

ПОДГОТОВКА ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ АВТОКАТАЛИЗАТОРОВ К ИЗВЛЕЧЕНИЮ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Буянова Т. С.

научный руководитель д-р. хим. наук Белоусова Н.В.

Сибирский федеральный университет

Согласно исследованию, проведенному Группой компаний "Металлургия благородных металлов", в России каждый год выбрасывают 2,5 тыс. тонн автокатализаторов, содержащих порядка 5 тонн платиноидов (платины, палладия и родия). Таким образом, российский рынок отработанных автокатализаторов оценивается в 5 млрд рублей в год. Очевидно, что одной из насущных, актуальных задач в области переработки вторичного сырья является разработка и совершенствование технологий извлечения металлов платиновой группы (МПГ) из отходов подобного рода.

Целью настоящей работы являлась разработка методики разложения отработанных автомобильных катализаторов, пригодной для технологии извлечения благородных металлов.

Объектами исследования служили образцы дезактивированного катализатора нейтрализации продуктов сгорания углеводородного топлива на керамическом носителе комплектации «Евро-3». В качестве инертной монолитной основы носителя в данном типе автокатализаторов применяется кордиерит, представленный такими компонентами, как: MgO , FeO , Al_2O_3 , SiO_2 , с нанесенным на внутренние стенки каналов сотовой основы композита, содержащего оксиды Zr , Ce , La и др. Каталитически активными металлическими центрами служат Pt , Pd и Rh , т.е. данный тип катализаторов является трехфункциональным (Three Way Catalysts).

Электронно-микроскопические исследования отработанного автонеитрализатора показали слоистую структуру матрицы с наличием микропор (рис.1.), качественный рентгеноспектральный анализ зафиксировал присутствие в образце платины и палладия, а также ряда неблагородных металлов. Рентгенофазовым анализом установлено наличие только одной фазы (основы катализатора) – кордиерита ($Mg_2Al_6Si_5O_{18}$).

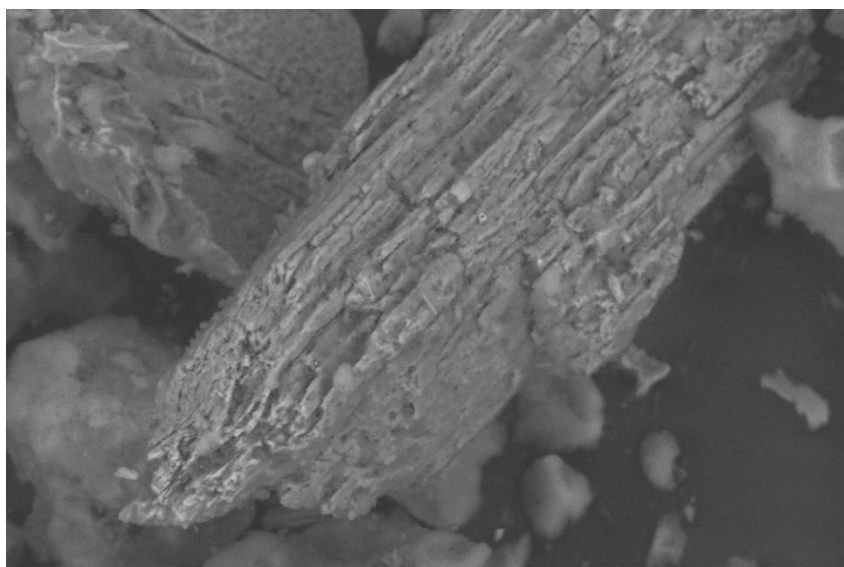


Рисунок 1 - Фрагмент микрофотографии дезактивированного автомобильного катализатора (ТМ-1000 Hitachi).

Содержание МПГ в катализаторе определяли пробирно-спектральным методом, а содержание других цветных металлов – методом ААС-ИСП. Содержание МПГ и основных примесных цветных металлов по данным количественного химического анализа представлено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание цветных металлов в образцах отработанных автокатализаторов

Определяемый элемент	Pt	Pd	Rh	Fe	Zn	Ni	Zr	La	Ce	Cs
%	0.023	0.74	0.12	0.24	0.64	0.62	5.81	0.507	4.62	0.21
г/г	230	7400	1200	-	-	-	-	-	-	-

Рентгеноспектральный анализ с использованием энергодисперсионного спектрометра Swift ED (Oxford Analytical) растрового электронного микроскопа ТМ-1000 (Hitachi) показал значительное изменение содержания железа на различных участках поверхности исследуемых частиц. Участки с повышенным содержанием железа характеризуются меньшим содержанием алюминия; вероятно, при поступлении железа в катализатор в процессе его эксплуатации происходит образование устойчивых шпинелей в поверхностных слоях силикатной матрицы.

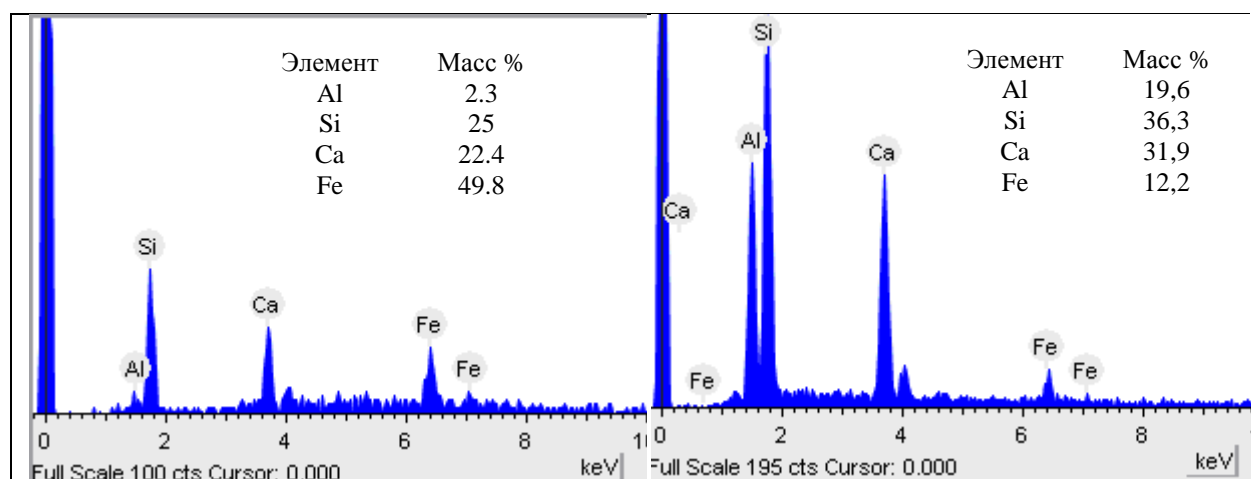


Рисунок 2 - Энергодисперсионные спектры и результаты элементного анализа различных участков образца отработанного катализатора

Первоначально было проверено влияние предварительного прокаливания катализатора с целью обезуглероживания на эффективность вскрытия и извлечения из него МПГ. В качестве среды выщелачивания была выбрана соляная кислота с концентрацией 6-12 моль/л, а в качестве окислителя – азотная кислота при ее расходе от 10 до 30% от объема соляной кислоты.

Навеску предварительно измельченного дезактивированного катализатора либо выщелачивали непосредственно, либо предварительно обжигали в диапазоне температур 600-1100°C в течение часа. Максимальная степень извлечения была достигнута в случае проб, обожженных при 800°C.

Увеличение температуры обжига свыше 900°C приводит к заметному подплавлению образцов, что негативно сказывается на дальнейшем окислительном выщелачивании МПГ, особенно родия.

При изучении влияния концентраций HCl и HNO₃ на эффективность извлечения МПГ было установлено, что извлечение Pt, Pd и Rh в раствор возрастает симбатно росту концентраций HCl и HNO₃ и максимально для «царской водки». Серия проведенных экспериментов показала, что в условиях выщелачивания извлечение в раствор Pt не превышает 59%. Степень извлечения Pd составляет около 60%, а Rh существенно выше – около 80%.

В целом, для данного типа катализатора способ царско-водочного извлечения МПГ в открытой системе неэффективен.

Для глубокого разложения кордиеритовой матрицы автокатализаторов представляется целесообразным интенсифицировать процесс разложения и проводить его в более жестких условиях. В качестве подготовительной операции перед автоклавным вскрытием было проведено щелочное сплавление.

Спекание автокатализаторов с гидроксидом натрия в соотношении 1:2 проводили в диапазоне температур 400-700°C с последующим выщелачиванием полученного плава. Установлен оптимальный температурный режим спекания для наиболее полного вскрытия образцов: 600-650°C, при котором степень вскрытия образцов составляет 45-48%. Анализ растворов водного и кислотного выщелачивания показал наличие в незначительных количествах МПГ.

С целью предотвращения потерь МПГ по стадиям обработки и наиболее полного концентрирования их в нерастворимом остатке перед автоклавным вскрытием, нами было предложено вводить в качестве восстановителя на стадии щелочного сплавления и (или) на стадии водного выщелачивания формиат натрия в количестве 10% от массы вскрываемых образцов.

Дальнейшие исследования были направлены на определение оптимального соотношения массы вскрываемого образца к количеству щелочи. В ходе экспериментов по спеканию кордиерита с едким натром установлено, что наиболее целесообразным является соотношение 1:2,5. Установлено, что увеличение количества щелочи негативно сказывается на дальнейшем выщелачивании полученного спека ввиду высокого солевого фона, и как следствие, гидролиза, происходит увеличение объемов промывных вод, при этом степень перехода в раствор МПГ при дальнейшем автоклавном окислительном разложении практически не увеличивается. Дальнейшее щелочное сплавление с последующим автоклавным окислительным разложением автокатализаторов проводили при следующих оптимальных параметрах: температура спекания – 600°C, отношение массы образцов к массе гидроксида натрия – 1:2,5, время спекания – 2 часа. Полученные нерастворимые остатки выщелачивания с целью полного перевода МПГ в раствор направляли на автоклавное окислительное разложение. Разложение проводили в кварцевых автоклавах при $t = 160^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. В качестве реакционной смеси использовали 6М раствор соляной кислоты и окислитель – диоксид марганца.

Результаты распределения МПГ в растворах представлены в табл. 2.

Таблица 2

Распределение МПГ между растворами, образующимися при комбинированном разложении катализаторов

Определяемый элемент	Содержание в растворах, %					
	Восстановитель отсутствует		Восстановитель на стадии щелочного сплавления		Восстановитель на стадии щелочного сплавления и водного выщелачивания	
	ЩР*	АОР*	ЩР	АОР	ЩР	АОР
Pd	8,4	91,6	1,5	98,5	0,05	99,95
Rh	5,0	95,0	1,6	98,4	0,5	99,5
Pt	52,5	47,5	32,9	67,1	16	84

*ЩР – растворы отмывки щелочных спеков; АОР – растворы автоклавного окислительного кислотного вскрытия

После автоклавного окислительного кислотного вскрытия в нерастворимых остатках МПГ не обнаружено.

На основании проведенных исследований предложена схема переработки автокатализаторов (рис. 3).

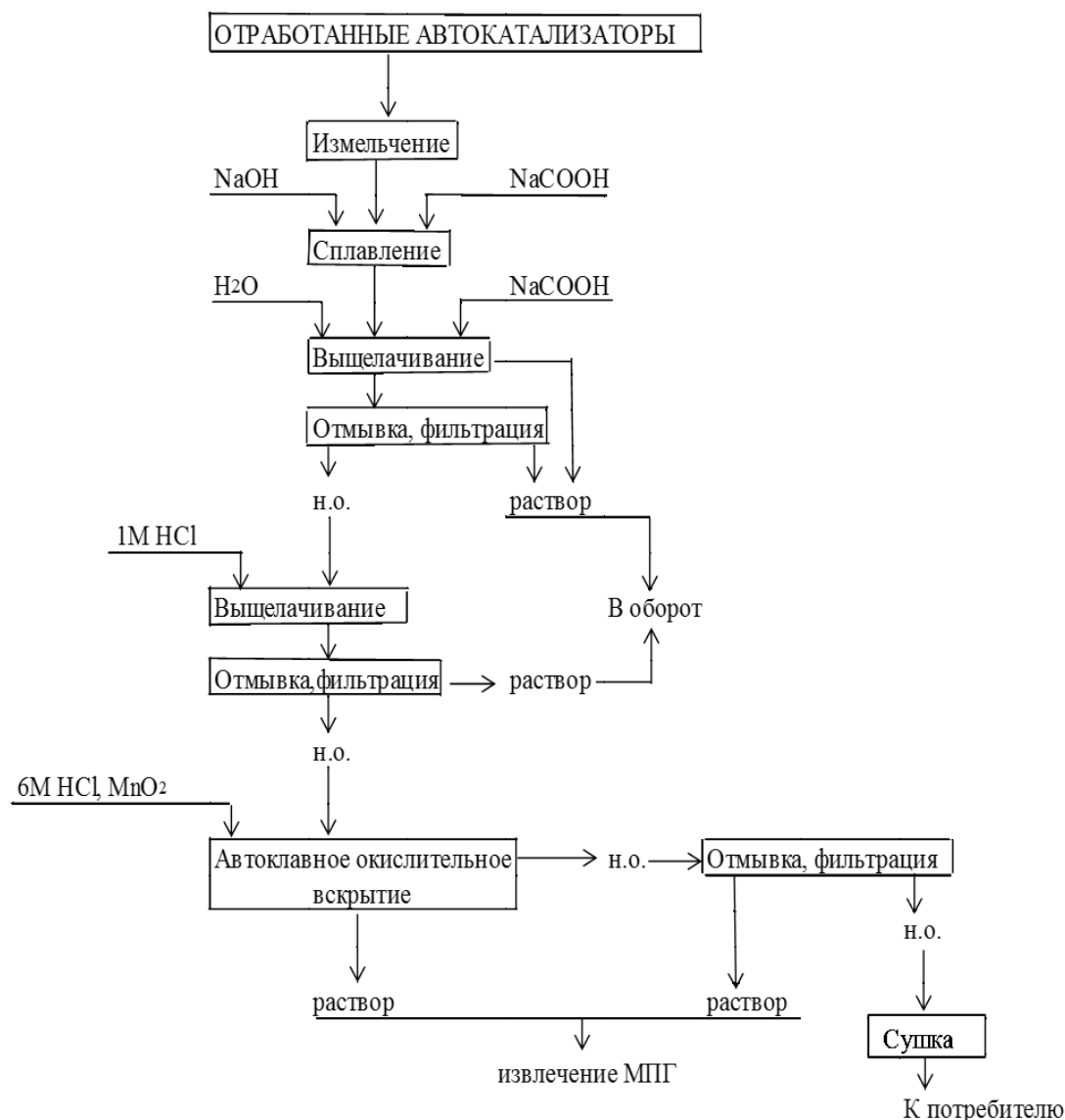


Рисунок 3 – Схема переработки отработанных автокатализаторов

ВЫВОДЫ

Проведены лабораторные исследования процессов разложения дезактивированных нейтрализаторов выхлопных газов, предназначенные для разработки технологии извлечения металлов платиновой группы из отработанных автокатализаторов. Предлагаемый метод включает последовательное низкотемпературное щелочное сплавление для разложения устойчивых алюмосиликатов, удаление основной части матрицы кислотным выщелачиванием с дальнейшим окислительным автоклавным вскрытием МПГ. Содержание МПГ в растворах автоклавного окислительного разложения составляет 84-99 %.

Выполненные исследования позволили рекомендовать технологическую схему пробоподготовки техногенного сырья, не требующую использования дефицитных, дорогостоящих, высокотоксичных реагентов.