

УДК 669.21/23:66.074

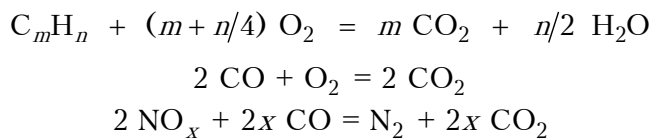
**Ф. І. Цюпко**, к. х. н., доц.;**М. С. Сенишин**;**В. М. Срібний**, к. т. н.;**Ю. Й. Ятчишин**;**М. М. Ларук**, к. т. н., доц.

## ПЕРЕРОБКА ТА УТИЛІЗАЦІЯ АВТОМОБІЛЬНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

*Проведено аналіз та фізико-хімічне дослідження відпрацьованих автомобільних каталізаторів. Встановлено середній вміст металів платинової групи (МПП) в каталізаторах різних типів та досліджено методи їх утилізації. Запропоновано варіанти повторного використання вилучених МПП для одержання нових автомобільних каталізаторів. Досліджено вплив ступеня помолу відпрацьованих автомобільних каталізаторів на вихід металів платинової групи (МПП) з використанням гідрометалургійного методу. Встановлено, що зі зменшенням розмірів частинок подрібненого каталізатора зростає ефективність кислотної екстракції МПП.*

Постановка проблеми та її актуальність

Необхідність охорони навколишнього середовища останнім часом дуже загострилась через зростання руйнівного впливу людини на нього. Сьогодні основним джерелом забруднення повітря є автомобільний транспорт. Тому в розвинутих країнах Європи постійно посилюють вимоги стандартів до чистоти вихлопних газів — на заміну стандарту «Євро-4» впроваджується більш суворий «Євро-5». Все це обумовлює тотальне оснащення автомобілів каталітичним нейтралізатором в Європейському Союзі, а також у США, Японії та інших розвинутих країнах, який перетворює основні токсичні компоненти вихлопних газів у безпечні викиди. Суть перетворення зводиться до доокислення окису вуглецю та недопалених вуглеводнів на платинових каталізаторах до вуглекислого газу та води і відновлення оксидів азоту до азоту.



Згідно з постановою уряду України [1] на території нашої держави вже з 2003 р. заборонялась експлуатація транспортних засобів без нейтралізаторів шкідливих домішок вихлопних газів. Крім цього, в Україні з 1-го січня 2006 року набули чинності екологічні стандарти якості «Євро-2», а з 1.01.2007 р. запроваджується вже «Євро-3», тому постає проблема розробки та виробництва таких автокаталізаторів. Аналіз закордонного досвіду показує [2], що близько 80 % основної сировини (металів платинової групи (МПП)) одержують повторно з відпрацьованих автомобільних каталізаторів. Вилучення МПП з відпрацьованих автокаталізаторів у країнах Заходу в 1996 р. становило: 11,0 т платини, 3,6 т паладію, 1,2 т родію при щорічному зростанні вилучення на 8—9 % [2].

Висока вартість закордонних нейтралізаторів перешкоджає широкому використанню їх на внутрішньому ринку України. Тому зараз гостро стоїть питання розробки власного дешевого автомобільного нейтралізатора. Найраціональнішим вирішенням цієї проблеми є утилізація відпрацьованих автомобільних каталізаторів, що встановлені на імпортованих автомобілях. На даний час в Україні відсутня промислова переробка відпрацьованих автокаталізаторів і немає природних родовищ МПП, тому розробка шляхів їх одержання є актуальним завданням.

Метою нашого етапу роботи було:

1. Визначення вмісту МПП в різних зразках відпрацьованих автокаталізаторів, встановлення найефективніших методів їх переробки;
2. Розробка першої стадії промислової переробки відпрацьованих автокаталізаторів, а саме впливу ступеня їх помолу (фракційного складу) на вихід МПП із застосуванням гідрометалургійного методу вилучення.

### 1. Визначення вмісту МПГ у відпрацьованих автокатализаторах

Як об'єкт аналізу нами вибрані зразки відпрацьованих катализаторів з розповсюджених марок автомобілів середнього класу та об'ємом двигуна 2 л, які експлуатувались протягом 5—6 років і пройшли 150—200 тис. км. Також відібрані середні проби автомобільних катализаторів, демонтованих на станціях технічного обслуговування з автомобілів різних марок та термінів експлуатації. Аналізи були отримані гравіметричними методами [3] (табл. 1) шляхом хімічного вилучення чистих металів з розмелених зразків масою 500,0 г.

Середня маса катализатора становить біля 0,8—1,0 кг, що дозволить вилучати в середньому 1,5—2,5 г платиноїдів з одного автомобіля. Каталітичний блок є керамічним циліндром з подовжніми отворами довжиною 70—110 мм, які в перерізі мають форму квадрата з розміром біля 1,1 мм та товщиною стінок отворів до 0,1 мм. На поверхню цих стінок нанесений активний шар на основі  $\gamma$ -оксиду алюмінію товщиною біля 50 мкм, що містить платину або суміш платини та родію, чи Pt, Pd і Rh. Основними постачальниками катализаторів для знешкодження відпрацьованих газів є американські фірми Universal Oil Products, American Cyanamide, Engelgard, General Motors, японські компанії Marikawa, Tokio Roku, французька фірма Oxi France, західнонімецька Heparur, Degussa і інші [4]. Найбільш розповсюдженим керамічним матеріалом є кордерит ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), який характеризується високою механічною стійкістю (для Celcor 9475 фірми Corning Glass критична руйнівна сила близько 20,7 мПа) та надзвичайно низьким коефіцієнтом термічного розширення, що обумовлює його високу стійкість до термоудару (900 °C).

Таблиця 1

Вміст металів платинової групи Pt, Pd і Rh у відпрацьованих автомобільних катализаторах

№ з/п	Марка автомобіля (6 років експлуатації)	Вміст металів платинової групи, % мас.			
		Pt	Pd	Rh	Сума МПГ
1	Mercedes	0,23	—	0,04	0,27
2	BMW	0,19	—	0,03	0,23
3	Audi	0,02	0,18	0,03	0,23
4	Opel	0,01	0,16	0,02	0,19
5	Toyota	0,10	0,03	0,01	0,14
6	Hyundai	0,08	0,02	0,01	0,11
7	Суміш з автомобілів до 12 років експлуатації	0,11	0,03	0,02	0,16

Наведена вище будова й властивості керамічного каталітичного блоку дозволяють застосувати піро- або гідрометалургійний процес переробки цієї вторинної сировини [2]. Нами проведені порівняльні випробування цих методів на зразках масою 0,5 кг, що містили 0,16 % МПГ. Пірометалургійне вилучення здійснювали шляхом відновлювальної плавки суміші розмеленого катализатора з порошком металу-колектора (свинець або мідь), наступного розчинення зливу в розведений нітратній кислоті та афінажу платинових металів з нерозчинного залишку. При цьому частина паладію переходить у кислотний розчин, звідки його осаджували диметилглюксимом.

Таблиця 2

Вплив методу вилучення металів платинової групи з відпрацьованих автомобільних катализаторів на вихід Pt, Pd і Rh

Метод вилучення	Вихід, % мас.			
	Pt	Pd	Rh	Сума МПГ
Пірометалургійний (Pb)	0,08	0,02	0,01	0,11
Пірометалургійний (Cu)	0,10	0,05	0,03	0,17
Гідрометалургійний ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ )	0,11	0,03	0,02	0,16

За іншим — гідрометалургійним методом платиноїди були екстраговані киплячою «царською горілкою», екстракт випаровували до «вологих солей», потім до залишку додавали невелику кількість соляної кислоти і повторно випаровували. Процедуру додавання кислоти й випаровування

повторювали кілька разів до припинення виділення бурих парів. Далі залишок розчиняли при нагріванні в розведеній соляній кислоті, отриманий розчин відфільтровували від нерозчинних домішок (гідроксид алюмінію), а з фільтрату вилучали чисті метали платинової групи відомими способами [3]. Результати вилучення МПГ цими способами наведені в табл. 2.

Гідрометалургійний метод виявився економічно вигіднішим за енергетичними та матеріальними витратами, проте він триваліший через необхідність кількаразової екстракції платиноідів «царською горілкою».

*Висновки.* Визначено вміст МПГ в зразках відпрацьованих автокатализаторів різних марок автомобілів. Встановлено, що гідрометалургійний метод переробки є ефективнішим у порівнянні з пірометалургійним. Встановлено, що з двох-трьох відпрацьованих катализаторів можна отримувати один новий.

## 2. Вплив ступеня помолу (фракційного складу) відпрацьованих катализаторів на вихід МПГ із застосуванням гідрометалургійного методу вилучення

При використанні гідрометалургійного методу вилучення з однієї тони подрібненого катализатора фірма «Degussa AG» (ФРГ) отримує близько 1,5 кг платини [2]. За даними іншої компанії «Hazen Research Inc.» (США), яка спеціалізується на постачанні обладнання для екстракційної металургії, методу екстракції МПГ належить ~ 50 % всього їх видобутку [2], тому ми застосували його в цій роботі.

Вилучення МПГ із відпрацьованих автомобільних катализаторів із використанням гідрометалургійних процесів можна умовно поділити на дві стадії. На першій проходить кислотна екстракція МПГ та їх концентрування, а на другій — розділення, очистка та одержання кінцевих металів відновлювальними методами.

Для дослідження використані зразки відпрацьованих автомобільних катализаторів японського виробництва, які були подрібнені за допомогою лабораторної щоклової дробарки із щільною 4 мм. Подрібнений матеріал розділили на 4 фракції за допомогою лабораторних сит. На кислотну екстракцію та подальший афінаж МПГ брали по 0,5 кг кожної фракції різного ступеня помолу.

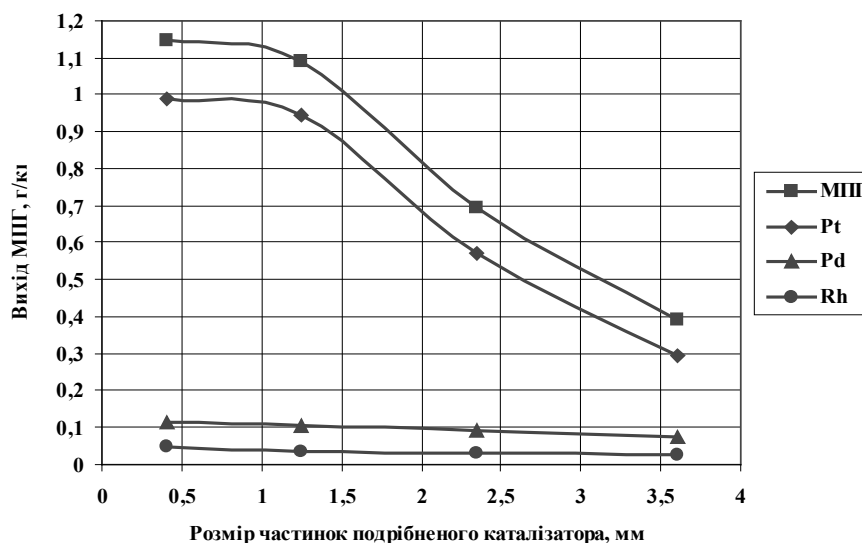
В результаті розділення за схемою одержувались високо чисті (>99,9 %) платина паладій та родій, що дозволило встановити вихід цих МПГ в різних фракціях подрібненого катализатора та їх сумарний вихід (табл. 3).

Таблиця 3

**Вихід металів платинової групи в залежності від ступеня помолу відпрацьованих автомобільних катализаторів**

№ з/п	Фракція подрібненого катализатора, мм	Середній розмір частинок, мм	Масова частка фракції, %	Вихід металів платинової групи, г/кг катализатора			
				Pt	Pd	Rh	Сума МПГ
1	< 0,8	0,4	37	0,9869	0,1132	0,0463	1,1464
2	0,8...1,7	1,25	45	0,9457	0,1076	0,0369	1,0902
3	1,7...3,0	2,35	12	0,5726	0,0914	0,0315	0,6955
4	3,0...4,2	3,6	6	0,2955	0,0733	0,0242	0,3930

Графічна залежність виходу МПГ від ступеня помолу катализатора зображена на рисунку.



Залежність виходу МПГ від ступеня помолу катализатора при гідрометалургійному методі вилучення

Встановлено, що при гідрометалургійному методі вилучення: 1) вихід металів платинової групи зростає із зменшенням розмірів частинок подрібненого відпрацьованого автокатализатора; 2) оптимальним ступенем помолу відпрацьованих автокатализаторів є фракція з розміром частинок меншим за 1,7 мм, що забезпечує практично повне вилучення металів платинової групи та задовільну конвекцію при кислотній екстракції.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Постанова Кабінету міністрів України № 1139 від 17.09.1996 р. (Про заборону з 1 січня 2003 року експлуатації легкових автомобілів, не обладнаних катализаторами).
2. Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы / Науч. ред. Ю. А. Карпов. — М.: Гиналмаззолото, 1996. — 290 с.
3. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. — М., 1969. Ч. 1 и 2,
4. A. Cybulski, J. Moulin. Monoliths in Heterogeneous Catalysis. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1994. V 2. P. 179—270.

**Цюпко Федір Іванович** — доцент, **Сенишин Микола Степанович** — інженер, **Ларук Марта Миронівна** — доцент.

Кафедра аналітичної хімії;

**Ятчишин Юрій Йосипович** — аспірант кафедри екології та охорони навколишнього середовища.

Національний університет «Львівська політехніка»;

**Срібний Василь Михайлович** — генеральний директор ДП «Аргентум», м. Львів