

ЗАСОБИ УТИЛІЗАЦІЇ АВТОМОБІЛЬНИХ КАТАЛІТИЧНИХ НЕЙТРАЛІЗАТОРІВ

*Шуна Т.В., бак., Друзак Є., маг.,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет,
м. Харків, Україна
druzak_olena@gmail.com*

Завдання повернення дорогоцінних металів в обіг у вигляді регенованих автомобільних каталізаторів є актуальним вже в даний час. У світі існує дефіцит металів платинової групи (МПП) на ринку.

В 1 кг автомобільного каталізатору знаходиться від 2 до 5 г МПП, що значно більше, ніж у природних родовищах. Для порівняння: при промисловій переробці однієї тони корених платинових родовищ отримують близько 2 – 5 г/т платини, корених комплексних родовищах - від 0.1 до 0.01 г/т, та від 10 мг/м³ до 100 г/м³ у розсіпних родовищах.

У світі щорічно рециклінгу підлягає біля 40 млн. одиниць каталізаторів відпрацьованих газів автотранспортної техніки. При передачі на утилізацію старого каталітичного нейтралізатору у США, наприклад, отримують 100 – 150 доларів, а в Україні – 100 - 250 доларів.

Світовий видобуток первинної платини у 2011 році досяг 199 тон, а паладію – 220,2 тони. Річний видобуток і виробництво нового металу не покриває світові потреби, а світові ресурси дуже обмежені. Тому, все більшу роль набуває рециклінг МПП. Так, частка вторинної платини на світовому ринку у 2012 році становила 31,6 %, а паладію 18,3 %. В країнах ЄС значна частина цього металу отримується при утилізації каталізаторів, що вийшли з експлуатації, насамперед автомобільних. Вторинне виробництво паладію і платини збільшилося у всіх регіонах світу, однак, приблизно половина його припадала на Північну Америку.

За статистичними даними маса каталітичного блоку, витягнутого з зовнішнього корпусу, коливається від 1 до 3 кг в якій в залежності від конструкції автомобіля міститься від 0,09 до 0,13 % дорогоцінних металів. Вміст платини в каталізаторах найвищий і знаходиться в діапазоні 300-1000 мкг/г для нових каталізаторів. Вміст паладію варіюється від 200 до 800 мкг/г. Вміст родію в каталізаторах найбільш низький і знаходиться в діапазоні 50-100 мг/кг (ppm).

Для організації рециклінгу МПП з відпрацьованих каталітичних нейтралізаторів необхідно вирішити цілий комплекс взаємопов'язаних проблем. До них відносяться:

- розробка ефективних екологічних технологій вилучення дорогоцінних металів;
- організація збору та переробки каталізаторів;
- нормативно-правове та законодавче забезпечення;
- маркування каталітичних нейтралізаторів і визначення вмісту в них дорогоцінних металів.

Аналіз вмісту дорогоцінних металів у ломі каталітичних нейтралізаторів відпрацьованих газів (ВГ) є однією з найскладніших проблем рециклінгу каталізаторів. Це пов'язано з тим, що каталітичні нейтралізатори різних виробників суттєво відрізняються за вмістом МПГ. Наприклад, каталізатори європейських автомобілів найбільш насичені дорогоцінними металами. Це найдорожча група. Каталізатори азійських і японських автомобілів містять платини на 10-15 % менше, ніж європейські. Каталізатори російських автомобілів містять родій на 45-50 % менше, ніж європейські. Каталізатори американських автомобілів містять МПГ на 45-50 % менше, ніж європейські. Різниця у складі істотно ускладнює технологічні процеси вторинної переробки цих пристроїв. В якості оперативних методів якісного та напів-кількісного аналізу вмісту МПГ застосовують методи, які здатні аналізувати зразки в твердому стані, наприклад, метод рентгено-флуоресцентного аналізу та атомно-абсорбційного аналізу.

Однією з проблем на початковому етапі організації рециклінгу каталітичних нейтралізаторів є встановлення єдиної їх класифікації, орієнтованої на приймальні пункти системи збору та переробки вторинних металів. За вмістом дорогоцінних металів вторинну сировину поділяються на:

- бідну (з вмістом Au і МПГ менше 1 %, Ag - менше 5 %);
- багату (з вмістом Au і МПГ більше 1 %, Ag - більше 5 %);
- бідну, в якому сума благородних металів менше 10 %;
- багату, в якому сума благородних металів більше 10 %.

Європейські фірми зазвичай дотримуються іншої класифікації. Вони розрізняють вторинну сировину за типом природи інертного носія:

- на металевій основі;
- на керамічній основі;
- покриття на носіях з кольорових металів;
- тонкі покриття на носіях з чорних металів.

За походженням сировину можна розділити на групи:

- з хімічної промисловості;
- з ювелірної промисловості;
- з електрохімічної, оборонної, електронної, радіопромисловості;
- з побутових відходів;
- з каталітичних нейтралізаторів ВЕА.

Для вирішення цієї проблеми необхідно, або накопичувати партію відпрацьованих, приблизно однотипних, каталізаторів, або збирати змішану партію каталітичних блоків. Далі таку змішану партію необхідно розсортувати. Після цього блоки необхідно дробити, розмелювати і ретельно перемішувати. Потім, необхідно зважити кожну підготовлену партію, і відібрати проби на хімічний аналіз для визначення вмісту МПГ у брукті. За результатами цього аналізу для кожної партії обчислюють параметри технологічного процесу. Він повинен бути гнучким, щоб охопити широкий діапазон концентрації МПГ в каталітичній суміші. Параметри одержаної каталітичної суміші носять нестабільний характер. До складнощів збору відпрацьованих нейтралізаторів

додаються, також, проблеми, пов'язані з їх утилізацією. По-перше, відсутня єдина система маркувального стандарту, що дозволяє встановити відносний і абсолютний вміст дорогоцінного металу. По-друге, каталізatori, різних виробників суттєво відрізняються за хімічним складом та матеріалом інертного носія каталітичного покриття. Наприклад, каталізatori для бензинових двигунів базуються на системі платина – паладій – родій. У деяких марках каталізаторів поряд з платиною містяться паладій, родій, рутеній, а також реній, молібден і нікель. До складу каталізатора вводять включення ряду металів, переважно рідкоземельної групи, для покращення роботи в зимовий час. Більшість європейських автовиробників: «Мерседес Бенц», «БМВ», «Рено» та ін. – використовують каталізatori на керамічній основі. Азіатські виробники - «Міцубісі», «Хендай», «Мазда» та ін. використовують переважно каталізatori на металевій основі. Це також впливає на вибір оптимальної технології утилізації цих пристроїв.

Відомі дві принципово різні технології утилізації відходів, які містять платину:

- пірометалургійна;
- гідрометалургійна.

Труднощі утилізації відходів, які містять платину, за допомогою гідрометалургійних методів пов'язані з унікальними властивостями цього металу. Розчинення платини відбувається при взаємодії з «царською горілкою» (сумішшю концентрованої азотної і соляної кислот у співвідношенні 1:3 при підвищеній температурі). Паладій легко розчиняється в царській горілці при нагріванні, для розчинення платини потрібно багатогодинне нагрівання, родій практично не розчиняється. Встановлено, що витяг в розчин Pt за допомогою «царської горілки» не перевищує 59 %, ступінь вилучення Pd становить близько 60 %, а для Ro істотно вище – близько 80 %.

Основною стадією гідрометалургійного процесу являється афінаж. Афінаж в промисловості це процес відділення дорогоцінних металів (золота, платини, МПГ, срібла) від домішок з метою отримання кінцевого продукту високої чистоти. Наприклад, проба золота в результаті афінажу становить 996,5, а срібла - 999,0. Афінаж є однією з різновидів процесу рафінування, тобто очищення металів. Методи афінажу поділяються на електролітичні, мокрі і сухі.

Електролітичні методи застосовуються в основному для афінажу золота і срібла. Вони полягають в осадженні чистого металу на катоді з одночасним виділенням домішок у вигляді шламу.

Сухі методи в основному також застосовуються для афінажу золота і срібла. Полягають в обробці розплавленого металу хлором. При цьому всі неблагородні метали утворюють хлориди і випаровуються. Хлорид срібла залишається і спливає на поверхню чистого розплавленого золота.

Мокрі методи афінажу застосовуються для отримання срібла, золота, платини, і МПГ за складною схемою. При цьому, метали розчиняються в царській горілці і послідовно виділяються з її розчину різними реагентами (хлористий амоній, аміак, цукор і ін.) .

Особливості процесу гідрометалургійного вилучення платини та МПГ, зокрема з відходів каталітичних нейтралізаторів, описані в багатьох статтях, зокрема в роботах. У різних країнах запатентовані технології афінажу платини з каталітичних нейтралізаторів. Але вони відрізняються, головним чином, тільки складом розчинів, які використовуються для розчинення МПГ з лому автомобільних каталізаторів на початковому етапі.

Традиційна схема гідрометалургійного методу включає в себе наступні операції:

- збір лому каталізаторів;
- сортування лому каталізаторів за складом носія та вмістом МПГ;
- первинна обробка, подрібнення;
- отримання концентратів дорогоцінних металів;
- афінаж.

Афінаж – складний і малоефективний процес. Він включає в себе наступні процедури:

1) Лом каталітичних нейтралізаторів обробляють царською горілкою (суміш HCl і HNO_3), при цьому утворюється розчин, що включає в себе $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{RhCl}_6]$.

2) Для виділення платини отриманий розчин обробляють NH_4Cl . При цьому в осад випадає $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ – хлорплатинат амонію.

3) Після фільтрування та промивання концентрованим розчином NH_4Cl , хлорплатинат амонію висушується і прожарюється. При цьому виділяються пари HCl та окисли азоту.

4) Хлорплатинат амонію плавиться в киснево-водневому полум'ї, або електричній ВЧ печі.

5) Решту металів витягують шляхом складних хімічних реакцій.

Використання гідрометалургійного способу для переробки автомобільних каталізаторів має істотні недоліки. Потрібні великі площі для розміщення обладнання, велика витрата реагентів, великий об'єм промивних вод. Відбувається випаровування соляної кислоти та інших розчинників.

При гідрометалургійному процесі можливо використання розчинів луги для переведення МПГ з поверхні нейтралізатору у розчин. При рідинофазному вилуговуванні із-за високої величини поверхні (до $200 \text{ м}^2/\text{г}$) носія каталізатору завжди відбуваються два конкурентних процеси: десорбція сполук платинових металів в розчин з поверхні керамічної основи каталізатора і зворотня сорбція на неї. Для зміщення рівноваги цього процесу у бік десорбції необхідне застосування багаторазових процедур вилуговування і промивки, які в результаті не забезпечують повноту вилучення МПГ. При цьому неминучі втрати металу і велика витрата реагентів, а також енергетичні витрати в результаті переробки великих обсягів розчинів з низькою концентрацією цінних компонентів. Ці недоліки обумовлюють високі незворотні втрати МПГ (60-80 %). В якості головного недоліку необхідно відзначити також застосування великих об'ємів розчинів кислот і окислювальних сумішей по відношенню до маси каталізатора, який переробляється. Ці недоліки роблять гідрометалургійні технології утилізації каталітичних нейтралізаторів неекологічними і складними з точки зору забезпечення безпеки виробничого персоналу. Такі технології можуть

використовуватися тільки на спеціальних підприємствах, що займаються афінажним виробництвом.

Таких недоліків не має пірометалургійний метод вилучення МПГ з відходів автомобільних каталізаторів. Температура плавлення платини становить 1772 °С, паладію - 1554 °С і родію +1960 °С. В промислових умовах можна налагодити отримання цих металів з брухту автомобільних каталізаторів за допомогою високотемпературних печей. В даний час основним способом є плавка подрібнених частинок каталізатора на металевий колектор. В якості колектора використовують мідь, або її оксид, а також, нікель, свинець, залізо і т. і. Свинець має найменшу температуру плавлення з зазначених металів, що обмежує його застосування для виділення тугоплавких включень. Нікель має велику вартість на світовому ринку, і використання його в масових технологічних процесах виявляється економічно малоефективним. Залізо і мідь в даний час розглядаються, як найбільш ефективні метали-колектори. Особливістю МПГ є висока їх тугоплавкість, також як і тугоплавкість керамічного носія. Тому, для реалізації пірометалургійних процесів необхідні печі, здатні забезпечити температури 3000°С і більше. Для цих цілей придатні плазмово-дугові печі. Поділ розплавів не представляє труднощів завдяки конструкції плазмово-дугової печі, яка дозволяє періодично зливати частину розплаву (шлаків) і накопичувати на колекторі розчин МПГ в залізі. Отримані гранули є цінною сировиною, що містить МПГ в кількості не менше 10-15 %. Вони підготовлені для афінажного виробництва

Основний недолік пірометалургійного способу – необхідність використання великотоннажного дорогого обладнання, яке споживає багато енергії та тривалий час усього процесу. У цілому ж розробка ефективних технологій електрометалургійної переробки для підприємств вторинних кольорових металів представляє одну з найважливіших проблем в області технології рециклінгу автомобільних каталізаторів.

Для оптимізації утилізації відпрацьованих автомобільних каталізаторів необхідне створення переробних підприємств, що займаються постійною скупкою і переробкою відпрацьованих автомобільних каталізаторів, які поставляються автосервісом, приватними особами та організаціями. На таких підприємствах автомобільні каталізатори повинні проходити повний цикл утилізації:

- механічне видалення сталевого корпусу;
- подрібнення;
- пірометалургійну, або гідрометалургійну переробку з одержанням концентратів, злитків, або солей дорогоцінних металів.

Подальший стійкий розвиток автомобільної промисловості можливий тільки при переході на організовану систему збору, сортування та переробки каталітичних нейтралізаторів відпрацьованих газів.

Науковий керівник – Позднякова О.І., к.х.н., доц.