το ποσοστό απόκλισης 5,47% του πρώτου σκέλους φαίνεται να είναι αρκετά χαμηλό. Το 12,8% του δεύτερου σκέλους φαίνεται να προσεγγίζει περισσότερο την πραγματικότητα.

Από στοιχεία που αντλήθηκαν ερευνώντας την αγορά των εξαντλημένων καταλυτών στην Ελλάδα, διαπιστώθηκε πως πλέον διάφορες εταιρείες συλλέκτες εξαντλημένων καταλυτών, προσφέρουν υψηλότερες τιμές στους παραγωγούς των αποβλήτων (συνεργεία) για την αγορά των καταλυτών. Οι τιμές αυτές υπερέβαιναν τις τιμές της ecotrade (εμπορικές τιμές λιανικής) κατά 15%. Επίσης, οι τιμές που προσέφεραν τα εργοστάσια ανακύκλωσης ως τελικοί αποδέκτες, στους συλλέκτες, κυμαίνονταν περίπου 30% πάνω από τις τιμές της ecotrade. Συνεπώς, το 12,8% φαίνεται πως είναι μικρό. Για το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται η πλατίνα η οποία δεν ανιχνεύθηκε.

Γενικότερα, τα εργοστάσια ανακύκλωσης ως τελικοί αποδέκτες, δεν επιδιώκουν κέρδος από την ίδια την αξία των μετάλλων άλλα από την διαδικασία ανάκτησης. Ενημερώνουν τον πελάτη για την ακριβή ποσότητα των μετάλλων τους και την αξία τους. Συνήθως, υπάρχει σταθερή χρέωση παρτίδας αναλόγως το βάρος της παρτίδας, χρέωση ανάλυσης και χρέωση ανάκτησης. Οι χρεώσεις αυτές είναι επιπλέον ποσά και δεν είναι τα λειτουργικά κόστη που λήφθηκαν υπόψη στα υπολογιστικά φύλλα. Να σημειωθεί επίσης, πως οι χρηματιστηριακές τιμές των μετάλλων αυτών αυξομειώνονται έντονα σε μικρά σχετικά χρονικά διαστήματα. Οι αυξομειώσεις αυτές είναι το κλειδί για έμπειρους συλλέκτες και εργοστάσια να κατορθώσουν αυξημένα κέρδη. Σύνηθης τακτική των συλλεκτών είναι η αγορά των

καταλυτών σε περιόδους που οι τιμές των μετάλλων είναι αυξημένες, γεγονός που οι παραγωγοί των αποβλήτων ίσως να αγνοούν.

Επομένως, το ποσοστό απόκλισης 5,47% του πρώτου σκέλους φαίνεται να μην ευσταθεί εμπορικά. Το ποσοστό 12,8% που προέκυψε κατά το δεύτερο σκέλος είναι βελτιωμένο, ωστόσο πάλι δεν επαληθεύει την πραγματικότητα της αγοράς. Εάν θεωρήσουμε πως το υπολειπόμενο περίπου 17% της αξίας οφείλεται στην ύπαρξη πλατίνας η οποία δεν ανιχνεύθηκε, υπολογίζεται πως η ανακτώμενη πλατίνα αξίζει 57€. Η αξία αυτή αντιστοιχεί σε 1,92 γραμμάρια ανακτώμενης πλατίνας και σε 1,97 γραμμάρια συνολικής ποσότητας πλατίνας. Η ποσότητα αυτή αναλογεί σε 0,148% συγκέντρωση πλατίνας στον καταλύτη μας, ποσότητα διπλάσια από αυτή που υποδεικνύει η βιβλιογραφία. Κάθε καταλύτης ωστόσο, μπορεί να εμφανίσει έντονες διαφορές στις φορτίσεις του σε PGM. Για τον λόγο αυτό υπάρχει και μεγάλη ποικιλομορφία στις τιμές των καταλυτών. Επομένως, ο καταλύτης του πειράματος μας δεν είναι απαραίτητο να ακολουθεί τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

9. Συμπεράσματα και μελλοντικές επεκτάσεις

Συμπερασματικά, μετά την πραγματοποίηση των δύο σκελών του πειράματος, επιβεβαιώνεται η υψηλή αξία των μεταχειρισμένων (αποσυρμένων) καταλυτών και επαληθεύονται τα βιβλιογραφικά δεδομένα σύμφωνα με τα οποία τα PGM βρίσκονταν σε ποσοστό 0,259% (0,158% Παλλάδιο, 0,072% Πλατίνα, 0,029% Ρόδιο) σε καταλύτες με κεραμικό μονόλιθο. Στο παρόν πείραμα η συγκέντρωση των PGM ήταν 0,209% (Ρόδιο 0,029% και το παλλάδιο 0,18%). Επίσης, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η κατάλληλη προεπεξεργασία του καταλύτη και το επαρκές άλεσμα επηρεάζουν την συνολική μάζα του δείγματος που επιτυγχάνεται να μετρηθεί. Η επικάλυψη των ενεργειών αποδεικνύεται πως μπορεί να συμβεί (ακόμα κι αν οι πιθανότητες είναι μικρές). Το γεγονός αυτό λοιπόν δείχνει πως ανάλογα τα μέταλλα που θέλουμε να ανιχνεύσουμε και τη σύσταση του μίγματος μέσα στο οποίο βρίσκονται, πρέπει να χρησιμοποιηθεί και το ανάλογο μετρητικό όργανο ή η κατάλληλη πηγή ακτινοβολίας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε Αμερίκιο - 241 ως πηγή και τα ευγενή μέταλλα ανιχνεύθηκαν. Η ποσοτική μέτρηση τους ωστόσο, απαιτούσε την χρήση κάποιων δειγμάτων γνωστών περιεκτικοτήτων (με όμοια σύσταση με το ζητούμενο δείγμα) ως standards. Τα αποτελέσματα της μέτρησης δεν επιβεβαίωσαν πλήρως την αγορά, σύμφωνα με την οποία η καθαρή αξία των καταλυτών βρίσκεται 30% πάνω από τις τιμές της ecotrade. Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν καθαρή αξία 12,8% πάνω από τις τιμές της ecotrade. Για αυτήν την απόκλιση πιθανότατα να οφείλεται η ποσότητα της πλατίνας που δεν ανιχνεύθηκε. Κάνοντας την υπόθεση πως υπάρχει πλατίνα και υπολογίζοντας την ποσότητα που πρέπει να περιέχεται για να επαληθευτεί το ποσοστό του 30%, προκύπτει ποσότητα πλατίνας διπλάσια από αυτή που προτείνει η βιβλιογραφία. Ωστόσο, κάθε καταλύτης μπορεί να εμφανίζει έντονες διαφορές στις συγκεντρώσεις του σε PGM, συνεπώς δεν είναι υποχρεωτικό ο καταλύτης του πειράματος να συμφωνεί με τις συγκεντρώσεις του μέσου καταλύτη.

Όσον αφορά την κερδοφορία του εγχειρήματος συλλογής και πώλησης εξαντλημένων καταλυτών, προκύπτει το συμπέρασμα πως υπάρχουν προοπτικές κέρδους από 15% έως και 30% για συλλέκτες, εάν αγοράζουν τους καταλύτες στις τιμές της ecotrade. Το πειραματικό στάδιο επαλήθευσε κέρδος τάξεως έως 12,8%. Τα εργοστάσια, από την άλλη αποσκοπούν κυρίως σε κέρδη μέσω χρέωσης της

διαδικασίας ανάκτησης των PGM και όχι στην διαφορά τιμής αγοράς και πώλησης όπως οι συλλέκτες. Με κατάλληλη επίσης προεπεξεργασία επιτυγχάνεται μικρός όγκος και μειωμένο βάρος, ελαχιστοποιώντας έτσι τα έξοδα αποστολής προς τα εργοστάσια ανακύκλωσης. Συνεπώς, οι εταιρείες συλλέκτες σε συνθήκες αυξημένου ανταγωνισμού πλέον, πρέπει να στραφούν προς την πρακτική αγοράς, προεπεξεργασίας και έπειτα πώλησης της σκόνης καταλυτών, αφήνοντας πίσω την αγορά και απευθείας πώληση ολόκληρων των καταλυτικών μετατροπέων. Μία πλήρης αυτοματοποιημένη προεπεξεργασία θα επιφέρει τόσο εξοικονόμηση χρόνου αλλά και μειωμένα εργατικά κόστη. Ωστόσο, απαιτείται η διάθεση ενός αρχικού κεφαλαίου για την αγορά εξοπλισμού αποκονσερβοποίησης των καταλυτών και άλεσης των μονόλιθων. Ο εξοπλισμός τεμαχισμού του κελύφους θα πρέπει να διαθέτει ενσωματωμένο δοχείο συλλογής της σκόνης έτσι ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία και να μειωθούν στο ελάχιστο οι απώλειες της σκόνης. Επίσης, θα πρέπει να διαθέτει εξαερισμό ώστε να προστατεύεται ο χρήστης και ο περιβάλλον χώρος. Ιδανικά, για βέλτιστα κέρδη και αυξημένη διαπραγματευτική ισχύ, θα ήταν σοφή η αγορά μετρητικού οργάνου, κατά προτίμηση XRF αναλυτή, ο οποίος προσφέρει γρήγορα και αρκετά αξιόπιστα αποτελέσματα. Η αγορά του αναλυτή ωστόσο, θα πρέπει να γίνει προσεκτικά για τον συγκεκριμένο σκοπό (ανίχνευση PGM μέσα σε συγκεκριμένο μίγμα μετάλλων), καθώς δεν είναι όλοι οι αναλυτές κατάλληλοι για όλες τις μετρήσεις.

Μπορεί τα αποθέματα PGM στη γη να είναι ακόμα επαρκή, ωστόσο η παραγωγή τους είναι μία περίπλοκη, κοστοβόρα και χρονοβόρα διαδικασία, με αποτέλεσμα να αδυνατεί να εξυπηρετεί συνεχώς την ζήτηση. Επομένως, η υιοθέτηση της δευτερογενούς παραγωγής πρέπει να αποτελέσει προτεραιότητα για την παγκόσμια κοινότητα. Το έντονο δε περιβαλλοντικό αποτύπωμα που αφήνει η εξορυκτική δράση καθιστά την εδραίωση της δευτερογενούς παραγωγής και ανακύκλωσης καταλυτών τη μόνη βιώσιμη στρατηγική. Εν όψει μίας νέας εποχής, νέων καινοτόμων τεχνολογιών όπου η χρησιμότητα των PGM θα υπάρξει κομβικής σημασίας, και η ζήτησή τους θα κορυφωθεί, η διεθνής κοινότητα οφείλει να υποστηρίξει επενδυτικά την ανάπτυξη νέων επιχειρήσεων δραστηριοποιούμενες στον χώρο της ανακύκλωσης των πολύτιμων μετάλλων.

Πίνακας Συντομεύσεων

PGM	Platinum Group Metals	Μέταλλα Ομάδας Πλατίνας
XRF	X-Ray Fluorescence	Φθορισμός Ακτινών Χ
BMS	Base-Metal Sulfides	Ενώσεις Βασικών Μετάλλων με Θείο
DPF	Diesel Particulate Filter	Φίλτρο Μικροσωματιδίων
SCR	Selective Catalytic Reduction	Επιλεκτική Καταλυτική Αναγωγή
PM	Particulate Matter	Μικροσκοπικά Σωματίδια (άνθρακα κ.α.)
ECU	Electronic Control Unit	Μονάδα Ελέγχου Κινητήρα ή Κεντρική Ηλεκτρονική Μονάδα Ελέγχου
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry	Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικός Συζευγμένου Πλάσματος
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry	Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικός Συζευγμένου Πλάσματος
AAS	Atomic Absorption Spectrometry	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

ED-XRF	Energy Dispersive - X-Ray Fluorescence	Φθορισμός Ακτινών Χ Ενεργειακής Διασποράς
WD-XRF	Wavelength Dispersive - X-Ray Fluorescence	Φθορισμός Ακτινών Χ Διασποράς Μήκους Κύματος

Βιβλιογραφικές πηγές

- 1) Yakoumis, I., Moschovi, A. M., Giannopoulou, I., & Panias, D. (2018, March). Real life experimental determination of platinum group metals content in automotive catalytic converters. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 329, No. 1, p. 012009). IOP Publishing.
- 2) Yakoumis, I., Moschovi, A., Panou, M., & Panias, D. (2020). Single-Step Hydrometallurgical Method for the Platinum Group Metals Leaching from Commercial Spent Automotive Catalysts. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6(2), 259-268.
- 3) Murray, A. J. (2012). Recovery of platinum group metals from spent furnace linings and used automotive catalysts (Doctoral dissertation, University of Birmingham).
- 4) Zientek, M. L., Loferski, P. J., Parks, H. L., Schulte, R. F., & Seal II, R. R. (2017). Platinum-group elements (No. 1802-N). US Geological Survey.
- 5) Ruth F. Schulte (2020). U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020
- 6) Ruth F. Schulte (2020). U.S. Geological Survey, Mineral Industry Surveys, July 2020
- 7) Cowley, A. (2020). Johnson Matthey PGM Market Report, February 2020. Johnson Matthey, PLC: London, UK, 40.
- 8) Li Q., Rao X., Yang Y., Xu B., Hu L., & Jiang, T. (2016). Recovery of Palladium and Aluminum from Spent Catalysts by Roasting-Leaching. In *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2016* (pp. 523-530). School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China. Springer, Cham.

9) Barakat, M. A., & Mahmoud, M. H. H. (2004). Recovery of platinum from spent catalyst. *Hydrometallurgy*, 72(3-4), 179-184.

10) Peng, Z., Li, Z., Lin, X., Tang, H., Ye, L., Ma, Y., ... & Jiang, T. (2017). Pyrometallurgical recovery of platinum group metals from spent catalysts. *Jom*, 69(9), 1553-1562.

11) Twigg, B. M. V., & Phillips, P. R. (2009). Cleaning the Air We Breathe-Controlling Diesel Particulate Emissions from Passenger Cars. *Platinum Metals Review*, 53(1), 27-34.

WÓJCIK, M., PAWŁOWSKA, B., & STACHOWICZ, F. (2016). Recycling of automotive catalytic converters with application of magneto-hydrodynamic pump. Arkadiusz BEDNARZ, Michał KUŻNIAR, Evgeniy BOLTYNJUK: Temperature distribution as a method of measuring crack length in fatigue tests of compressor blade..... 5 Rafał GAŁEK: Zastosowanie algorytmów inteligencji obliczeniowej do wyznaczania właściwości cieplnych materiałów..... 17, 73.

12) Yousif, A. M. (2019). Recovery and then individual separation of platinum, palladium, and rhodium from spent car catalytic converters using hydrometallurgical technique followed by successive precipitation methods. *Journal of Chemistry*, 2019.

13) Recovery of Rhodium and Palladium from Spent Automotive Catalyst by a New Extractant (2016), Asghar Karami, Aminreza Ansari, Ehsan Ardestani Javadi, Nasrin Sakhaeian Haji Mohammadi, Ebrahim Bakhtiyaridoost, Inorganic Chemistry Research Group, Iranian Academic Center for Education, Culture & Research (ACECR)-Sharif Branch (Sharif Institute of Technology), Iran

14) Platinum & palladium recovery from Catalytic converters, a practical manual for first time refiners, by Matthew Wang China, 2008

15) Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, Γαλάκος Ιωάννης, Αθηνά Οκτώβριος 2019, Εθνικό

Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή μηχανικών μεταλλειών μεταλλουργών τομέας
Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών

16) Alam, Q. (2019). Valorization of municipal solid waste incineration bottom ash: chemical nature, leachability and treatments of hazardous elements.

17) Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακέας, Π., & Χειλάκου, Ε. (2015). Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ.