

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr.121147

Int. Cl. B 01 j 9/02 Kl. 12g-4/01

Patentsøknad nr. 167.938 Inngitt 28.IV 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 25.I 1971

Prioritet begjært fra: 3.V-66 Österrike,
nr. A 4150/66

Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft,
Linz, St. Peter 224, Österrike.

Oppfinnere: Hermann Rudorfer,
Anton Wagner,
Helmut Wimmer,
Rudolf Staudigl,
alle adr: Linz, St. Peter 224, Österrike.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til gjenvinning av edelmetaller.

Ifølge en kjent fremgangsmåte (norsk patent nr. 96.233) til gjenvinning av edelmetaller, spesielt metaller fra platingruppen, som ved eksoterme gassreaksjoner på slike metaller fordampes eller løsnes fra disse, føres reaksjonsgassblandingen etter å ha passert en i og for seg kjent kombinasjon av edelmetallkatalysatornett, -blikk eller lignende med et gassgjennomtrengelig lag i form av et lag av glødebestandige eller syreoppløselige legemer med katalysatorens temperatur, spesielt av keramisk materiale, kvartsgods eller andre kunstige resp. naturlige mineralstoffer av samme egenskaper, i et område av nedsatt temperatur på grunn av dets avstand fra katalysatoren eller på grunn av mellomkoplet avkjøling gjennom et gass-

gjennomtrengelig oppfangningslag av keramiske eller lignende legemer av ovennevnte type, hvorfra etter en bestemt driftstid de herpå utfelte platinametaller løsgjøres på egnet måte. Disse oppfangningslegemer kan deretter igjen anvendes til samme formål. Dette gassgjennomtrengelige oppfangningslag er dekket ved hjelp av et umiddelbart på dette oppfangningslag liggende dekkorgan av et glødebestandig materiale som likeledes alene er kjent som oppfangningsstoff og omtrent i form av et hull- eller slissblikk, fortrinnsvis imidlertid et gitter eller et trådnett.

Overraskende har det vist seg at oppfangningsvirkningen av keramiske stötlegemer for avgående platinametaller ved flere gangers anvendelse, enskjönt meget langsomt ble bedre ved mellomplisert oksydativ våtbehandling til utløsning av edelmetallet. Som grunn for denne ytelsesøkning ble det funnet en overflateøkning ved kjemisk angrep i den opprinnelige glatte overflates homogenitet.

Oppfinnelsen har til formål å akselerere denne tilstand og meget sterkt å frembringe den resp. å gi oppfangningslegemene denne tilstand allerede før første anvendelse. Dette foregår ved kjemisk behandling av det keramiske materiale eller de som oppfangningslegemer anvendte formede naturlige eller kunstige mineralstoffer ved hjelp av slike kjemikalier som angriper oppfangningslegemenes overflate eller som ved deres innvirkning danner avleiringer på disse, således at i begge tilfeller kommer til en betydelig økning av overflateruheten. Resultatet av en slik forbehandling kan tilnærmet fastslås ved måling av overflaten i m^2/g . Opplysning om de forbehandlede legemers anvendbarhet gir imidlertid først deres anvendelse til edelmetallgjenvinning.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til gjenvinning av edelmetaller, spesielt av platinagruppens metaller, som ved eksoterme, katalytiske gassreaksjoner på slike metaller fordamper eller løser fra disse, under anvendelse av et gassgjennomtrengelig oppfangningssjikt av glødebestandige og syreuopløselige legemer av keramisk materiale, kvartsgods eller andre kunstige resp. naturlige mineraler med samme egenskap og som eventuelt kan være dekket med et gassgjennomtrengelig organ av glødebestandig, likeledes alene som oppfangningsstoff kjent materiale, f.eks. i form av et hull- eller slissblikk, gitter eller trådnett, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at det gassgjennomtrengelige oppfangningssjiktets oppfangningslegemer behandles med vandige oppløsninger av alkalier ved tempera-

turer fra 0°C til maksimalt oppløsningens koketemperatur og deretter vaskes til nøytralitet med fortynnet syre og med vann og tørkes.

Dette gassgjennomtrengelige oppfangningssjikt kan være dekket med et gassgjennomtrengelig organ av glødebestandig materiale, som likeledes alene er kjent som oppfangningsstoff. Dette dekkorgan kan ha form av et hull- eller slissblikk, fortrinnsvis et gitter eller trådnett og eksempelvis være fremstilt av V₂A-stål. Pålegning av dette dekkorgan er imidlertid uunngåelig, når ved den oppfinnelsesmessige overflateøkning av oppfangningslegemene det er oppnådd et optimalt tilfelle.

Egnede kjemikalier for forbehandlingen ifølge oppfinnelsen av de glødebestandige og syreuoppløselige legemer er spesielt alkalier som natronlut, kalilut og kalkmelk.

Oppfangningslegemenes forbehandling foregår ved innvirkning av de nevnte kjemikalier i en eller flere timer, eventuelt også dager, idet det for reaksjonsakselerering resp. for virkningens variering kan det overholdes temperaturer mellom 0°C og oppløsningens koketemperatur. Behandlingen er i ethvert tilfelle å gjennomføre således at oppfangningslegemene bare forandres overflatelig, men ikke i deres samlede struktur fordi ellers ville den mekaniske fasthet nedsettes overfor slitasje, trykk osv.

Ved den ovenfor omtalte overflatebehandling av de keramiske eller lignende oppfangningslegemer oppnås en overflateøkning til omtrent ti ganger overflaten av de ubenyttede og ubehandlede legemer og ved anvendelse bak edelmetallkatalysatoren følgende en mange ganger øket oppfangningsvirkning. Dette muliggjør igjen en rombesparende nedsettelse av den anvendte mengde eller resp. en bemerkelsesverdig økning av mengden gjenvunnet platinametall.

En optimal oppfangningsvirkning oppnås når de katalyserende Pt-Rh-nett hviler på et lag av keramiske formlegemer, som har katalysatornettets temperatur og de forbehandlede oppfangningslegemer er anordnet i en sone av i forhold til det ovennevnte lagsjikt nedsatt temperatur.

Eksempel 1.

I en forsöksovn til ammoniakkforbrenning med 300 mm diameter ble det bak 3 platinanett med 10% rhodiuminnhold, som lå på et 70 mm høyt bæresjikt av 8 x 8 mm Raschig-ringer og en dampslange, innbygget platinagjenvinningsinnretningen. Denne inneholder et 220 mm høyt sjikt av 8 x 8 mm Raschig-ringer av stentøy. Dette sjikt

var etter et aksialplan oppdelt i to halvdel. Ringenes ene halvdel var ubehandlet, den andre halvdel var før innbygningen kokt i $2\frac{1}{2}$ time med 40%-ig natronlut og vasket nøytralt. (De ubehandlede ringer hadde en overflate på $0,10 \text{ m}^2/\text{g}$, de aktiverte en overflate på $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$). I løpet av 619 timer ble det sendt $64.376 \text{ m}^3 \text{ NH}_3$ -luftblanding med 12,09 volumprosent NH_3 gjennom ovnen, det er $104 \text{ m}^3/\text{time}$ resp. tilsammen 4,94 tonn N. Gassblandingen var foroppvarmet til 30°C . Nett-temperaturen utgjorde 850°C , temperaturen i gjenvinningssjiktet 640°C . Platintapet ble målt til 825 mg.

Opparbeidelse av Raschig-ringene ga følgende edelmetallgjenvinning: 46,2 mg på platinnettlagets Raschig-ringene, 107 mg på de ubehandlede Raschig-ringer og 310,0 mg på de aktiverte Raschig-ringer. Uttrykt i prosent er dette 31,5% gjenvinning ved hjelp av de ubehandlede og 80,7% gjenvinning ved hjelp av de aktiverte Raschig-ringer.

Eksempel 2.

I en forsöksovn til NH_3 -forbrenning med 300 mm diameter ble det etter 3 platinanett (med 10% rhodiuminnhold) på et 50 mm høyt lagsjikt av $5 \times 5 \text{ mm}$ Raschig-ringer av porselen samt en dampslange innbygget platinagjenvinningsinnretningen. Den inneholder 220 mm høyt sjikt av $5 \times 5 \text{ mm}$ Raschig-ringer av porselen. Dette sjikt var igjen delt i to halvdel. Den ene ringhalvdel var ubehandlet, den andre halvdel var før innbygningen kokt i 5 timer med 40%-ig natronlut, vasket nøytralt og tørket. (De ubehandlede ringer hadde en overflate på $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$, de aktiverte ringer en overflate på $4,85 \text{ m}^2/\text{g}$). I løpet av 470 timer ble det gjennom ovnen sendt $49.350 \text{ m}^3 \text{ NH}_3$ -luftblanding med 12,08 volumprosent NH_3 , dvs. $105 \text{ m}^3/\text{time}$ resp. tilsammen 3,79 tonn N. Blandingen var foroppvarmet til 30°C . Nett-temperaturen utgjorde 820°C , temperaturen på gjenvinningssjiktet 640°C . Platintapet ble fastslått til 672 mg.

Raschig-ringenes opparbeidelse ga følgende edelmetallgjenvinning: 18,7 mg på Raschig-ringene som bar nettene, 95,0 mg på de ubehandlede Raschig-ringer og 238,0 mg på de aktiverte Raschig-ringer. Uttrykt i prosent er dette 31,0% gjenvinning ved hjelp av ubehandlede og 73,6% gjenvinning ved hjelp av de aktiverte Raschig-ringer.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til gjenvinning av edelmetaller, spesielt av platinagruppens metaller, som ved eksoterme, katalytiske gassreak-

sjoner på slike metaller fordamper eller løsner fra disse, under anvendelse av et gassgjennomtrengelig oppfangningssjikt av glødebestandige og syreuoppløselige legemer av keramisk materiale, kvartsgods eller andre kunstige resp. naturlige mineraler med samme egenskap og som eventuelt kan være dekket med et gassgjennomtrengelig organ av glødebestandig, likeledes alene som oppfangningsstoff kjent materiale, f.eks. i form av et hull- eller slissblikk, gitter eller trådnett, k a r a k t e r i s e r t ved at det gassgjennomtrengelige oppfangningssjikts oppfangningslegemer behandles med vandige oppløsninger av alkalier ved temperaturer fra 0°C til maksimalt oppløsningens koketemperatur og deretter vaskes til nøytralitet med for-
tynnet syre og med vann og tørkes.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t ved at det som oppfangningslegemer anvendes Raschig-ringer.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 96.233

Tysk patent nr. 900573