

Il platino ed il suo recupero da marmitte catalitiche e catalizzatori esausti

LORIS PIETRELLI,
DANILO FONTANA,
FABRIZIO AMICIZIA,
NICOLA DI PASQUALE

ENEA

UTS Protezione e Sviluppo dell'Ambiente
e del Territorio, Tecnologie Ambientali

studi & ricerche

Il platino trova sempre più impiego nell'industria. Grazie all'evoluzione dei processi separativi, dai catalizzatori esausti si possono recuperare platinoidi ma anche acciaio e alluminio

Platinum and its recovery from catalytic mufflers and spent catalysts

Abstract

This article describes research on the platinum recovery from spent catalysts by solvent extraction. The factors considered in analysing platinum leaching of spent automotive and industrial catalysts included particle size, temperature, and the effects of solid/liquid and HCl/HNO₃ ratios. Before being leached, the spent catalysts were treated with liquid nitrogen and ultrasound to reduce the iron content in the leached liquor. Tri-octyl phosphine oxide (TOPO) in kerosene was used to separate platinum from the aqueous leach solution. The extraction process was studied under the influence of equilibrium time, TOPO and HCl concentrations, the presence of tin(II) chloride and stripping agents. The process thus developed was then used to recover platinum from real leach solutions obtained from spent catalysts

Il platino, utilizzato già dalle civiltà precolumbiane, fa parte degli elementi di transizione ed ha un'elevata densità, un elevato punto di fusione ($>1700^{\circ}\text{C}$) ed un'ottima resistenza alla corrosione. Per le sue proprietà ha trovato numerose applicazioni nei settori industriali più innovativi e pertanto, nel corso degli anni, n'è cresciuto notevolmente il consumo. Fra i vari impieghi, il Pt è utilizzato per la produzione di celle a combustibile, di vetri speciali, di componenti elettronici e per la costruzione di apparati da laboratorio, trova inoltre utilizzo in campo medico (pacemakers) e farmaceutico nella formulazione di antitumorali. Il platino è notevolmente apprezzato nel settore della gioielleria, ove trova spazio alligato con altri elementi come oro, argento, rutenio ed iridio e va citato infine il suo impiego, alla pari dell'oro, come fonte d'investimento. Il suo più importante utilizzo attualmente riguarda la catalisi ed in particolare, dopo gli allarmi generati dai gas serra, nelle marmitte catalitiche, ove è impiegato in combinazione con palladio e rodio (tale uso assorbe circa il 40 % della sua produzione) e nel trattamento di reflui gassosi di origine industriale.

Il platino è un metallo raro in quanto la sua abbondanza nella crosta terrestre è $5 \cdot 10^{-7}$ % e si trova, eccettuati alcuni depositi alluvionali di modesta entità, in pochi minerali: la cooperite (PtS), la sperillite (PtAs₂), la braggite (Pt,Pd)S e la irarsite (Ir, Ru, Rh, Pt)AsS. Il platino naturale risulta impuro da vari elementi, come altri platinoidi, oro, nichel, ferro e rame, per citare quelli che più comunemente si trovano accompagnati con esso, ciò fa sì che si debba ricorrere a processi che permettano il suo recupero con un elevato grado di purezza. L'eliminazione dei metalli meno nobili, come Fe, Ni, Cu si opera in modo abbastanza agevole, per esempio con un trattamento con H₂SO₄ che li trasforma in solfati solubili, ma la parte più difficile risulta la separazione selettiva del platino dagli altri platinoidi ottenuta sfruttando processi idrometallurgici quali estrazione con solvente e l'elettrolisi. Una esaustiva re-

view sui metodi d'estrazione da minerali è stata recentemente pubblicata da Xiao e Lapplate¹.

Il largo impiego di questo metallo e l'evoluzione dei processi separativi, permette di utilizzare fonti diverse da quelle derivanti dall'attività estrattiva come ad esempio quella costituita dagli stessi catalizzatori esauriti, considerati a tutti gli effetti rifiuti da smaltire. Il loro impiego come fonte di materia prima garantirebbe oltre che un vantaggio economico indiscutibile, visto l'alto prezzo della materia prima, un modo di salvaguardare le risorse naturali e con esse l'ambiente: il fardello ecologico² di questa attività estrattiva, infatti, è di circa 10⁶, ossia pochi grammi per tonnellata di materiale scavato. Il crescente interesse per il recupero di platino da fonti secondarie si evidenzia anche attraverso l'interesse che il mondo della ricerca negli ultimi anni ha rivolto verso questo settore; infatti, il numero di articoli scientifici pubblicati è in continuo aumento come evidenziato dalla figura 1.

In particolare fra le fonti dalle quali partire per recuperare il metallo, si possono citare oltre le marmitte catalitiche esaurite, i catalizzatori industriali e gli hard-disk di computer.

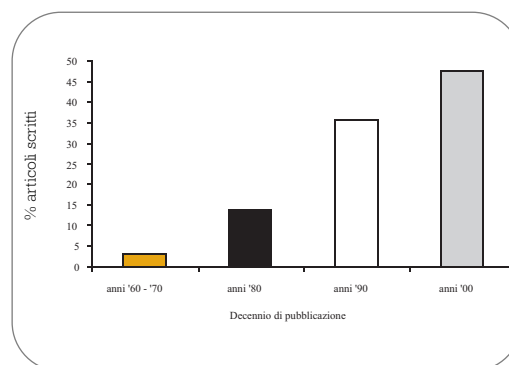


Figura 1
Andamento del numero di articoli scientifici relativi alla separazione di platinoidi pubblicati negli ultimi decenni

Il mercato del platino

Nel mondo, il maggiore produttore di questo metallo è il Sudafrica, le cui miniere sono concentrate in una zona chiamata Bushveld Igneous Complex e dal cui terreno si ricavano tra i 4 ed i 7 grammi di Pt per tonnellata di materiale estratto. Dal Sudafrica si estraggono i tre quar-

ti del platino totale e di questi ben il 96% è gestito da sole tre società (Anglo American Platinum, Impala Platinum e Lomnin PLC Platinum). La Russia produce un altro 17% nella penisola del Tamymyr, il giacimento è posseduto praticamente tutto dalla Norilsk Nickel (Norilsk) ed infine, del restante 8%, la maggior parte proviene da Australia, Polonia e soprattutto America, specie dallo Stato del Montana, le cui miniere sono le più concentrate in platino (20 g di Pt per tonnellata di materiale) gestita dalla società Montana's Stillwater. I dati riassuntivi riguardanti la produzione mondiale di platino negli ultimi dieci anni sono riportati in tabella 1:

Tabella 1
Produzione di platino in varie aree del mondo³

Nazione	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Sud Africa	3370	3390	3700	3680	3900	3800	4100	4450	4630	4980
Russia	1280	1220	900	1300	540	110	1300	980	1050	850
Nord America	240	240	240	285	270	285	360	390	295	360
Altri	100	130	120	135	160	105	100	150	225	430
Totale	4990	4980	4960	5400	4870	5290	5860	5970	6200	6430

Figura 3
Domanda ed offerta di platino negli ultimi anni⁵

Come riportato, la produzione di platino è praticamente gestita da sole cinque società di cui tre, le sudafricane, hanno la maggiore quota di mercato, questo regime di oligopolio contribuisce a mantenere alti i prezzi, come anche il forte apprezzamento della moneta locale, il rand, rispetto al dollaro. Infatti, come riportato in figura 2, nel 2004 si è toccato il punto più alto del prezzo medio del platino dal 1980, quando negli USA sono apparse le prime marmitte catalitiche⁴. La forte domanda del mercato cinese ha determinato punte di 937 \$/oz (24,5 €/g), tale valore è superiore del 171% rispetto a quello riscontrato solo cinque anni prima.

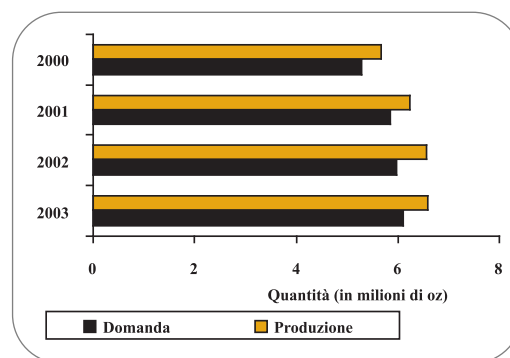
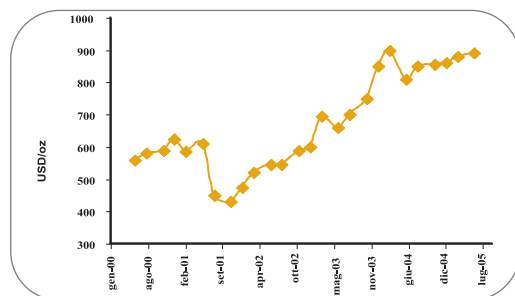


Figura 2
Quotazione del platino (borsa di New York) degli ultimi cinque anni



Il recupero del metallo da catalizzatori esausti potrebbe, pertanto, contribuire al contenimento del prezzo oltre che a colmare la differenza fra domanda e offerta.

Il disavanzo tra domanda e offerta nel 2003 è stato pari a circa 15 tonnellate a fronte di una produzione di circa 205 tonnellate totali (considerando peraltro che il 20,4% del Pt utilizzato nel settore dei catalizzatori per autoveicoli proveniva da processi di recupero). Nel 2004 c'è stato ancora un certo disavanzo nonostante la

produzione sia salita a 218 tonnellate, di cui 163 estratte in Sud Africa.

Nella figura 4, si mostra l'utilizzo di platino nel 2004 diviso per settori d'impiego e per aree geografiche. In particolare in Europa fra il 2003 ed il 2004 c'è stato un aumento della domanda di platino per la produzione di marmitte catalitiche pari al 16% dovuto all'aumento delle immatricolazioni di veicoli ad elevata efficienza d'abbattimento degli inquinanti (normativa Euro IV in materia d'inquinamento atmosferico). Un altro motivo per spiegare l'incremento della richiesta di platino per marmitte negli ultimi anni sta nel forte rinnovamento del parco macchine favorito anche da incentivi erogati nei vari Stati per rottamare le vecchie automobili e sostituirle con mezzi nuovi e meno inquinanti. L'adozione, anche nei paesi in via di sviluppo, di normative più restrittive relative alle emissioni gassose dei veicoli, costituisce pertanto la maggiore spinta ai consumi di platino.

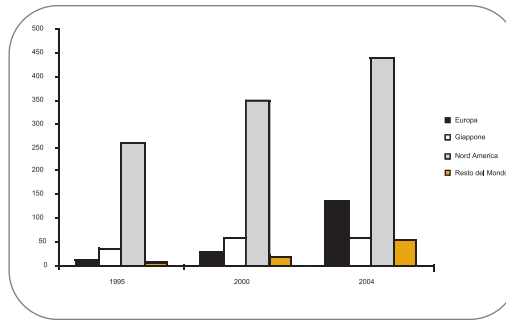


Figura 5
Confronto nel recupero di Pt da marmitte catalitiche esauste³

Dalla figura si nota il sensibile aumento del recupero di platino da marmitte catalitiche registrato in Europa nell'ultimo decennio dove la quantità si è quasi decuplicata, passando da 15.000 a 140.000 onces. Questo risultato si è avuto soprattutto grazie alle politiche comunitarie d'incentivo al recupero di materie prime da rifiuti stabilito da varie direttive UE. Si nota altresì che in Giappone il recupero del platino non ha subito incrementi dal 2000 ad oggi attestandosi a circa 60 mila onces annue, cifra che rappresenta circa il 10 % del fabbisogno di questo metallo

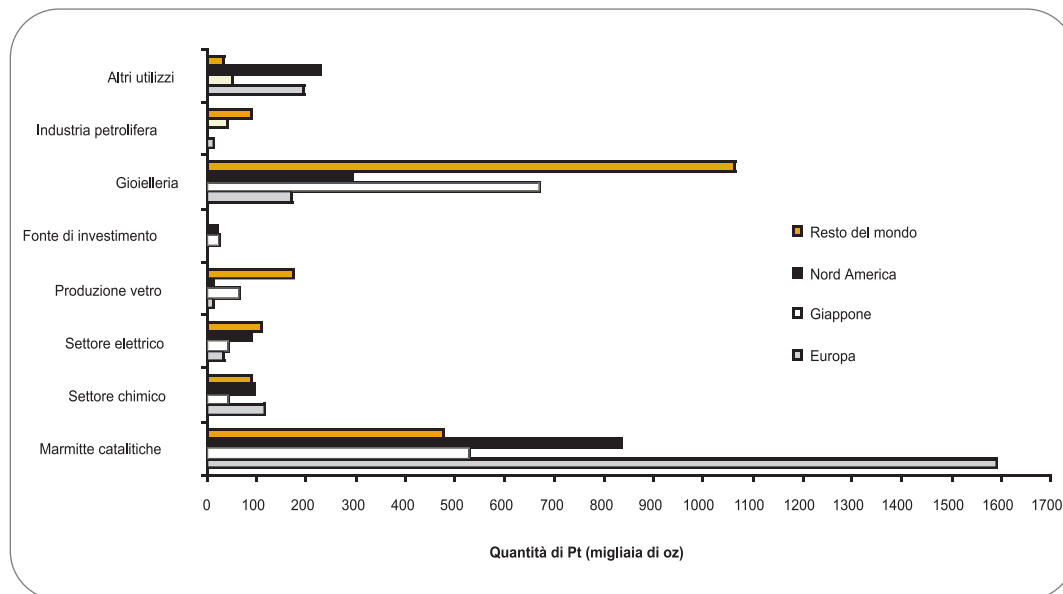


Figura 4
Domanda di platino, per utilizzo, nel 2004³

Tutte le considerazioni sopra riportate su consumi e costi fanno comprendere l'importanza che assume il recupero di platino da rifiuti che sta infatti aumentando costantemente negli anni come si vede dal grafico riportato in figura 5.

per le marmitte catalitiche. Nel Nord America il recupero di platino ha raggiunto più della metà di quello impiegato nella realizzazione dei catalizzatori per autoveicoli ed ogni anno continua a crescere. Nel resto del mondo,

a seguito della presa di coscienza dei governi in materia ambientale, si è assistito, col nuovo secolo ad un forte incremento del recupero; infatti, si è passati dalle sole 5000 once del 1995 ad una quantità undici volte maggiore nel 2004 con previsioni di ulteriori forti aumenti per gli anni a venire.

Normative sul recupero

Il decreto legislativo 22/1997, noto come Decreto Ronchi, ed i suoi successivi aggiornamenti rappresentano il riferimento generale in materia di gestione dei rifiuti ed introduce specifiche disposizioni riguardanti procedure pratiche ed approcci innovativi al problema della raccolta e dello smaltimento dei rifiuti.

Dal Decreto Ronchi in poi ci sono stati molteplici provvedimenti legislativi e ministeriali in materia rifiuti e tra questi in particolare, il D.M. 5.2.1998 sull'individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero, annovera i catalizzatori esausti tra i rifiuti non pericolosi prevedendo il recupero dell'involucro in acciaio e dei metalli preziosi.

In Europa attualmente la normativa del 2000 denominata "End of life vehicles" tratta di veicoli fuori uso mettendo in risalto la necessità di recuperare la maggior parte dei materiali utilizzati. Già dalle sue premesse viene ribadita l'importanza del riciclaggio, in particolare ogni Stato deve mettere in opera ogni forma di recupero ed incentivarla, responsabilizzando i produttori verso l'adozione di tecniche a basso impatto ambientale adeguate al progresso scientifico e verso un'informazione specifica rivolta ai cittadini. L'articolo 4 tratta della prevenzione dettando linee guida su come produrre veicoli tali da fornire materiali riciclabili alla fine del ciclo di vita e raccoman-

da, inoltre, di limitare al minimo l'impiego di materiali pericolosi. Il decreto fissa la scadenza del 1° gennaio 2006 oltre la quale almeno l'85% del peso del veicolo deve essere reimpiegato, mentre la percentuale di riutilizzo dovrà salire al 95% nel 2015. La norma prevede inoltre che ogni tre anni si debba elaborare un testo divulgativo contenente notizie di vario tipo, come ad esempio dati sulla raccolta delle carcasse e sul riciclaggio.

Il convertitore catalitico

L'utilizzo di metalli nobili nella costruzione delle marmitte catalitiche si contrappose agli studi che prevedevano l'uso di altri composti (ossidi di Cu, Cr, Fe, Co e Ni) in quanto i metalli nobili hanno una maggiore attività per la conversione simultanea di CO, idrocarburi e NOx oltre ad una maggiore resistenza all'avvelenamento da solfuri per $T < 750$ °C.

Il convertitore catalitico è costituito da un involucro metallico in acciaio inossidabile contenente il supporto realizzato normalmente in cordierite a base di ferro o di magnesio ($2\text{FeO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ e $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) anche se sono reperibili supporti metallici o a base di ossido titanio (TiO_2).

La struttura del supporto è tipicamente a "nido d'ape" con pareti di spessore compreso fra 40 e 60 mm e densità di celle per pollice quadrato (cps) variabile (nel 1997 era di 400 cps oggi è salita a 900-1000 cps). Su questo viene depositato, con particolari tecniche, il materiale catalitico attivo, formato da miscele di metalli nobili (platino, palladio, rodio). Il collegamento tra supporto e metalli nobili è garantito dalla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizzata per la sua elevata superficie specifica.

La composizione viene normalmente mantenuta costante all'interno dell'in-

tera struttura, mentre è comune una distribuzione non uniforme all'interno del *wash coat* dove i metalli preziosi sono presenti in uno stato altamente disperso, variabile dall'atomo singolo a raggruppamenti di circa dieci atomi.

Le percentuali ed i rapporti dei tre metalli, all'interno di una marmitta catalitica, sono molto variabili e risultano influenzati da diversi fattori anche se quello predominante risulta il prezzo dei metalli preziosi.

In letteratura sono riportate composizioni che prevedono rapporti Pt:Rh:Pd variabili, comunque 1,5 g di Pt, 0,6 g di Pd, 0,02 g di Rh sono i quantitativi medi di PGM presenti in un catalizzatore⁶.

In alcuni catalizzatori vi è inoltre la presenza di ossido di cerio (CeO_2), che ha lo scopo di "immagazzinare" l'ossigeno in eccesso nei gas di scarico che poi viene successivamente utilizzato per l'ossidazione di CO e degli idrocarburi.

I continui cicli di riscaldamento-raffreddamento, con elevata escursione termica, provocano la parziale o totale sinterizzazione del supporto con conseguente diminuzione dei siti attivi e quindi dell'attività catalitica. Le elevate temperature inducono, pertanto, l'invecchiamento del catalizzatore, rilevabile dalla diminuzione di efficienza dello stesso.

I convertitori catalitici sono avvelenabili da alcuni elementi come il fosforo (presente nella formulazione dei lubrificanti, sotto forma di alchiliditiofosfato di zinco, per conferire proprietà antiusura e antiossidanti) ed il piombo (ancora presente in alcune benzine come additivo antidetonante, sotto forma di piombo alchile). Un avvelenamento temporaneo è invece provocato dallo zolfo presente nelle benzine in quantità variabili (0,05-0,1%) che viene ossidato a SO_2 riducendo l'efficacia del catalizzatore. Una volta che la SO_2 vie-

ne rimossa l'attività catalitica ritorna normale.

L'efficacia della marmitta catalitica è massima se la sua temperatura è sufficientemente alta da accelerare le reazioni di ossidazione /riduzione.

I catalizzatori industriali

Per catalizzatori di tipo industriale s'intendono catalizzatori di grosse dimensioni applicati a valle sia d'impianti per la produzione di energia (impianti di cogenerazione in particolare) sia di impianti chimici ove sia prevista, nel processo produttivo, una fase di combustione.

I piccoli impianti di cogenerazione in particolare sono ormai diffusi laddove la grande rete di distribuzione non è sufficiente a garantire la richiesta di energia delle industrie.

Nella cogenerazione s'impiegano turbine a gas, motori alternativi a ciclo Diesel o microturbine. Nelle emissioni prodotte dai motori a ciclo Diesel sono presenti una frazione corpuscolare ed una in fase gassosa o vapore, gli idrocarburi incombusti si trovano in ambedue le frazioni. I dispositivi catalitici sono pertanto generalmente costituiti di due sezioni, una per l'abbattimento del particolato ed una successiva con catalizzatore ossidativi per CO e idrocarburi incombusti che prevede un supporto alveolare di lega metallica che assicura elevata resistenza agli shock termici e meccanici. Il rapido raggiungimento della temperatura di esercizio, una bassissima contropressione allo scarico del motore fa sì che generalmente sia prevista una ridotta manutenzione.

Metodi di recupero

Le tipologie di processo adottate per il recupero dei metalli preziosi da rifiuti

possono dividersi in tre gruppi fondamentali: idrometallurgici, pirometallurgici e piro-idrometallurgici

Fra questi i metodi idrometallurgici sono quelli più utilizzati in quanto già applicati nell'industria mineraria. L'idrometallurgia consiste in un insieme di tecniche separative, quali estrazione con solvente, membrane, scambio ionico ed adsorbimento condotte generalmente a bassa temperatura. Rispetto ad un trattamento termico l'idrometallurgia presenta diversi vantaggi:

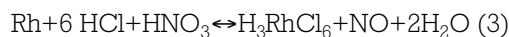
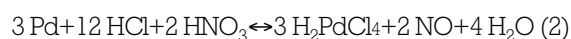
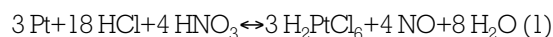
- recupero selettivo con elevato grado di purezza;
- bassi costi energetici e di esercizio;
- riutilizzo dei reagenti (resine, solventi, estraenti);
- modularità;
- minimizzazione delle emissioni e dei reflui.

Un processo idrometallurgico ha inoltre la possibilità di trattare reflui di varie origini e, allo stesso tempo, trattandosi di impianti generalmente molto flessibili, di poter scegliere le condizioni ottimali per il recupero del metallo che interessa. Di conseguenza, permette di recuperare un prodotto già in forma commercializzabile (elevata purezza), e di produrre quantità ridotte di residuo finale.

In un'ottica di sviluppo sostenibile dei processi produttivi, una tale tecnica di processo rappresenta una risposta tecnologicamente avanzata alla minimizzazione, valorizzazione e riciclaggio dei rifiuti.

Il recupero dei metalli preziosi da marmitte catalitiche per via idrometallurgica prevede oltre la frantumazione, la vagliatura e la separazione magnetica delle parti metalliche, un attacco mediante un agente lisciviante, solitamente un acido, che risulti selettivo nei confronti del soluto di interesse. La scelta è di fondamentale importanza per ottenere una liscivia il più possibile priva di ioni che possano competere con il platino nella fase di separazione.

I dati riportati in letteratura⁷⁻⁹ dimostrano che le migliori rese di lisciviazione per ciò che riguarda i metalli preziosi, ed in particolare i catalizzatori, sono ottenute in ambiente cloridrico ed in presenza di un agente ossidante. Il platino infatti, a causa del suo alto potenziale di ossidazione, difficilmente viene solubilizzato. Pertanto la presenza di HNO₃ ne facilita la dissoluzione, mentre il cloro genera la complessazione del platino (e degli altri platinoidi presenti) secondo le seguenti reazioni semplificate:



L'elevata quantità di cloro necessario alla complessazione dei platinoidi può essere parzialmente fornita da alcuni sali, ad esempio AlCl₃, in modo da ridurre l'uso di reagenti aggressivi. Uno dei problemi del processo di lisciviazione riguarda infatti il consumo di reagenti dato che l'allumina reagisce per dare il cloruro di alluminio con un forte consumo di HCl (Al₂O₃ + 6HCl ↔ 2AlCl₃ + 3H₂O); pertanto la sostituzione di HCl con AlCl₃ permette di ottenere uguali rese di lisciviazione con risparmio di reagenti, riduzione dei prodotti gassosi ed una riduzione della dissoluzione del supporto.

L'ossidante utilizzato è l'acido nitrico ma, visti i loro alti potenziali di ossidazione, altri composti sono utilizzabili, quali ad esempio perossido d'idrogeno (H₂O₂), composti clorati (ClO³⁻) e bromo (Br₂).

Hoffman¹⁰ riporta un processo nel quale, prima di passare alla fase di attacco con agenti cloruranti, si procede alla rimozione della γ-allumina dal supporto di cordierite mediante lavaggio con acido solforico diluito. Questo accorgimento permette un notevole ri-

sparmio di reagenti ed una minore portata degli off-gas prodotti durante la reazione, è possibile inoltre, recuperare l'alluminio proveniente dalla dissoluzione del gel-coat come solfato. Lo svantaggio maggiore è invece la perdita di una parte del rodio considerando la sua solubilità nell'acido minerale.

La separazione selettiva del platino (e dei PGM in generale)

La chimica di processo dei metalli del gruppo del platino nella tecnologia della raffinazione ed in particolare nell'estrazione con solvente è molto complessa ed è stata estensivamente recensita. In breve, i platinoidi formano complessi di coordinazione, i più importanti dei quali sono derivati del cloro dai quali generalmente si parte per l'estrazione, dal momento che il sistema cloruro è quello più efficace per la dissoluzione.

In particolare per il platino, le specie che si formano sono per Pt^{II} $(PtCl_4)^{2-}$ e $(PtCl_6)^{2-}$ per Pt^{IV} .

Un impianto di estrazione con solvente è essenzialmente costituito da due sezioni che operano in controcorrente, una di estrazione (loading) in cui il metallo da ottenere viene trasferito dalla fase acquosa iniziale ad una opportuna fase organica, ed una di riestrazione (stripping) in cui il metallo viene riportato nuovamente in fase acquosa. Tra queste due sezioni, se ritenuto opportuno, può essere inserita una fase di lavaggio per "rigenerare" la fase organica. Una prima review sulla separazione mediante estrazione con solvente, la tecnica maggiormente utilizzata, è stata pubblicata nel 1981¹¹, successivamente a seguito dell'accresciuto interesse per l'argomento sono stati pubblicati vari studi effettuati con nuovi estraenti.

Alcune particolari proprietà dei metalli del gruppo del platino hanno permesso di trovare estraenti più selettivi, fra queste:

a. la tendenza degli orbitali *d* vuoti dei platinoidi a formare complessi;

b. gli elementi del gruppo del platino esistono in numerosi stati di ossidazione, pertanto il semplice cambiamento nello stato di ossidazione può variare le proprietà estrattive dell'elemento;

c. la sfera di coordinazione interna dei platinoidi può coinvolgere una grande varietà di ligandi, variando questo fattore si può convertire l'elemento in un composto più facilmente estraibile. Inoltre la carica del complesso può essere cambiata utilizzando ligandi neutri. L'uso di complessanti polidentati che formino chelati, è una possibilità aggiuntiva;

d. la lenta cinetica di formazione di alcuni complessi e reazioni di scambio dei ligandi, può essere utilizzata per la separazione selettiva.

Nell'estrazione con solvente è di grande importanza la forma chimica in cui l'elemento che deve essere estratto esiste in fase acquosa e, come già visto, da un punto di vista pratico i complessi più importanti sono quelli ottenuti con il cloro.

Di seguito è riportata una lista delle principali classi di composti proposti come estraenti dei PGM:

1) estraenti contenenti azoto

Quelli maggiormente studiati sono le ammine ed i sali di ammonio quaternari, il loro meccanismo di estrazione prevede lo scambio ionico (ammine III) e la penetrazione dell'estraente nella sfera di coordinazione interna del complesso (ammine I e II). Le caratteristiche dell'estraente sono fortemente dipendenti dal tipo di diluente utilizzato (costante dielettrica, ecc.). La triisobutilammina, tri-n-octilammina, l'amberlite, l'Aliquat sono estraenti appartenenti a questa classe.

L'Alamina 336¹² è un'ammina terziaria in grado di estrarre sia platino che palladio riestratti, successivamente, mediante tiourea (palladio) e tiocianato (platino) mentre il rodio rimane concentrato nella fase acquosa.

Altri estraenti quali i derivati dell'antipirina, ammine aromatiche o eterocicliche possono essere utilizzati nell'estrazione dei PGM. La β -idrossiossima¹³ è usata in un processo della Matthey Rustenburg Refinery per il recupero del palladio. Presenta una buona capacità di carico (10-15 g L⁻¹) e l'estrazione risulta piuttosto lenta. Lo stripping viene effettuato con HCl 6-8 M;

2) estraenti contenenti fosforo

Il TBP, tri-n-butil-fosfato¹⁴, è stato studiato molto approfonditamente (anche a causa del suo impiego nell'industria nucleare) e viene utilizzato in un processo della INCO per il recupero del platino. Ha una buona capacità di carico (10 g L⁻¹), una buona cinetica e permette di effettuare lo stripping semplicemente con acqua. Il meccanismo di azione sembra comprendere l'idratazione e la solvatazione della parte cationica del complesso estraibile¹¹. La Cyanamid ha proposto l'alchilfosfinsulfide (TiBPS)¹⁵ per il recupero del palladio, data la sua velocità nell'estrazione (15 min) e la buona capacità di carico (20 g L⁻¹). Gli svantaggi al suo utilizzo sono la necessità di operare a 50 °C, la scarsa selettività, uno stripping relativamente lento (20 min) e la tendenza a decomporsi a causa dell'ossidazione.

Altri tipi di estraenti sono i derivati organofosforici come la tri-n-octilfosfina ed il triisooctil tiosfosfato, Estere mono-2-etilesil dell'acido 2-etilesilfosfonico (PC-88A)¹⁶, Trifenilfosfina¹⁷, CYANEX® 921¹⁸ (ossidi di organofosfine), Acido Bis(2-etilesil)fosforico (HDEHP)¹⁹⁻²⁰, Acido Bis(2,4,4-trimetilpentil)ditiofosfinico²¹;

3) estraenti contenenti ossigeno e zolfo

Con questi estraenti spesso sono stati utilizzati, per aumentarne l'efficienza estrattiva, alcuni additivi, quali SnCl₂, SnBr₂, SCN⁻, che hanno la funzione di ligandi nella sfera di coordinazione interna del complesso.

Fra i vari composti appartenenti a questa classe, ci sono alcoli a lunga catena, glicoli, metil-sobutilchetone (MIBK), dialchilsolfossidi e dial-

chilsolfuri, di-n-octilsulfidi²², mercaptani. L'uso di questa classe di estraenti solitamente viene accompagnata da una facile riestrazione. L'Alchilsulfide¹⁴ è stato utilizzato dalla INCO per il recupero del palladio, data la sua alta capacità di carico (30 g L⁻¹), la velocità con la quale viene effettuato lo stripping e la buona selettività. Il problema fondamentale è la lentezza nella fase di estrazione;

4) estraenti bⁱ e polidentati

A questa classe appartengono composti che hanno due o più gruppi funzionali contenenti ossigeno come i di-chetoni, contenenti azoto ed ossigeno come la rodamina oppure contenenti azoto e zolfo come le sulfanilamidossime:

LIX®26²³⁻²⁴: è stato registrato dalla Henkel Corporation; è un derivato alchilato dell'8-idrossichinolone con una cinetica di estrazione molto veloce (3-5 min), una buona capacità di carico (20-25 g L⁻¹ con il 20% di estraente) e la possibilità, di recuperare selettivamente platino e palladio effettuando lo stripping in due fasi successive con acqua (platino) e HCl 8 M (palladio);

KELEX® 100^{23,25}: è un marchio registrato della Sherex Chemical Company; è in grado di estrarre platino, palladio e rodio in ambiente cloridrico in modo variabile a seconda delle condizioni di acidità; in presenza di concentrazioni di cloruro stannoso 10 volte superiori a quelle dei metalli è possibile estrarre preferenzialmente il rodio. Gli svantaggi più importanti sono la coestrazione di grossi quantitativi di stagno (70%) e la difficoltà di riestrazione del rodio che raggiunge valori del 70% solo con agenti strippanti molto aggressivi (1.7 M H₂SO₄ + 12 M HNO₃).

In letteratura sono inoltre riportati altri composti utilizzati per il recupero dei PGM quali: noctilanilina^{26,27}, tetratioeteri ciclici²⁸, derivati della piridina²⁹, amidi dell'acido carbossilico³⁰, acido aminico e amidocarbossilico¹⁷.

La precipitazione dei platinoidi, sebbene utilizzata in passato, viene oggi considerata inefficiente vista la complessità del processo e il basso grado di purezza raggiunto: i precipitati ottenuti in ogni singolo stadio dovevano essere sottoposti a purificazioni multiple e lente con ridissoluzioni e riprecipitazioni. Comunque i platinoidi venivano precipitati come sali d'ammonio, solfiti e tellurici¹⁰.

Lo scambio ionico rappresenta un metodo separativo alternativo all'estrazione con solvente e pertanto sono stati eseguiti studi sperimentali³¹ per verificare l'applicabilità di Amberlite IRA-68, Amberlite IRA 400, Amberlite IRA 93 al recupero di platinoidi dalla liscivia proveniente dalla dissoluzione di un convertitore catalitico. Lewtowski³² ha proposto la resina Amborane 345 (Rohm and Haas Ltd) per la riduzione

di platino e palladio al fine di recuperarli da una liscivia proveniente dalla dissoluzione di un convertitore catalitico.

La resina anionica formata da un copolimero stirene – divinilbenzene con un gruppo funzionale $-N^+(CH_3)$ (AMBERJET 4200 Cl)³³ è utilizzata per separare dalla liscivia complessi di platino – cianuro con recuperi fino al 95 % nelle condizioni ottimali.

Il Chiosano³⁴, un polimero naturale derivato dalla chitina, può essere utilizzato per il recupero di platinoidi, soprattutto nella separazione tra platino e palladio.

Un'altra tecnica di recupero dei platinoidi è quella delle membrane liquide supportate in cui supporti microporosi vengono impregnati con estraenti quali ad esempio HDEHP³⁵ o Cyanex 471³⁶ in questo modo si possono separare fra loro anche i platinoidi.

Il processo sviluppato dall'ENEA per il recupero del platino

L'ENEA già da qualche anno ha intrapreso alcune attività di ricerca utilizzando le sue competenze, derivate dalla precedente attività nucleare, per sviluppare processi di trattamento di rifiuti applicando metodi di separazione selettiva per recuperare materiali pregiati. In particolare l'attività di ricerca relativa al recupero dei platinoidi, è stata eseguita utilizzando catalizzatori per autotrazione prelevati da autoveicoli dismessi (figura 6) e catalizzatori per il trattamento di effluenti industriali formati da un supporto di acciaio al Ni-Cr su cui è depositato uno strato di platino (figura 7).

La lisciviazione dei catalizzatori è stata realizzata in ambiente acido utilizzando HCl o "acqua regia" ($HNO_3/HCl=1/3$). Nel caso di catalizzatori industriali sono stati effettuati pre-trattamenti con ultrasuoni ed azoto liquido per rimuovere lo strato di platino ed evitare la dissoluzione dei metalli del supporto. L'estrante utilizzato nella fase di estrazione è stato il Cyanex 921, nome commerciale della TOPO (tri-octyl phosphine oxide, $C_{24}H_{51}OP$), diluito in kerosene.

La reazione comunemente utilizzata per descrivere l'interazione fra il metallo e l'estrante (HA) è la seguente:



La concentrazione del platino è stata determinata mediante la spettrofotometria UV-VIS³⁷ mentre cromo, ferro e nichel sono stati determinati mediante Assorbimento Atomico (AA).



Figure 6, 7

A destra, spettacolo del monolite in cordierite di un catalizzatore per autotrazione.

A sinistra, esempio di supporto di un catalizzatore per il trattamento effluenti gassosi industriali

Risultati e discussione

Lisciviazione dei catalizzatori per autotrazione

La lisciviazione del platino presente sulla superficie del monolite risulta influenzata da vari parametri, quali temperatura, granulometria, tempo di contatto, rapporto liquido/solido, quantità di agente ossidante (HNO_3) e di SnCl_2 (come fonte parziale di ioni cloro, necessari alla complessazione, al posto del più aggressivo HCl). Fra questi parametri la temperatura e la granulometria sembrano essere particolarmente sensibili, ad esempio i risultati delle prove condotte con campioni di monolite fran-

un sensibile aumento della quantità di Pt lisciviata (figura 9)

Le prove condotte per verificare l'influenza di tutti i parametri citati³⁸, hanno portato alla definizione delle condizioni operative in seguito adottate per la dissoluzione di un campione "medio" derivante dalla macinazione di nove catalizzatori esausti e pertanto ritenuto rappresentativo di un campione reale. I risultati di quest'ulteriore sperimentazione sono riportati in tabella 2.

I risultati dell'attacco con acqua regia mostrano un buon accordo tra le quantità misurate per le singole marmitte e il valore riscontrato nel campione misto (1,84 Pt/kg cat).

Altri metalli sono presenti nella soluzione aci-

Tabella 2 - Quantità di metallo lisciviato (g Met/kg Cat) da un campione proveniente da 9 catalizzatori per autotrazione frantumati ($T=100^\circ\text{C}$)			
Pt	1.84	Pb	0.92
Zn	0.26	Ni	0.06
Fe	0.94	Cr	0.03
Cu	0.06	Ti	0.02
Mn	0.03	Al	0.08

Figura 8
Effetto della granulometria del monolite macinato sulla lisciviazione del platino

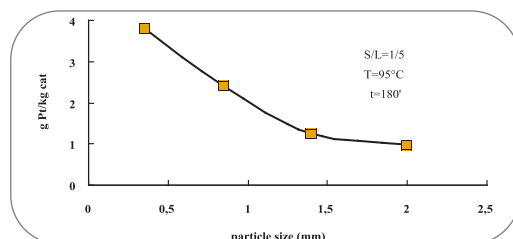


Figura 9
Effetto della temperatura sulla lisciviazione del platino

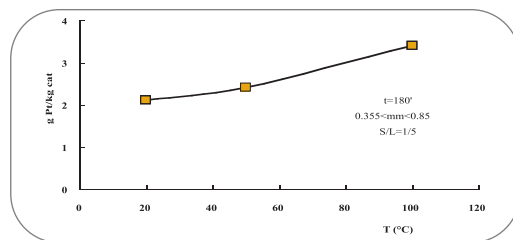


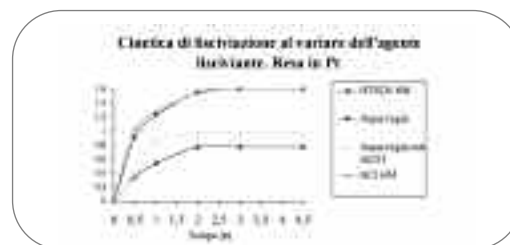
Figura 10
Cinetica di lisciviazione del platino al variare dell'agente liscivante

tumati fino ad ottenere diverse granulometrie, hanno evidenziato un aumento esponenziale del platino in soluzione al diminuire del diametro delle dimensioni dei granuli (figura 8). Analogamente l'aumento di temperatura comporta

da dopo la lisciviazione: Ti e Al derivano dal supporto di cordierite o TiO_2 , altri (S e Pb) dal carburante utilizzato, Zn, Mn e Ca sono presenti nei lubrificanti mentre Fe, Ni, Cu e Cr derivano dal motore e dal supporto in acciaio del catalizzatore.

Lisciviazione dei catalizzatori industriali

Nel grafico riportato in figura 10 sono riportati i dati relativi alle cinetiche di dissoluzione di un catalizzatore industriale utilizzando alcuni agenti liscivanti.



La migliore resa di lisciviazione del platino si realizza utilizzando acido cloridrico o acqua regia anche se quest'ultima scioglie completamente il supporto metallico, solubilizzando così tutti gli altri metalli fra i quali, soprattutto il ferro, interferisce fortemente con il processo di separazione selettiva. Pertanto tra i due processi è da preferirsi il primo che consente di portare in soluzione tutto il Pt superficiale, insieme a parte del supporto metallico. La soluzione di acido nitrico e cloruro di alluminio, consente di lisciviare il Pt producendo però quantità di gas decisamente minori rispetto a tutti gli altri agenti. L'acido solforico permette di dissolvere minori quantità di platino ma ha il vantaggio di lisciviare meno ferro che è l'elemento preponderante che si trova nel supporto del catalizzatore. Prove eseguite variando la concentrazione degli acidi hanno mostrato, in particolare per l'HCl, che con concentrazioni 1M di HCl si ha una riduzione di quasi dieci volte rispetto a HCl 6M. Allo scopo di ridurre la quantità di metalli provenienti dal supporto del catalizzatore industriale, la rimozione dello strato di Pt è stata effettuata mediante l'uso congiunto di N₂ liquido ed ultrasuoni sfruttando i diversi coefficienti di dilatazione termica. Il confronto fra i metodi utilizzati è riportato in tabella 3; come si può vedere il pretrattamento consente la riduzione della concentrazione dei metalli in soluzione a valori inferiori al minimo di rilevabilità strumentale.

L'unico inconveniente, a parità di tempo di contatto, è una perdita di platino stimabile a circa il 22 %, compensato comunque dal vantaggio di avere una scarsa presenza di ferro.

Separazione selettiva del Pt

Le prove di estrazione del Pt mediante l'uso del TOPO ha evidenziato una forte affinità dell'estraente oltre che con il platino anche con il ferro determinando pertanto problemi di separazione fra i due ioni, almeno quando si trattano i catalizzatori per autotrazione. L'uso di composti "mascheranti" quali Sn²⁺ che ha il compito di ridurre il ferro a Fe²⁺, forma meno estraibile, porta ad una riduzione del ferro estratto pari a circa il 20%.

Inoltre è conosciuto l'effetto positivo che lo Sn(II) ha sull'estrazione dei platinoidi con estraenti contenenti fosforo dovuto alla riduzione del platino a Pt(II) (Sn^{II} > Sn^{IV}), in quanto il Pt(IV) ha gli orbitali d⁶ piuttosto inerti³⁹ come evidenziato dai dati sperimentali riportati in figura 11

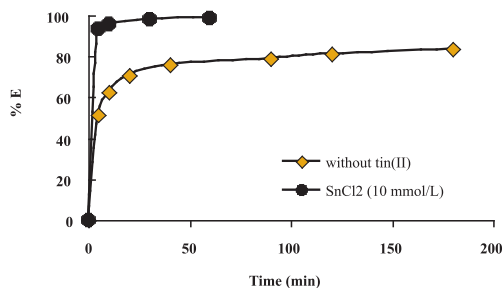
Il recupero del Pt proveniente da catalizzatori di tipo industriale essendo effettuato dopo un pretrattamento che esclude la possibilità di lisciviare grosse quantità di ferro, risulta enormemente facilitato, infatti la soluzione praticamente contiene solo il metallo prezioso.

Lo stripping del Pt può essere operato con acido citrico che tra i vari agenti studiati³⁸, è quello che ha dato i risultati migliori (98,1%).

Tabella 3 - Quantità di metallo lisciviata (g/kg cat) con le differenti modalità operative

Tempo/modalità	Pt	Cr	Fe	Ni
30' senza pretrattamento	1,024	60	390	0,5
60' senza pretrattamento	1,267	81,8	486	0,78
30' in N ₂ liq	0,587	nr	nr	nr
60' in N ₂ liq	0,646	nr	nr	nr
30' in N ₂ liq + ultrasuoni	0,800	nr	nr	nr
60' in N ₂ liq + ultrasuoni	0,964	nr	nr	nr

Figura 11
Cinetica di estrazione del platino ed effetto della presenza di SnCl_2 sul tempo di estrazione



Estrazione in continuo

Figura 12
Schema di processo del recupero di platino da catalizzatori esausti

L'estrazione in continuo di Pt è stata eseguita in un impianto pilota costituito da una batteria di mixer – settlers con otto stadi di miscelazione (mixer) e tre di decantazione (settler). Dopo la verifica con una soluzione simulata ad una portata delle fasi tali che quella dell'acquoso fosse il doppio di quella dell'organico (2,4 l/h contro 1,2 l/h), si è passati all'estrazione del Pt contenuto in una liscivia proveniente dal trattamento di un polverino ottenuto a seguito di pretrattamenti fisici.

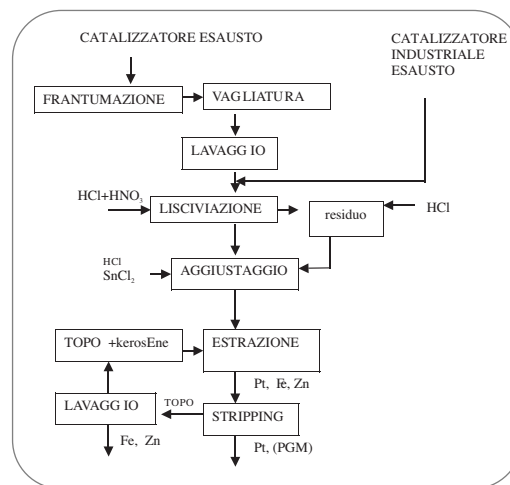
I risultati della sperimentazione in continuo ed in controcorrente, mostrano come la fase organica si arricchisca di platino al contrario della fase acquosa che s'impoverisce mentre l'esigua quantità di ferro presente nella liscivia non interferisce nella fase di estrazione.

Schema di processo

Le prove sperimentali in batch ed in continuo hanno permesso di definire uno schema di processo (figura 12) che prevede la possibilità di trattare simultaneamente catalizzatori industriali e per autotrazione. Bisogna inoltre considerare che ai fini del recupero non è affatto da trascurare la componente costituita dal metallo dell'involucro (acciaio) e del supporto del catalizzatore industriale solitamente costituito di Ni o acciaio al Ni-Cr.

Il supporto del catalizzatore per autotrazione inoltre, è costituito di allumina (cordierite) e pertanto dopo essere stato lisciviato e la-

vato il residuo può tranquillamente essere riciclato sia nell'ambito dello stesso settore produttivo sia nell'industria ceramica o come inerte nei manufatti per l'edilizia. L'elasticità del processo permette inoltre l'impiego di altri materiali contenenti platinoidi, quali ad esempio i catalizzatori esausti provenienti dall'industria chimica che commercializza prodotti di sintesi.



Conclusioni

L'evoluzione dei processi separativi permette di utilizzare fonti diverse da quelle derivanti dall'attività estrattiva del platino, un metallo che trova sempre più impieghi nell'industria grazie alle sue proprietà. I catalizzatori esausti rappresentano una consistente fonte di platinoidi e pertanto possono essere trattati per recuperare oltre che il prezioso metallo, anche materiali pregiati come acciaio e allumina.

Bibliografia

1. Z. XIAO, A.R LAPLANTE, *Characterizing and recovering the platinum group minerals - a review*, Minerals Engineering 17 (2004) 961-979.
2. F. SCHMIDT-BLEEK, *wieviel Umwelt braucht der Mensch*.
3. www.jmcatalysts.com

4. www.epa.gov
5. www.angoplats.com
6. I. CAVALLOTTI, L. PIETRELLI, D. FONTANA, R. NANNICINI, *Il recupero di metalli preziosi dalle marmitte catalitiche*. Atti III Congresso su Valorizzazione e Riciclaggio dei Rifiuti Industriali, VARIREI 2001, pagine 374-377.
7. M. J. D'ANIELLO, *Are catalyst noble metals recoverable?*, *Automot. Eng.* 90, (1982), pagine 58-60.
8. K. M. BEIRNE, *Maximizing the recovery of precious metals from catalysts*, *Chem. Eng.* 109 (2002), pagine 87-90.
9. T.N. ANGELIDIS, E. SKOURAKI, *Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst*, *Applied Catalysis A: General* 142, 1996-2001.
10. J.E. HOFFMAN, *Recovery of platinum group metals from automotive catalysts*, in: S.E. Torma, I.H. Gundler (Eds.), *Precious and Rare Metals Technologies, Process metallurgy series*, Vol. 5, Elsevier, 1989, pagine. 306-313.
11. L. M. GINDIN, *Solvent extraction of elements of platinum group. Ion exchange and solvent extraction*, Vol. 8, J.A. Marinsky and Y. Marcus Ed.s, M. Dekker, 1981 pagine 311-354.
12. A. WARSHAWSKY, *Integrated ion exchange and liquid-liquid extraction process for the separation of platinum group metals (PGM)*, *Hydrometallurgy*, 1989.
13. L.R.P. REAVILL, P. CHARLEWORTH, *Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC' 80*, vol. 3, 1980.
14. J.E. BARNES, J.D. EDWARDS, *Chem. Ind.*, VOL 5, 1982.
15. CYANEX 471X-Solvent Extraction Reagent, Cyanamid, Industrial Products Division.
16. S.V. BANDEKAR, P.M. DHADKE, *Solvent extraction separation of platinum (IV) and palladium (II) by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A)*, *Separation and purification Technology*, 13, 1998.
17. M. MOJSKI, *Extraction of platinum metals from hydrochloric acid medium with triphenylphosphine solution in 1,2-dichloroethane*, *Talanta*, 1980.
18. A. MHASKE ASHOK, P.M. DHADKE, *Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene – a possible application to recovery from spent catalysts*, *Hydrometallurgy*, 61, 2001.
19. A.A. BHANDARE, A.P. ARGEKAR, *Separation and recovery of platinum and rhodium by supported liquid membranes using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) as a mobile carrier*, *Journal of Membrane Science*, 201, 2002.
20. P.M. DHADKE, A.V. SHERIKER, P.N. PHALKE, *Solvent extraction separation of rhodium (III) with bis (2 ethylexyl) phosphoric acid (HDEHP)*, *Rhodium Express*, 15, 1996.
21. K. TAKAHIKO, G. MASAHIRO, N. FUMIYAKI, *Solvent extraction of palladium with Bis (2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid and Bis (2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid*, *Solvent Extrac. Ion. Exch.*, 12, 1994.
22. M. MOJSKI, *Extraction of gold, palladium and platinum from chloride, bromide and iodide solution with di-n-octyl sulphide (DOS) in cyclohexane*, *Anal. Chem. Warsaw*, 25, 1993.
23. G.P. DEMOPOULOS, *Solvent extraction in precious metals refining*, *J. Metals* 38, 1986.
24. G. POUSKOLELI, S. KELEBEK, G.P. DEMOPOULOS, *Recovery and separation of platinum and palladium by coextraction and differential stripping*, *Hydrometallurgy*, 1987.
25. M. SHAFIQUL ALAM, I. KATSUTOSHI, *Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin*, *Hydrometallurgy*, 46, 1997.
26. C. POHLANDT, *The Extraction of noble metals with n-octylanilina*, *Talanta*, 26, 1979.
27. T.N. LOKHANDE, M.A. ANUSE, M.B. CHAVAN, *Extraction and separation studies of platinum (IV) with N-n-octylaniline*, *Talanta*, 47, 1998.
28. K. SAITO, I. TANINAKA, Y. YAMAMOTO, S. MURAKAMI, A. MUROMATSU, *Liquid-liquid extraction of platinum(II) with cyclic tetrathioethers*, *Talanta*, 51, 2000.
29. K. INOE, K. YOSHIZUKA, M.J. HUDSON, *Separation of rhodium (III) from base metals by solvent extraction with pyridine derivatives*, *Solvent Extr. Process Ind.*, Vol.3, 1993.

30. J.S. PRESTON, A.C. DU PREZZ, *Solvent extraction of the platinum group metals from hydrochloric acid solution by carboxylic acid amides*, Solvent Extr. Process Ind., Vol.3, 1993.
31. R.GAITA, S.J. AL-BAZI, *An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum, rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters*, Talanta, 42, 1995.
32. F.K. LETOWSKI, P.A. DISTIN, *Platinum and palladium recovery from scrapped catalytic converters by a chloride leach route- laboratory results and pilot plant design*, Separation Process in Hydrometallurgy, 1987.
33. K.SHAMS, M.R.BEIGGY, A.GHOLAMPUR SHIRAZI: *Platinum recovery from a spent industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange*: Applied catalyst, 258, 2004.
34. P. CHASSARY, T. VINCENT, E. GIUBAL. *Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosano derivatives*. Hydrometallurgy, 76, 2005.
35. CLAUDIA FONTAS, VICTORIA SALVADÒ, MANUELA HIDALGO: *Selective enrichment of Pd from spent automotive catalysts by using a liquid membrane*, Journal of membrane science, 223, 2003.
36. A.A. BHANDARE, A.P. ARGEKAR: *Separation and recovery of Pt and Rh by supported liquid membranes using novel bis(2-ethylxil) phosphoric acid (HDEHP)*, 201, 2001.
37. A.I. VOGEL, *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ed., 1975.
38. L. PIETRELLI, D. FONTANA, N. DI PASQUALE, *Platinum recovery from automotive spent catalysts*. Sottoposto per la pubblicazione a J. Hazardous Material.
39. T.S. KATYKHIN, M.K. NIKITIN, V.P. SERGEV, S.K. KALININ, *Primenenie ekstrktisii I lomnogo obmena v anlyze blagorodnykh metallov*, Izd. Tsvetmetinformatsiya, Moskva 1967, pagina 39.