

DEVELOPMENT OF AN ECOLOGICALLY PURE PLATINUM METAL REGENERATION TECHNOLOGY FOR RECYCLING OF EXHAUSTED CAR CATALYSTS IZLIETOTO AUTOMAŠĪNU KATALIZATORU EKOLOĢISKI TĪRA TEHNOLOĢIJA PLATĪNGRUPAS METĀLU REĢENERĀCIJAI

V.Serga, L.Kujikova

RTU Neorganiskās ķīmijas institūts

Summary

The possibilities of sorption-electrochemical method for Pt and Rh regeneration from the exhausted car catalysts on the base of cordierite ($3\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) have been studied. Cell parameters, the electrolyte composition and the conditions of electrochemical dissolution process by the alternating current, a degree of catalyst dispersion have been defined. It is shown that preliminary heat treatment of a grinded catalyst (in air or inert atmosphere) considerably decreases the metal (more for Rh) transition into the solution. Maximum metal extraction makes up 98% Pt and 73% Rh for 12 hours of the experiment. The preliminary depassivation of the metals is necessary for the complete their transition into the solution. It has been found that S,N-containing sorbent allows to extract 99% of Pt and Rh from the model solutions at room temperature.

Latvijā pašreiz uzskaitē vairāk par 900.000 transporta līdzekļu un tuvākajā nākotnē īpaši aktuāls kļūst jautājums par to utilizāciju. Tā kā lielākā daļa ekspluatējamo mašīnu ir izlaistas pēc 20 gs. 70 tajiem gadiem, tajās iemontēti izplūdes gāzu attīrīšanas katalizatori. Ekspluatācijas gaitā platīngrupas metālu zudumi ir visai niecīgi, tādēļ tos iespējams reģenerēt. Visperspektīvākā no zināmajām platīnu metālu reģenerācijas metodēm ir platīnu metālu elektroķīmiskā šķīdināšana, pielietojot maiņstrāvu / 1 /. Izmantojot kā lētu oksidētu elektrisko strāvu, korozijizturīgus grafiņa elektrodus, tiek ievērojami vienkāršota aparātūras izveide un uzlaboti procesa sanitārie apstākļi.

Pēc atomabsorbcijas analīzes datiem pētāmais objekts saturēja % os:

Pt – 0,125; Rh – 0,02; kā arī Ti – 0,18; Fe – 0,54; Cu – 0,03; Zn – 0,56; Ni – 0,13; Pb – 0,31; Sr – 0,05; Zr – 1,50; C – 1,50.

Automašīnas katalizators vēl arī bija piesārņots ar degvielas nepilnīgas sadegšanas produktiem (organiskie piemaisījumi).

Lietojām maiņstrāvu, strāvas stiprums 6 – 7 A, spriegums uz elektrodiem $\approx 6 - 10$ V. Optimālā attiecība cietai fāzei (katalizators) pret šķīdro (HCl šķīdums) bija 1: 6 – 1: 8. Šķīdumu, kas saturēja katalizatoru, intensīvi maisījām ar stikla maisītāju. Pie šādiem apstākļiem izpētītā platīna un rodija šķīšanas kinētika elektrolītā. Noteikts, ka visefektīvākā metālu šķīšana ($R_{\text{Pt}} = 54\%$, $R_{\text{Rh}} = 41\%$) notiek pirmajās 2 stundās. Pagarinot procesa norises laiku līdz 7 stundām, tā intensitāte samazinās ($R_{\text{Pt}} = 71\%$, $R_{\text{Rh}} = 63\%$). Konstatēts, ka paaugstinot elektrolīta sākuma temperatūru, pieaug platīngrupas metālu pāreja šķīdumā. Platīna un rodija izdalīšanas pakāpe, ja elektrolīta sākuma temperatūra ir 90°C un eksperiments noris 2 stundas, sasniedz $R_{\text{Pt}} = 84\%$, $R_{\text{Rh}} = 63\%$.

Īpaša nozīme veltīta katalizatora iepriekšējai sagatavošanai. Izpētīts, kā katalizatora dispersitātes pakāpe ietekmē procesa norises efektivitāti. Darbā pārbaudītas sasmalcināta katalizatora trīs frakcijas ar daļiņu izmēriem (D_v): 1 mm, 3 mm un 7 mm. Noteikts, ka visefektīvāk platīngrupas metālu šķīšana notiek, ja maisāmā šķīduma daļiņu vidējais izmērs ir 7 mm. Parādīts, ka maksimālā izdalīšanas pakāpe ($R_{\text{Pt}} = 98\%$, $R_{\text{Rh}} = 73\%$) tika sasniegta 12 stundu ilgā procesā ($I = 6 - 7$ A; $D_v = 7$ mm) atjaunojot 50% elektrolīta ik pēc 2 stundām. Eksperimenta norises apstākļos otra nesēja (Al_2O_3) pāreja šķīdumā bija niecīga (5 – 8%).

Izpētīts, kā katalizatora iepriekšējā termiskā apstrāde ietekmē procesa norisi. Apstrāde veikta trīs atšķirīgos režīmos. Sasmalcināts katalizators karsēts mufelī: a) līdz 500°C , izturot 4 stundas gaisā; b) līdz 840°C , laiks $\tau = 4$ stundas, atmosfēra-gaiss; c) līdz 1000°C , $\tau = 2$ stundas, argona atmosfērā, iepriekš atsūknējot gaisu. Salīdzinot iegūtos rezultātus ar tiem, kas iegūti katalizatoru termiski neapstrādājot, redzams, ka termiskā apstrāde ievērojami samazina rodija šķīšanu. Jo augstāka katalizatora termiskās apstrādes temperatūra, jo šķīdumā pāriet mazāks rodija daudzums. Mēs uzskatām, ka katalizatorā esošie organiskie piemaisījumi (degvielas nepilnīgās sadegšanas produkti) neatraucē platīngrupas metālu elektroķīmisko šķīšanu. Tomēr no iegūtajiem rezultātiem redzams, ka pilnībā platīngrupas metālus (galvenokārt rodiju) izdalīt no katalizatoriem ar mūsu eksperimentos lietotām metodēm neizdodas, jo katalizatori satur vēl arī nelielos daudzumos platīngrupas metālu oksīdus, kas radušies automašīnu ekspluatācijas gaitā. Lai atrisinātu šo uzdevumu, būtu nepieciešams katalizatora iepriekšējā apstrādē veikt metālu depasivēšanu slāpekļa – ūdeņraža vidē pie $300 - 500^{\circ}\text{C}$.

Lietojot modeļšķīdumus, izpētītās sorbcijas metodes pielietošanas iespējas platīna un rodija izdalīšanai no atšķaidītiem elektrolītu šķīdumiem. Noteikts, ka aktīvā ogle absorbē platīnu 8,4 mg/g, rodiju 0,4 mg/g, kas norāda, ka šāds process nav efektīvs. Fullerēns C_{60} neabsorbē platīngrupas metālus. Platīngrupas

metālu izdalīšanai un koncentrēšanai ieteikts efektīvs S,N saturošs sorbents. Parādīts, ka atkarībā no šķīduma skābuma ($C_{\text{HCl}} = 0,2 - 6,0 \text{ M}$), fāžu kontakta laika un piemaisījumiem šķīdumā, ar šo sorbentu iespējams izdalīt istabas temperatūrā 99% platīna un rodija. Ņemot vērā sorbenta lētumu un iegūtā koncentrāta vienkāršo tālāko apstrādi, to var ieteikt praktiskai lietošanai.

1. Куликова Л.Д. Latvijas Ķīmijas žurnāls, 2003, 4, 305.

Referents: Vera Serga, RTU Neorganiskās ķīmijas institūts, Miera iela 34, Salaspils, LV 2169
tālr. 7800772, e – pasts: nki@nki.lv