

Postupak destruktivne kemijske uporabe plemenitih metala u proizvodnji dušične kiseline

KUI – 13/2012
Prispjelo 9. studenog, 2011.
Prihvaćeno 16. prosinca, 2011.

N. Zečević* i M. Ljubičić

Petrokemija d. d., Profitni centar Proizvodnja gnojiva,
44 320 Kutina, Hrvatska

Svi selektivni heterogeni katalizatori platinske grupe plemenitih metala koji se upotrebljavaju za oksidaciju plinovitog amonijaka do dušikovih oksida u proizvodnji dušične kiseline troše se tijekom svojeg radnog vijeka. Što je veći tlak oksidacije plinovitog amonijaka, to je veći maseni gubitak plemenitih metala platinske grupe s površine primijenjenog selektivnog heterogenog katalizatora. Ukupni gubici tijekom jedne šarže upotrebe selektivnog heterogenog katalizatora mogu iznositi od 20 do 40 % od ukupno ugrađene mase plemenitih metala. Jedan dio izgubljene mase plemenitih metala može se oporabiti ugradnjom odgovarajućih sustava "hvatača" u obliku mreža smještenih ispod katalizatora ili postavljenjem različitih filtara u procesni tok, gdje dolazi do izdvajanja čvrstih čestica plemenitih metala iz plinovite ili tekuće faze. Iako je učinkovitost njihove uporabe relativno velika, oveća količina plemenitih metala zadržava se i na površini operativne opreme zadužene za proizvodnju i predgrijavanje pare u proizvodnji dušične kiseline. Iz navedene operativne opreme zadržana masa plemenitih metala može se ponovno oporabiti postupcima nedestruktivne i destruktivne kemijske ekstrakcije čvrsto-tekuće. U radu je prikazan postupak destruktivne kemijske uporabe predgrijača i kotla za proizvodnju pare primjenom vodene otopine sumporne kiseline masenog udjela od 20 % te naknadni postupak prerade dobivenog taloga do konačne uporabe plemenitih metala. Metodom destruktivne kemijske uporabe ukupno je ekstrahirano 212,64 kg taloga u kojem je nakon postupka prerade određen kvalitativno-kvantitativan sastav s obzirom na Pt, Pd i Rh čiji su maseni udjeli iznosili $w(\text{Pt}) = 18,119 \%$, $w(\text{Pd}) = 1,749 \%$ i $w(\text{Rh}) = 0,419 \%$. Opisanim postupkom uspješno je oporabljeno u procesu proizvodnje dušične kiseline 38 528,2 g Pt, 3719,5 g Pd i 891,1 g Rh minimalne čistoće 99,90 %.

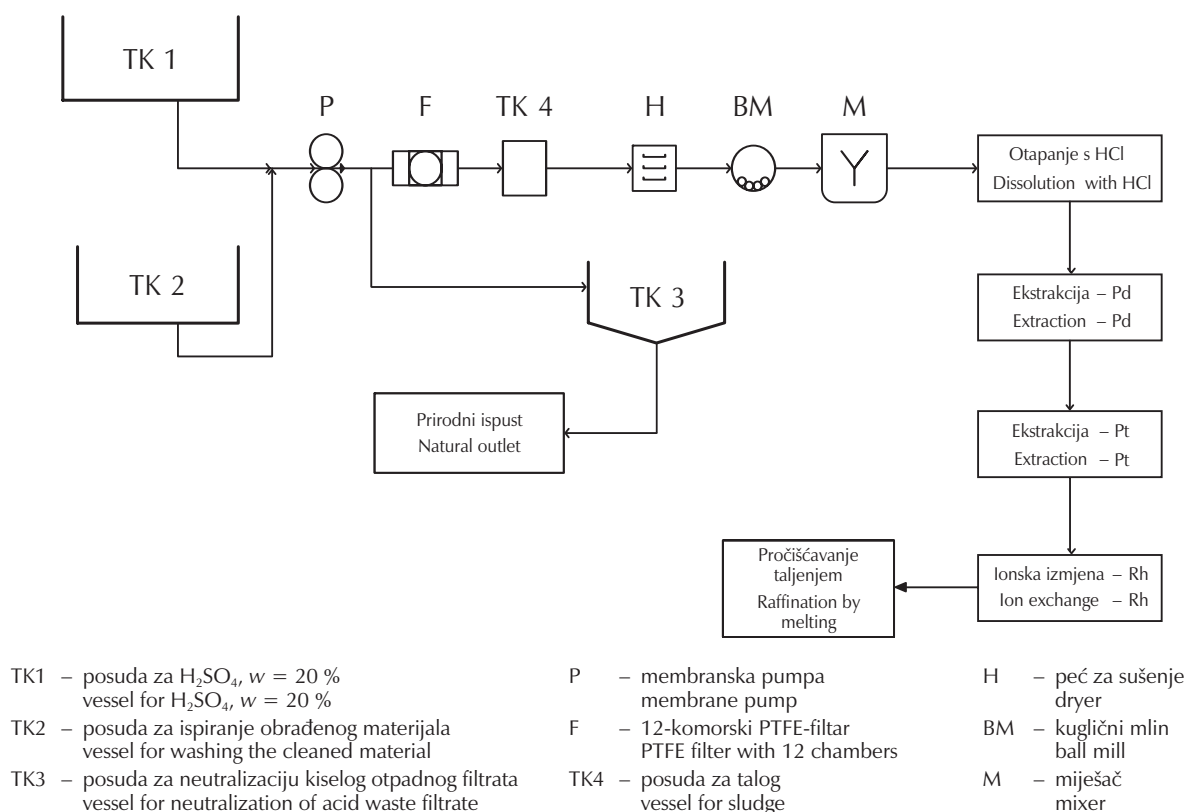
Ključne riječi: *Dušična kiselina, destruktivna kemijska uporaba, plemeniti metali*

Uvod

Za učinkovit proces proizvodnje dušične kiseline oksidacijom plinovitog amonijaka prijeko je potreban selektivni heterogeni katalizator izveden od slitina plemenitih metala platinske grupe. Proces dobivanja dušične kiseline sastoji se od tri koraka, koji uključuju oksidaciju plinovitog amonijaka sa zrakom na katalitičkim mrežama izrađenim od slitine Pt/Pd/Rh, oksidacije dušikova(II) oksida do dušikova(IV) oksida te njegove apsorpcije u demineraliziranoj vodi. Oksidacija plinovitog amonijaka na selektivnom heterogenom katalizatoru provodi se u temperaturnom području od 750 do 950 °C i tlaku od 1 do 10 bar, ovisno o izvedbi strojenja. Pod navedenim procesnim uvjetima katalitičke mreže progresivno gube svoja svojstva,^{1,2,3} što se očituje smanjenjem katalitičke aktivnosti i selektivnosti⁴⁻⁷ te znatnim gubitkom mase plemenitih metala s njihovih površina.^{8,9,10} Gubici plemenitih metala s površine standardnih katalitičkih mreža izrađenih od slitina Pt-Rh s masenim udjelima $w(\text{Pt}) = 92 \%$ i $w(\text{Rh}) = 8 \%$ tijekom jedne šarže upotrebe od 300 radnih dana iznose od 0,05 do 0,45 grama metala po toni proizvedene dušične kiseline ovisno o

izvedbi gorionika i primijenjenim procesnim uvjetima.¹¹ Kako bi se smanjio gubitak dragocjenih metala u procesu proizvodnje dušične kiseline, izvedeni su različiti sustavi uporabe. Najprimjenjiviji postupci uporabe uključuju ugradnju sustava "hvatača" izrađenih od slitine Pd i Ni u obliku mreža ispod katalitičkih mreža^{12,13,14} te ugradnju filtra u procesni tok radi uporabe čvrstih čestica plemenitih metala iz plinovite i tekuće faze.¹⁵ Navedenim sustavima uporabe moguće je smanjiti gubitak plemenitih metala i do 50 %. Međutim preostali dio izgubljene mase plemenitih metala zadržava se na operacijskoj opremi zaduženoj za proizvodnju pare i iskorištenje otpadne topline. Najveći dio od preostale izgubljene mase plemenitih metala s površine katalitičkih mreža zadržava se na površini predgrijača i kotla za proizvodnju pare koja se upotrebljava za pokretanje parne turbine.^{15,16} Iz navedene operacijske opreme plemeniti metali mogu se učinkovito oporabiti postupcima nedestruktivne i destruktivne kemijske ekstrakcije čvrsto-tekuće primjenom mineralnih kiselina i različitih aditiva.¹⁵ Nedestruktivna kemijska ekstrakcija primjenjuje se periodično na operacijskoj opremi koja će i dalje ostati u funkciji, dok se destruktivna kemijska ekstrakcija provodi na operacijskoj opremi koja se može trajno otpisati. Postupkom destruktivne kemijske ekstrakcije primjenom mineralnih kiselina moguće je učinkovito oporabiti do 99,90 % plemenitih me-

* Autor za dopisivanje: Nenad Zečević, dipl. inž.,
e-pošta: nenad.zecevic@petrokemija.hr



Slika 1 – Postupak destruktivne kemijske uporabe plemenitih metala iz predgrijača i kotla za predgrijavanje i proizvodnju pare u proizvodnji dušične kiseline

Fig. 1 – Procedure of destructive chemical recovery of precious metals from preheater and boiler for preheating and production of steam in nitric acid production

tala zadržanih na površini operacijske opreme. Nakon postupka destruktivnog kemijskog čišćenja slijedi postupak obrade dobivenog taloga iz kojeg se kao konačni proizvodi ekstrahiraju plemeniti metali. Na taj način dobiveni plemeniti metali ponovno se upotrebljavaju za izradu selektivnih heterogenih katalizatora i sustava "hvatača" u obliku katalitičkih mreža za oksidaciju plinovitog amonijaka u procesu proizvodnje dušične kiseline.

Ekperimentalni dio

Postupak destruktivnog kemijskog čišćenja predgrijača i kotla za predgrijavanje i proizvodnju pare na postrojenju za proizvodnju dušične kiseline proveden je šaržnim postupkom vodenom otopinom sumporne kiseline s minimalnim masenim udjelom od $w = 20\%$ na temperaturi od 30 do 40 °C. Sastavni dijelovi predgrijača i kotla rezani su na odgovarajuće dimenzije za učinkovit postupak otapanja u sumpornoj kiselini. Po pojedinoj šarži u pripremljenu kiselu kupku uloženo je oko 2000 kg pripremljenog materijala i ostavljeno na temperaturi od 30 do 40 °C uz vrijeme kontakta od 4 do 6 sati uz propuhivanje zrakom i parom radi učinkovitije ekstrakcije. Nakon toga obrađeni materijal ispiran je vodom pod visokim tlakom. Obujam posude za kiselu kupku iznosio je 10 m³, dok je obujam posude za ispiranje vodom iznosio 20 m³. Talog iz kisele kupke i vode nastale ispiranjem obrađenog materijala odstranjen je filtriranjem s pomoću posebno izvedenog filtarskog sustava. Filtarski su-

stav sastojao se od membranske crpke obujamskog protoka $Q = 1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ te 12 komora za filtriranje s filtrima izrađenim od politetrafluoretilena (PTFE). Filtrirana voda neutralizirana je natrijevom lužinom, $w = 40\%$, do neutralne vrijednosti pH te je putem sustava za obradu otpadnih voda Petrokemije d. d. ispuštana u prirodne vodotoke. Talog koji je sadržavao plemenite metale zajedno s filtarskim materijalom pohranjen je u odgovarajuće polietilenske posude pojedinačnog obujma od 30 dm³. Tako dobiveni talog osušen je do konstantne mase na temperaturi od 360 °C u rotacijskom sušioniku grijanom prirodnim plinom. Nakon sušenja proveden je postupak mljevenja u kugličnom mlinu do promjera čvrstih čestica od 0,05 mm. Dobiveni prah homogeniziran je u odgovarajućim mješačima s rotirajućim pužnim transporterima. Iz homogeniziranog materijala uzeti su uzorci te je provedena kvalitativno-kvantitativna kemijska analiza na sadržaj Pt, Pd i Rh. Nakon utvrđenog kvalitativno-kvantitativnog sadržaja provedeno je odjeljivanje Pt, Pd i Rh te njihovo pročišćavanje do minimalne čistoće od 99,90 %. Međusobno odjeljivanje pojedinih plemenitih metala provedeno je sljedećim postupcima:

1. otapanjem homogeniziranog materijala u koncentriranoj HCl,
2. filtriranjem netopljivog ostatka,
3. ekstrakcijom Pd u sustavu tekuće-tekuće s pomoću dimetilglioksima, ekstrakcijom Pt odgovarajućim aminom u sustavu tekuće-tekuće i ionskom izmjenom radi odvajanja Rh,

4. pročišćavanjem pojedinog plemenitog metala taljenjem do minimalne čistoće od 99,90 %.

Cjelokupni postupak uporabe plemenitih metala iz predgrijača i kotla za predgrijavanje i proizvodnju pare prikazan je na slici 1, gdje je vidljiv postupak destruktivne kemijske uporabe s popratnim postupkom obrade dobivenog taloga do krajnjeg proizvoda u obliku plemenitih metala minimalne čistoće 99,90 %. Detaljni prikaz kemijske obrade taloga dobivenog destruktivnom kemijskom uporabom nije moguće prikazati radi zaštite postupaka intelektualnim vlasništvom tvrtke koja je provodila kemijsku obradu.

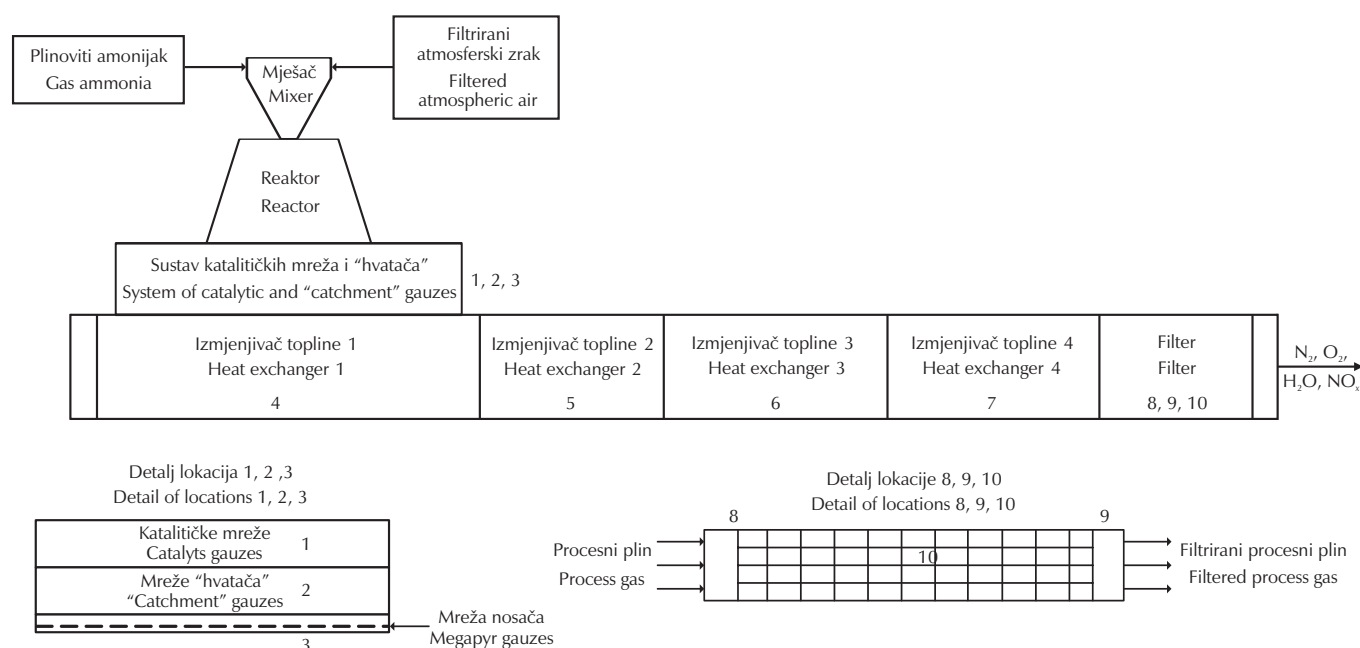
Rezultati i rasprava

Proces proizvodnje dušične kiseline Ostwaldovim postupkom započinje na katalitičkim mrežama izrađenim od slitina plemenitih metala Pt, Pd i Rh oksidacijom plinovitog amonijaka prema sljedećoj kemijskoj jednadžbi:



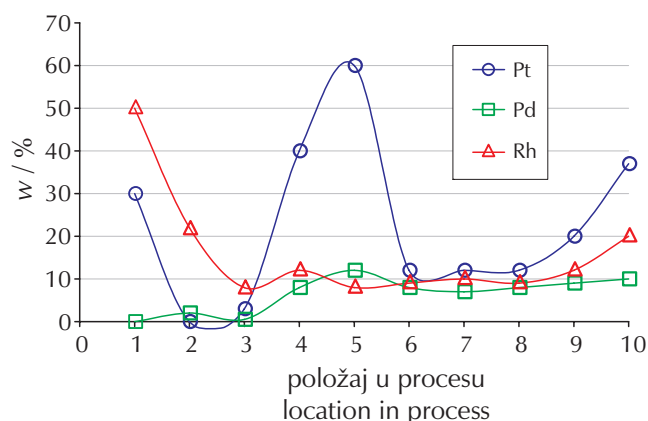
Navedena reakcija iznimno je egzotermna te se oslobođena energija upotrebljava u nizu izmjenjivača topline postavljenih u procesni tok za snižavanje temperaturnog profila te učinkovito iskorištenje topline za proizvodnju visokotlačne pare. Isto tako na radnim temperaturama od 750 do 950 °C i tlakovima od 1 do 10 bar ovisno o vrsti proizvodnog procesa na površini selektivnog heterogenog katalizatora dolazi do stvaranja hlapljivih oksida u obliku PtO₂, PdO. Za razliku od navedenih, Rh tvori nehlapljivi RhO₂ u obliku malih čvrstih čestica. Navedeni oksidi odvajaju se s površine katalizatora te uzrokuju gubitak mase početno postavljenog katalizatora. Snižavanjem temperature procesnog toka dolazi do desublimacije hlapljivih oksida Pt i Pd koji se u prvom naletu zadržavaju na sustavu "hvatača"

tača" izrađenih od legure Pd (w = 95 %) i Ni (w = 5 %). Dio plemenitih metala koji se ne zadrži na sustavu "hvatača" desublimira se u daljnjem procesnom toku na nizu postavljenih izmjenjivača topline. Desublimacija hlapljivih oksida započinje na temperaturama ispod 600 °C, pri čemu dolazi i do djelomične redukcije PtO₂ i PdO do Pt i Pd neizreagiranim NH₃.^{17,18} Položaji zadržavanja plemenitih metala izgubljenih tijekom proizvodnje dušične kiseline shematski su prikazani na slici 2.^{15,16} Iz slike 3 je vidljivo da se najveće količine plemenitih metala zadržavaju na položajima od 1 do 3 te na položajima 4 i 5. Na položajima od 1 do 3 obično su ugrađeni sustavi "hvatača", koji su iznimno učinkovito i uobičajeno sredstvo za uporabu plemenitih metala u proizvodnji dušične kiseline. Katalitički sustavi na položajima od 1 do 3 sastoje se od skupa katalitičkih mreža i mreža "hvatača" međusobno odvojenih mrežama nosača. Nakon isteka aktivnog vijeka katalitičkog sustava, postupak rafinacije provodi se odvojeno za katalitičke mreže, odnosno "hvatače. Na taj način može se točno odrediti sadržaj pojedinog plemenitog metala na svakoj poziciji. Osnova navedenog sustava uporabe je da se hlapljivi oksidi PtO₂ i PdO desublimiraju i raspoređuju na površini "hvatača" izrađenog od Pd, stvarajući homogenu slitinu Pt i Pd koja se naknadno vrlo lako može uporabiti kemijskim otapanjem i taljenjem. U proizvodnji dušične kiseline od 1974. do 2011. na proizvodnoj liniji 1 povremeno su bili primjenjivani sustavi "hvatača" na poziciji 2. Rezultati povremenog rada sustava "hvatača" ugrađenih na poziciji 2 nisu dali očekivane jamčene uvjete, odnosno uvijek je gubitak dragocjenih metala bio na razini projektnog gubitka od 92 mg po toni proizvedene 100 %-tne dušične kiseline. Zbog toga je pretpostavka bila da se na površini materijala predgrijača i kotla za predgrijavanje i proizvodnju pare nalazi znatna količina plemenitih metala. Navedeni izmjenjivači topline nalazili su se na položajima 4 i 5, slika 2. Budući



Slika 2 – Položaji zadržavanja plemenitih metala izgubljenih s površine selektivnog heterogenog katalizatora u proizvodnji dušične kiseline^{15,16}

Fig. 2 – Deposit locations of precious metals lost from the surface of the selective heterogeneous catalyst during the nitric acid production^{15,16}



Slika 3 – Ovisnost masenih udjela Pt, Pd i Rh o položaju unutar procesa proizvodnje dušične kiseline^{15,16}

Fig. 3 – Mass fraction variations of Pt, Pd and Rh during the nitric acid production^{15,16}

Tablica 1 – Tehničko-tehnološke karakteristike predgrijača i kotla za predgrijavanje i proizvodnju pare u proizvodnji dušične kiseline Petrokemija d. d.

Table 1 – Technical-technological characteristics of preheater and boiler for preheating and production of steam in nitric acid production at Petrokemija d. d.

Tehničko-tehnološke karakteristike Technical-technological characteristics	Predgrijač E 14105A Preheater E 14105A	Kotao E 14106 Boiler E 14106
medij u cijevi tube side medium	para steam	kotlovska voda boiler feed water
$p(\text{cijev}) / \text{bar}_{\text{abs}}$ $p(\text{tube side}) / \text{bar}_{\text{abs}}$	55	55
$\theta(\text{cijev}) / ^\circ\text{C}$ $\theta(\text{tube}) / ^\circ\text{C}$	430	269
medij s vanjske strane shell side medium	plin NO_x NO_x gas	plin NO_x NO_x gas
$p(\text{cijev}) / \text{bar}$ $p(\text{tube side}) / \text{bar}$	3,35	3,35
$\theta(\text{cijev}) / ^\circ\text{C}$ $\theta(\text{tube}) / ^\circ\text{C}$	740	680
$Q(\text{NO}_x) / \text{m}^3 \text{h}^{-1}$	62 000	62 000
$N(\text{cijevi})$ $N(\text{tubes})$	120	460
$l(\text{cijev}) / \text{mm}$ $l(\text{tube}) / \text{mm}$	3500	19000
$d(\text{cijev}) / \text{mm}$ $d(\text{tube}) / \text{mm}$	25	25
$\delta(\text{stijenka}) / \text{mm}$ $\delta(\text{wall}) / \text{mm}$	2	2
materijal cijevi tube material	ASTM 316L	ASTM A83
$\phi / \text{MJ h}^{-1}$	8 600	37 800
A / m^2	42	690
m / kg	16 000	70 000

da se navedeni dijelovi opreme zbog svoje mehaničke do-trajalosti nisu više mogli sigurno upotrebljavati u proizvodnji dušične kiseline, odlučeno je da se isti zamijene novima, što je omogućilo provedbu destruktivne kemijske oporabe plemenitih metala na predgrijaču i kotlu.

Maseni udjeli pojedinih plemenitih metala u proizvodnji dušične kiseline, ovisno o položaju zadržavanja unutar procesa prikazani su na slici 3.^{15,16}

Uzimajući u obzir podatak da je u razdoblju od 1974. do 2010. ukupno proizvedeno 3 800 000 t 100 %-tne HNO_3 te da je projektni gubitak plemenitih metala s površine katalitičkih mreža 92 mg po toni proizvedene kiseline, da je u istom razdoblju od deset godina primjenjivan sustav "hva-tača" te literaturne pokazatelje o zadržavanju plemenitih metala na položajima 4 i 5, pretpostavka je bila da se na površini materijala predgrijača i kotla nalazi između 30 i 50 kg plemenitih metala. Tehničko-tehnološke karakteristike predgrijača i kotla za predgrijavanje i proizvodnju pare prikazane su u tablici 1.

Cijevi predgrijača i kotla rezane su na duljinu od oko 1000 mm i uranjane u kiselu kupku minimalnog masenog udjela H_2SO_4 $w = 20$ %. Nakon destruktivnog čišćenja cijevi su ispirane vodom, nakon čega je kiselina i voda od ispiranja filtrirana s pomoću filtra od PTFE-a. Nakon potpuno provedene destruktivne oporabe i filtriranja masa vlažnog dobivenog taloga iznosila je 312,0 kg. Sušenjem, mljevenjem i homogenizacijom dobiveno je 212,64 kg suhog taloga s maksimalnim udjelom vlage $w = 0,1$ %. U dobivenom homogeniziranom talogu određen je kvalitativno-kvantitativan sastav plemenitih metala prikazan u tablici 2.

Tablica 2 – Sastav homogeniziranog suhog talog dobivenog destruktivnom kemijskom oporabom predgrijača i kotla u proizvodnji dušične kiseline

Table 2 – Composition of homogeneous dry residue obtained by destructive chemical recovery of preheater and boiler in the nitric acid production process

Svojstvo Characteristic	Vrijednost Value
$m(\text{vlažni talog}) / \text{kg}$ $m(\text{wet sludge}) / \text{kg}$	312,0
$w(\text{vlaga, vlažni talog}) / \%$ $w(\text{moisture, wet sludge}) / \%$	31,84
$m(\text{suhi talog}) / \text{kg}$ $m(\text{dry sludge}) / \text{kg}$	212,64
$w(\text{vlaga, suhi talog}) / \%$ $w(\text{moisture, dry sludge}) / \%$	max. 0,1
$m(\text{Pt}) / \text{g}$	38 528,2
$w(\text{Pt}) / \%$	18,119
$m(\text{Pd}) / \text{g}$	3719,50
$w(\text{Pd}) / \%$	1,749
$m(\text{Rh}) / \text{g}$	891,10
$w(\text{Rh}) / \%$	0,419
$m(\text{Pt} + \text{Pd} + \text{Rh}) / \text{g}$	43 138,8
$w(\text{Pt} + \text{Pd} + \text{Rh}) / \%$	20,287

Na osnovi vrijednosti pojedinih karakteristika suhog taloga, provedeno je odvajanje pojedinih plemenitih metala. Nakon toga provedeno je njihovo pročišćavanje taljenjem, čime su dobiveni pojedini plemeniti metali minimalne čistoće 99,90 %, a njihove mase prikazane su u tablici 3. Učinkovitost destruktivne kemijske uporabe plemenitih metala iz predgrijača i kotla provjerena je uzimanjem prosječnog uzorka cijevi obrađenih u kupki s H_2SO_4 te je utvrđeno da je ekstrahirano više od 98,0 % Pt i Pd te više od 80 % Rh, što je u skladu s literaturnim podacima^{15,16} za ovu vrstu uporabe. Ukoliko se uzmu u obzir ukupni podatci iz tablice 3 za sve uporabljene plemenite metale, vidljivo je da je ukupno uporabljeno 43 138,80 g plemenitih metala, što se izvrsno slaže s pretpostavljenom zadržanom masom plemenitih metala s obzirom na razdoblje uporabe predgrijača i kotla u proizvodnji dušične kiseline, projektirani gubitak plemenitih metala s površine katalitičkih mreža i ukupnu masu proizvedene dušične kiseline.

Zaključak

Iako se najveća masa plemenitih metala izgubljena s površine selektivnog heterogenog katalizatora u proizvodnji dušične kiseline zadržava na sustavu "hvatača", znatan dio ipak kroz njega prolazi te se zadržava i na ostaloj procesnoj opremi. Najveći dio zadržava se na prva dva izmjenjivača topline zadužena za predgrijavanje i proizvodnju pare, budući da na njima prevladavaju idealni temperaturni uvjeti za desublimaciju hlapljivih oksida plemenitih metala. Kada se navedena oprema radi mehaničke dotrajalosti može potpuno otpisati, prijeko je potrebno provesti postupak destruktivne kemijske uporabe plemenitih metala. Kao učinkovito sredstvo za kemijsku uporabu može se upotrijebiti H_2SO_4 ($w = 20$ %), pri čemu se istom postiže ukupna učinkovitost uporabe od minimalno 98,0 % za Pt i Pd te minimalno 80 % za Rh. Nakon provedenog postupka destruktivne kemijske uporabe, obrade i pročišćavanja dobivenog taloga iz predgrijača i kotla za predgrijavanje i proizvodnju pare u procesu proizvodnje dušične kiseline ukupno je dobiveno 43 138,8 g Pt, Pd i Rh minimalne čistoće 99,90 %, koji su ponovno vraćeni u proces proizvodnje u obliku katalitičkih mreža za oksidaciju plinovitog amonijaka.

Popis simbola

List of symbols

A	– površina, m ² – surface area, m ²
d	– promjer, mm – diameter, mm
l	– duljina, mm – length, mm
m	– masa, kg, g – mass, kg, g
N	– broj komada – number of pieces
p	– tlak, bar – pressure, bar
PTFE	– politetrafluoroetilen – polytetrafluoroethylene

Q	– obujamski protok, m ³ h ⁻¹ – volume flow rate, m ³ h ⁻¹
w	– maseni udjel, % – mass fraction, %
γ	– masena koncentracija, g dm ⁻³ – mass concentration, g dm ⁻³
δ	– debljina stijenke, mm – wall thickness, mm
θ	– temperatura, °C – temperature, °C
φ	– izmijenjena topline, MJ h ⁻¹ – heat exchanged, MJ h ⁻¹

Popis literature

References

1. M. Flytzani-Stephanopoulos, S. Wong, L. D. Schmidt, Surface morphology of platinum catalysts, *J. Catal.* **49** (1) (1977) 51–82.
2. J. Pielaszek, The catalytic etching of platinum and rhodium-platinum gauzes, *Platinum Metals Rev.* **28** (3) (1984) 109–114.
3. A. R. McCabe, G. D. W. Smith, A. S. Pratt, The mechanism of reconstruction of rhodium-platinum catalyst gauzes, *Platinum Metals Rev.* **30** (2) (1986) 54–62.
4. J. E. Philpott, Surface phenomena of rhodium-platinum gauzes, *Platinum Metals Rev.* **15** (2) (1971) 52–57.
5. J. P. Contour, G. Mouvier, H. Hoogewys, C. Leclere, X-ray photoelectron spectroscopy and electron microscopy of Pt-Rh gauzes used for catalytic oxidation of ammonia, *J. Catal.* **48** (1) (1977) 217–228.
6. M. Pszonicka, T. Dymkowski, Experimental description of the rate of platinum and rhodium losses in the process of ammonia oxidation, *Polish. J. Chem.* **52** (1) (1978) 121–128.
7. M. Pszonicka, Oxygen interaction with Pt-Pd-Rh catalytic alloys, *Polish. J. Chem.* **55** (2) (1981) 429–441.
8. E. J. Nowak, Catalytic Etching Process, *Chem. Eng. Sci.* **24** (1969) 423–428.
9. M. Rubel, M. Pszonicka, W. Palczewska, The effects of oxygen interaction with Pt-Rh catalytic alloys, *J. Mater. Sci.* **20** (10) (1985) 3639–3648.
10. J. Zabrzewski, R. Zmyslony, Experimental description of the rate of platinum and rhodium losses in the process of ammonia oxidation, *Appl. Catal.* **35** (1) (1987) 13–22.
11. A. E. Heywood, Platinum recovery in ammonia oxidation plants, *Platinum Metals Rev.* **17** (4) (1973) 118–129.
12. H. Holzmann, A new process using gold-palladium catchment gauzes, *Platinum Metals Rev.* **13** (1) (1969) 2–8.
13. A. E. Heywood, Experience of the gold-palladium catchment gauzes, *Platinum Metals Rev.* **17** (4) (1973) 118–129.
14. A. E. Heywood, The current state of the catchment gauze process, *Platinum Metals Rev.* **26** (1) (1982) 28–32.
15. J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, F. Tomas, Redistribution of platinum metals within an ammonia oxidation plant, *Platinum Metals Rev.* **34** (2) (1990) 62–70.
16. A. E. Heywood, Partners in profitability, *Nitrogen+Syngas* **290** (2007) 1–7.
17. J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, T. Tomas, Characterization of catalyst and catchment gauzes used in medium- and low-pressure ammonia oxidation plants, *J. Mater. Sci.* **27** (3) (1992) 685–691.
18. J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, T. Tomas, Morphological and chemical changes in palladium alloy gauzes used for platinum recovery in high-pressure ammonia oxidation plants, *Surf. Interface Anal.* **14** (9) (1989) 529–536.

SUMMARY

Procedure of Destructive Chemical Recovery of Precious Metals in Nitric Acid Production

N. Zečević and M. Ljubičić*

The heart of the nitric acid production process is the chemical reactor containing a platinum-based catalyst pack and an associated catchment system, which allows the ammonia oxidation reaction to take place efficiently. Under the severe operating conditions imposed by the high-pressure ammonia oxidation process, the catalyst gauzes experience progressive deterioration, as shown by the restricted surface of the catalyst wires, the loss of catalytic activity and the loss of catalytic materials. The higher the pressure of gaseous ammonia oxidation, the greater the loss of platinum group metals from the surface of the applied selective heterogeneous catalysts. Total losses for one batch over the whole period of using selective heterogeneous catalysts may account in the range from 20 to 40 % of the total installed quantity of precious metals. An important part of the platinum removed from the platinum-rhodium alloy wires can be recovered at the outlet of the reactor by means of palladium catchment gauzes. However, this catchment process, which is based on the great ability of palladium to alloy with platinum, is not 100 % effective and a fraction of the platinum and practically all of the rhodium lost by the catalyst wires, evades the catchment package and is then deposited in other parts of the plant, especially heat exchangers. From the above mentioned operating equipment, the retained mass of precious metals can be recovered by the technical procedure of non-destructive and destructive chemical solid-liquid extraction. Shown is the technical procedure of destructive chemical recovery of preheater and boiler for preheating and production of steam by applying sulfuric acid ($w = 20\%$) and subsequent procedure of raffination of derived sludge, to the final recovery of precious metals. The technical procedure of destructive chemical recovery of precious metals from preheater and boiler for preheating and production of steam in nitric acid production is shown in Fig. 1. The technical and technological characteristics of the preheater and boiler for preheating and production of steam in nitric acid production at Petrokemija d. d. is shown in Table 1. The overall results of the destructive chemical cleaning of the preheater and boiler by H_2SO_4 ($w = 20\%$) is shown in Table 3. By the method of destructive chemical recovery, 212.64 kg of dry sludge were extracted, which following the refining procedure of determined qualitative and quantitative composition of Pt, Pd and Rh amounted to: $w(Pt) = 18.118\%$, $w(Pd) = 1.749\%$ and $w(Rh) = 0.419\%$. With the applied technical procedure, the mass of the precious metals successfully recovered in the process of nitric acid production was as follows: 38 528.2 g of Pt, 3719.5 g of Pd and 891.1 g of Rh with minimum purity of 99.90 %. The entire quantity of recovered precious metals is used for preparation of new catalytic gauzes, which will serve in the nitric acid production for ammonia oxidation.

*Petrokemija d. d., Fertilizer production,
44 320 Kutina, Croatia*

*Received November 9, 2011
Accepted December 16, 2011*