

Recyklácia použitých automobilových katalyzátorov

*HAVLIK Tomáš, MIŠKUFOVÁ Andrea, KLIMKO Jakub,
MARIASSY Ján, TUREK Peter

Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Technická univerzita v Košiciach
Letná 9, 04200 Košice, Slovensko
tomas.havlik@tuke.sk

Keywords: autokatalyzátor, platina, paládium, ródium, nerez, recyklácia, hydrometalurgia

Abstrakt. Vyraďené autokatalyzátory obsahujú zaujímavé množstvá ušľachtilých kovov platiny, paládia a ródia podľa druhu autokatalyzátora, čím sa stávajú možným zdrojom týchto kovov. V predloženej práci sa študovala možnosť hydrometalurgického spracovania vyraďených autokatalyzátorov v prostredí kyseliny chlorovodíkovej s oxidačným činidlom peroxidom vodíka. Dosiahli sa výťažnosti na úrovni 98 % Pd, 90 % Pt a 79 % Rh pri 65 °C počas troch hodín lúhovania. Vylúhované ušľachtilé kovy sa následne selektívne získali z lúhovacích roztokov pomocou kvapalinovej extrakcie.

Úvod

Autokatalyzátor je technické zariadenie vo výfukovom systéme spaľovacieho motora, ktorého úlohou je upraviť zloženie výfukových plynov do neho vstupujúcich tak, aby na výstupe obsahovali menší, najlepšie nulový podiel exhalátov alebo emisií. Je väčšinou konštruovaný ako keramické teleso valcového tvaru s množstvom malých kanálikov. Ich povrch, v závislosti od typu obsahuje katalytickú látku. Takéto riešenie zabezpečuje čo najväčšiu pracovnú plochu, pri minimálnych rozmeroch. Zvolený materiál zároveň umožňuje dosahovať a udržať vysokú pracovnú teplotu.

V hrubom delení sa rozoznávajú autokatalyzátory z benzínových a z dieselových motorov. Množstvo platiny, paládia a ródia v autokatalyzátoroch sa významne líši v závislosti od typu vozidla, výrobcu, krajiny, roku a ďalších faktorov. Priemerný obsah platiny v katalyzátore sa pohybuje od 0.152 g do 2.16 g, paládia od 0.384 do 2.8 g a ródia od 0.036 do 0.376 g v závislosti od toho, či sa jedná o benzínový alebo dieselový autokatalyzátor.

Spracovaním autokatalyzátorov sa venuje niekoľko spoločností na svete, kde sa tieto spracovávajú pyrometalurgickým, hydrometalurgickým alebo kombinovaným spôsobom. Medzi najväčšími spracovateľmi autokatalyzátorov a katalyzátorov z chemického priemyslu patria spoločnosti Umicore, Belgicko a Johnson Matthey, Veľká Británia [1]. Ďalšie spoločnosti, ktoré sa zaoberajú spracovaním autokatalyzátorov sú Gulf Chemical & Metallurgical Corporation, USA, Globe Metal, Kanada, Heesung PMTech, Južná Korea, využívajúce kombinovaný spôsob spracovania a ďalej Furuya Metal, Japonsko a Safina, Česko, ktoré aplikujú pyrometalurgický plazmový proces [1].

Na Slovensku sa použité autokatalyzátory nespracovávajú, avšak existujú spoločnosti, ktoré sa zaoberajú výkupom použitých autokatalyzátorov. Oficiálne nie je známe, aký je ďalší postup spracovania týchto vykúpených autokatalyzátorov.

Získavanie a rafinácia kovov platinovej skupiny z autokatalyzátorov je vzhľadom na cenu týchto kovov ekonomicky výhodná. Vzhľadom na reálne dosiahnuteľné množstvá vyradených autokatalyzátorov je optimálnym spôsobom spracovania hydrometalurgický, v ktorom sa v prvom rade oddelia od seba kovový plášť a keramická vložka. Táto sa podrví, resp. pomelie a podrobí sa lúhovaniu vo vhodnom vodnom prostredí. Následným krokom je získanie platinových kovov z lúhovacieho roztoku a jeho úprava na komerčnú formu.

Platinové kovy možno z autokatalyzátorov získavať lúhovaním v kyslých alebo zásaditých lúhovacích médiách, najčastejšie s použitím oxidačných činidiel. Lúhovanie môže prebiehať za normálnych podmienok teploty a tlaku, alternatívou môže byť tlakové lúhovanie. Vzhľadom na zloženie autokatalyzátora sa v princípe môže jednať o dva prístupy pri spracovaní, kde je cieľom buď vylúhovanie nosného materiálu na báze γ Al_2O_3 , pričom kovy ostanú v nerozpustnom zvyšku alebo priama extrakcia kovov do výluhu.

Dong a kol. [2] uvádzajú, že γ Al_2O_3 rozpustené v kyseline alebo zásade prechádza na formu Al^{3+} , pričom môže tvoriť koloidy vzhľadom na hydrolyzu hliníka pri nevhodnom pH roztoku, čo spôsobuje problémy pri separácii fáz. V tomto procese sa lúhujú aj malé množstvo platinových kovov, preto je nasledujúcim krokom ich redukcia. Z výluhu následne možno získať aj Al_2O_3 , čím sa zabezpečí úplná recyklácia AKL.

Na priamu extrakciu kovov z autokatalyzátorov sa skúma využitie rôznych zmesí lúhovacích a oxidačných činidiel. Pomerne veľké množstvo štúdií sa venuje použitiu HCl ako základného lúhovacieho média s prídavkami oxidačných činidiel ako HNO_3 , Cl_2 , NaClO_3 , H_2O_2 a aplikujú sa tiež lúčavka kráľovská, alkalické kyanidy, jodidové lúhovacie činidlo a pod. [2-9].

Intenzifikačný prvkom pri lúhovaní za účelom zvýšenia efektivity procesu získavania kovov platinovej skupiny z autokatalyzátorov je použitie mikrovlnného žiarenia. Jafarifar a kol. [10] testovali získavanie Pt a Re z bimetalického katalyzátora použitím klasického a mikrovlnného lúhovania v lúčavke kráľovskej. Autori zistili, že mikrovlnné lúhovanie prebieha významne rýchlejšie s vyššou výťažnosťou a nižšou spotrebou kyseliny. K podobným výsledkom sa dopracovali aj Suoranta a kol. [11].

Získavanie kovov z výluhu je zásadným krokom pre vzájomnú separáciu záujmových kovov a získanie produktu s vysokou čistotou. Medzi klasické metódy možno zaradiť adsorpciu na vhodnom sorbente a zrážanie. Moderným trendom je kvapalinová extrakcia, pomocou ktorej možno dosiahnuť vysokú selektivitu.

Lee a kol. [12] skúmali použitie kvapalinovej extrakcie pre získavanie paládia a platiny z chloridových výluhov po lúhovaní autokatalyzátorov. Ako extrakčné činidlo sa použil tri-*n*-butyl fosfát (TBP) v koncentrácii 0.0018-0.183 M rozpustený v petroleji pre selektívnu extrakciu Pd aj pri nízkych koncentráciách. Dosiahla sa úplná extrakcia paládia a 99 %-ná extrakcia platiny.

Aplikáciou kvapalinovej extrakcie na získanie platinových kovov z výluhov po lúhovaní autokatalyzátorov sa zaoberali aj Marinho a kol., Kumar a kol. a Jha M.K a kol. [13-15] využitím extrakčných činidiel typu Aliquat, Alamin, D2EHPA, TBP, Cyanex. Klasickým rozpúšťadlom je petrolej, okrem petroleja používali chloroform, benzonitril, toluén, xylén, izopropylalkohol a benzén.

Roztoky s obsahom kovov platinovej skupiny po kvapalinovej extrakcii sa môžu spracovávať zrážaním alebo kryštalizáciou za vzniku solí, ktoré sa následne podrobia žihaniu, resp. kalcinácii, za vzniku práškových kovov. Ďalšou možnosťou je získavanie KPS elektrolýzou z vodných roztokov.

Experimentálna časť

Platina, paládium a ródium tvoria chlorokomplexy v kyslých chloridových roztokoch. Platina je prítomná hlavne ako dvoj a štvormocná. Pre tieto mocnosti tvorí v chloridových

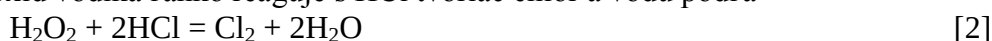
roztokoch chlorokomplexy s koordinačným číslom 4 a 6. V prípade paládia dvoj a štvormocné zlúčeniny tvoria tuhé látky s koordinačným číslom 4 a 6. Najstabilnejšie zlúčeniny ródia sú trojmocné a ródium má tendencie tvorby komplexných iónov s koordinačným číslom 6.

Vzhľadom na to, že platina, paládium aj ródium patria medzi ušľachtilé kovy, nebudú reagovať v neoxidačnom prostredí. Keďže najbežnejšia kyselina s obsahom chlóru kyselina chlorovodíková je neoxidačná kyselina, reakcie s ušľachtilými kovmi s ňou nebudú prebiehať v reálnom čase. Preto je potrebné do systému pridávať nejaké oxidačné činidlo. Dostupným a nekomplikovaným činidlom je peroxid vodíka H_2O_2 .

K najbežnejším chemickým reakciám platiny, paládia a ródia v systéme $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$ patria



Peroxid vodíka ľahko reaguje s HCl tvoriac chlór a vodu podľa



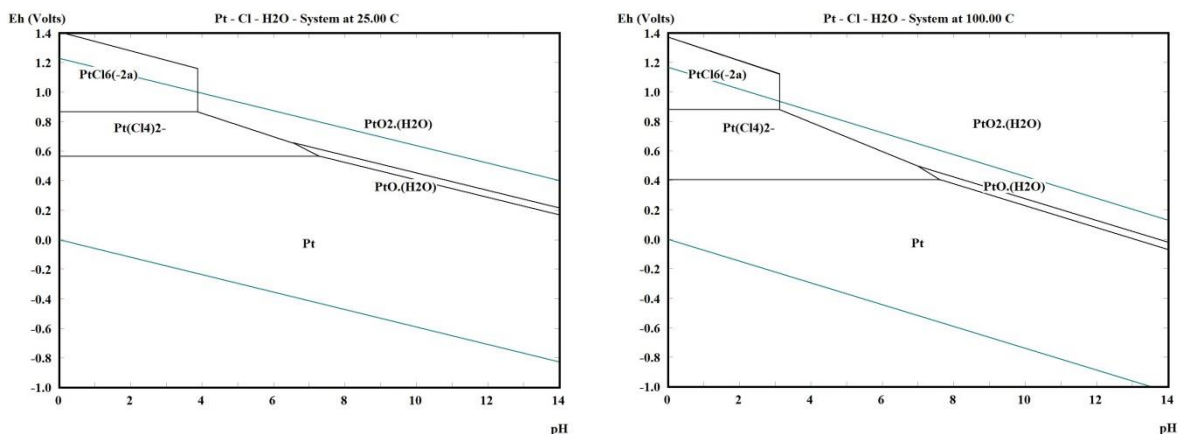
Vytvorená aktívna zložka, t.j. chlór v roztoku reaguje s paládiom podľa



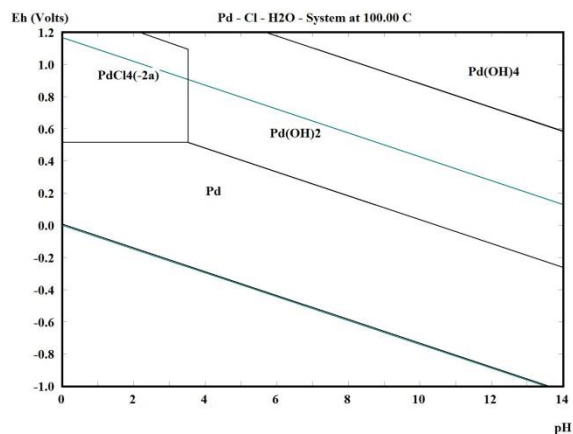
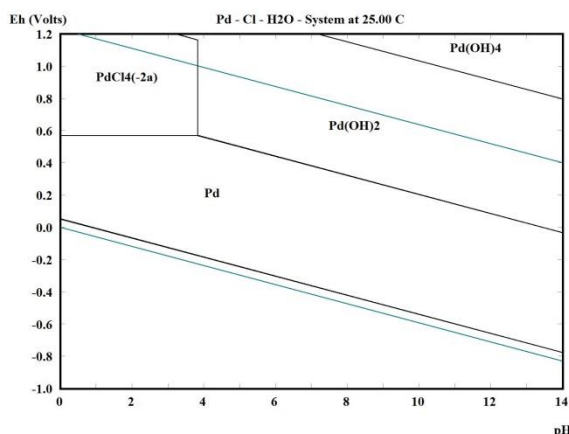
Analogické reakcie prebiehajú s prítomnou platinou a ródium uvažujúc nasledovné elektródové reakcie



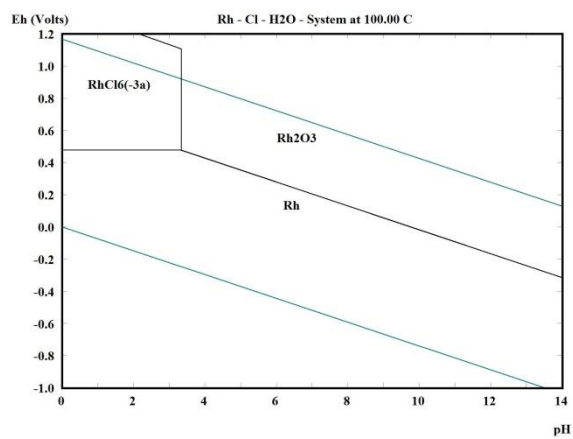
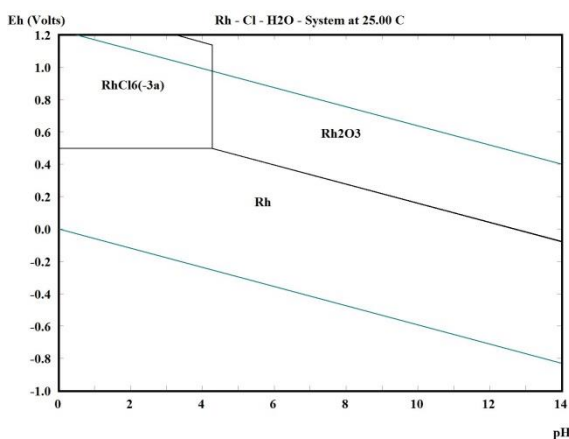
Chovanie sa jednotlivých zložiek v danom systéme a pri danej teplote možno študovať za použitia diagramov E-pH alebo potenciál – pH diagramov.



Obr.1 E-pH diagram systému $\text{Pt} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ pri 25 a 100 °C



Obr.2 E-pH diagram systému Pd - Cl – H₂O pri 25 a 100 °C



Obr.3 E-pH diagram systému Rh - Cl – H₂O pri 25 a 100 °C

Z uvedených diagramov vyplýva, že chlorokomplexy Pt, Pd a Rh iónov sa nachádzajú v oblasti stability vody. Oblasti rozpustnosti špecií Pt a Pd sú limitované výskytom oblastí stabilit hydroxidu Pd, resp. oxihydroxidu Pt v neutrálnej, resp. zásaditej oblasti diagramu.

Vplyv teploty v týchto prípadoch zrejme nehrá rolu, keďže diagramy pri teplotách okolia a medznej teplote 100 °C sú veľmi podobné.

Pre experimenty boli k dispozícii tri benzínové a tri dieselové použité autokatalyzátory, obr. 4.



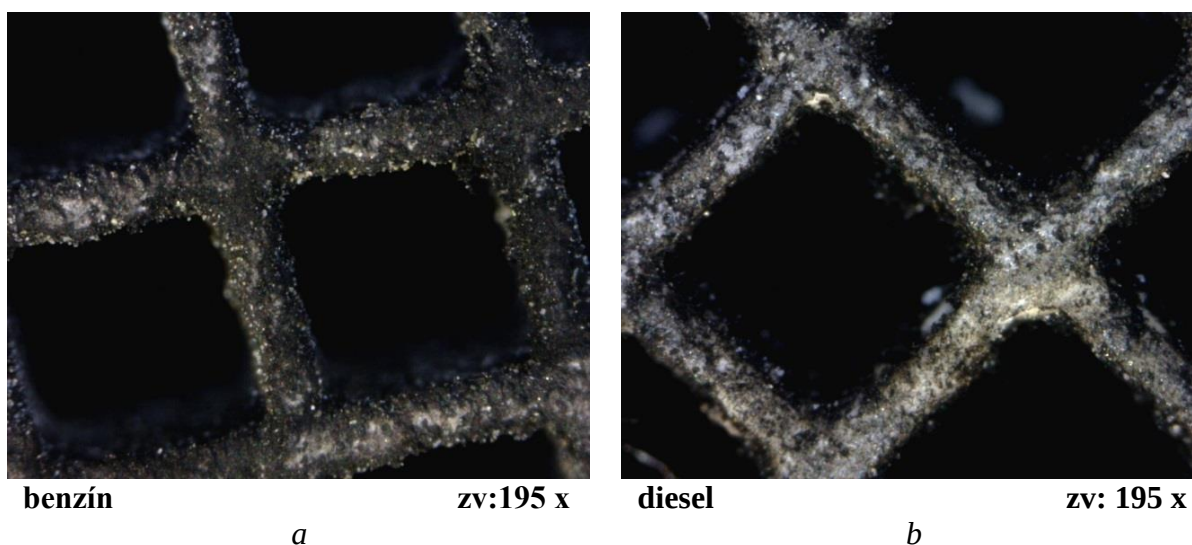
Obr. 4 Autokatalyzátory pre experimenty

Obr. 5 zobrazuje pohľad na rozobratý experimentálne použitý autokatalyzátor.



Obr. 5 Rozobratý autokatalyzátor.

Detailnejší pohľad na vnútro použitého katalyzátora je zobrazený na obr. 6.



Obr. 6 Detailný pohľad na vnútro a) benzínového a b) dieselového katalyzátora

V oboch prípadoch možno identifikovať prítomnosť trblietavých zložiek, pripomínajúcich kovové častice, obr. 7.



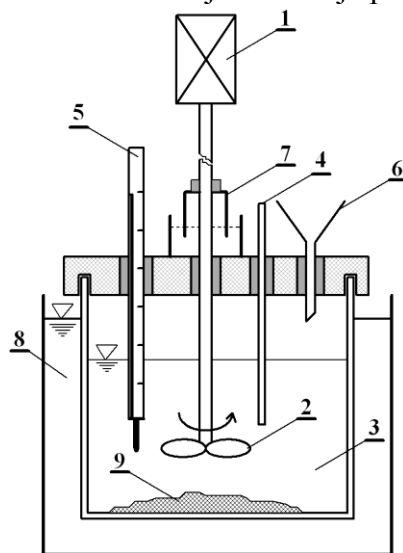
Obr. 7 Detailný pohľad trblietavé častice vnútra katalyzátora

Jednotlivé súčasti katalyzátora boli na základe vizuálneho pozorovania oddelené a podrobené meraniu rentgenovou difrakčnou fázovou analýzou. Difrakčnou fázovou analýzou keramickej časti katalyzátora sa preukázalo, že táto je tvorená kordieritom $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{20}\text{O}_{72}$. Difrakčná fázová analýza trblietavých zložiek naznačuje, že tieto sa skladajú z oxidov céru a zirkónia a sú tam náznaky prítomnosti ušľachtilých kovov.

Obsah ušľachtilých kovov v skúmanej vzorke bol: 0.33 % Pt, 0.21 % Pd a 0.03 % Rh.

Vzorky sa pomleli na jednotnú veľkosť zrna $-100\ \mu\text{m}$ za účelom homogenizácie a zároveň zväčšenia reakčného povrchu.

Lúhovacie experimenty sa realizovali v klasickej lúhovacej aparátúre, zobrazenej na obr. 8.



Obr. 8 Schéma aparátúry pre lúhovanie autokatalyzátorov

- 1- náhon miešadla s konštantne nastaviteľnými otáčkami, 2 – miešadlo, 3- lúhovací rmut, 4- odber kvapalnej vzorky, 5- teplomer, 6- otvor pre vnesenie vzorky a lúhovadla, 7- sifónový uzáver, 8- termostat, 9- tuhá vzorka

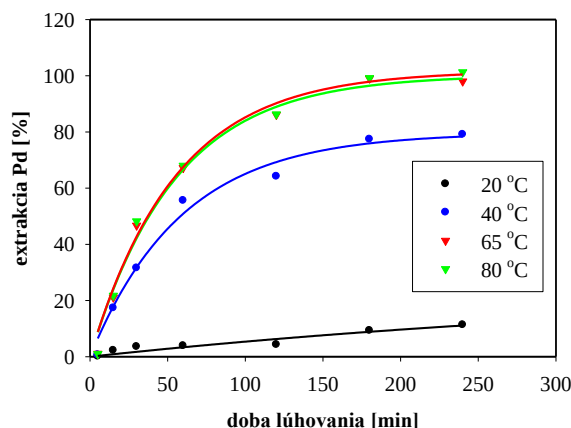
Experimenty lúhovania sa realizovali v sklenenom reaktore, ktorý bol ponorený do termostatu s cieľom udržania nastavenej teploty lúhovania. Samotný lúhovací experiment prebiehal nasledovne: do reaktora sa nalial vodný roztok kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii 30%. Po dosiahnutí požadovanej teploty sa do roztoku vsypala prášková vzorka pomletého katalyzátora o stanovenej hmotnosti. Po troch minútach sa do reaktora prilial roztok peroxidu vodíka o stanovenej koncentrácii v množstve 30 ml. Rmut sa premiešaval skleneným miešadlom rýchlosťou 200 ot/min. V pravidelných stanovených intervaloch sa odoberala kvapalná vzorka za účelom chemickej analýzy na prítomnosť Pt, Pd a Rh metódou atómovej absorpčnej analýzy na analyzátore Thermo 3300.

Dosiahnuté výsledky

Optimálne podmienky extrakcie požadovaných kovov do roztoku sú funkciami jednotlivých premenných teploty lúhovania, doby lúhovania, množstva a koncentrácie HCl, množstva a koncentrácie H_2O_2 , hustoty rmutu, prípadne ďalších premenných. Častým problémom je, že jednotlivé premenné majú navzájom signifikantný vplyv na celkovú extrakciu do roztoku.

Poradie experimentov s nastavenými jednotlivými premennými bolo preto podmienené optimalizáciou jednotlivých premenných s tým, že ostatné boli fixované.

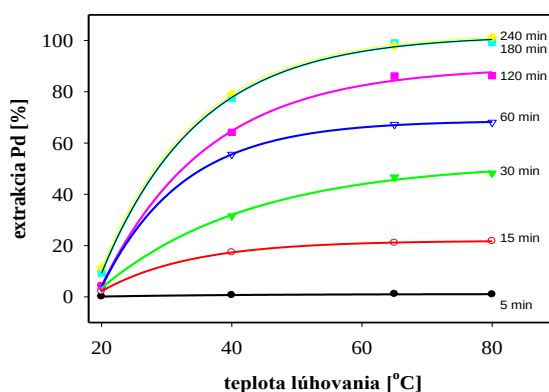
Výsledky základných experimentov štúdia vplyvu teploty na extrakciu paládia v čistom roztoku HCl bez prídavku peroxidu vodíka je zobrazený na obr. 9.



Obr. 9 Teplotná závislosť vylúhovania Pd v čistom roztoku HCl bez prídavku H_2O_2

Z výsledkov vyplýva, že teplota lúhovania $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ je dostatočná na vysokú extrakciu paládia do roztoku, blížiacu sa 100 %. Ďalšie zvyšovanie teploty je prakticky bezvýznamné, keďže výtlačnosti sú prakticky identické. Preto sa všetky ďalšie experimenty realizovali pri $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Vplyv doby lúhovania na extrakciu paládia je zobrazený na obr. 10.

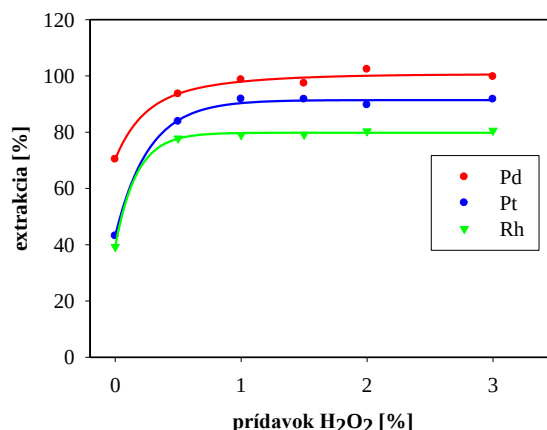


Obr. 10 Časová závislosť vylúhovania Pd v čistom roztoku HCl bez prídavku H_2O_2

Z výsledkov vyplýva, že doba lúhovania 180 minút je dostatočná na maximálnu extrakciu paládia do roztoku a ďalšie predlžovanie experimentu je bezvýznamné, keďže priebeh kinetických kriviek v závislosti od teploty pri 180 a 240 minút je identický. Preto sa všetky ďalšie experimenty lúhovania realizovali počas troch hodín.

Stanovená teplota lúhovania $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ a doba lúhovania 180 minút reprezentuje optimalizované hodnoty pre lúhovanie v čistej HCl bez prídavku oxidačného činidla. Napriek tomu, že HCl nie je oxidačná kyselina, proces extrakcie prebieha, hoci sledované kovy Pt, Pd a Rh patria do skupiny ušľachtilých kovov z vysokým elektródovým potenciálom. Dôvod je v tom, že proces lúhovania prebieha cestou tvorby chlórkomplexov.

Za účelom zefektívnenia lúhovania sa realizovali experimenty v ktorých sa do rmutu počas lúhovania pridávalo oxidačné činidlo peroxid vodíka o koncentrácii 35 % v celkovom objeme 1 až 3 % objemu HCl. Výsledky sú zobrazené na obr. 11



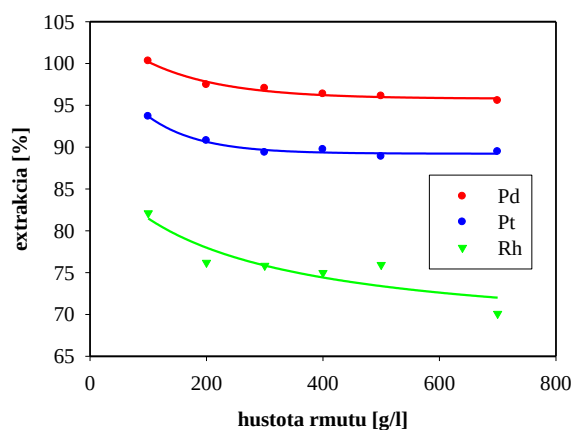
Obr. 11 Závislosť extrakcie Pt, Pd a Rh od prídavku H₂O₂ do lúhovacieho roztoku

Ukázalo sa, že prídavok peroxidu vodíka má veľmi pozitívny vplyv na proces vylúhovania ušľachtilých kovov do roztoku. Už malé množstvo – okolo 1% prídavku – zefektívni proces do maximálnych možných hodnôt a ďalšie zvyšovanie množstva peroxidu je bezvýznamné.

Všetky doterajšie experimenty boli zamerané na optimalizáciu premenných lúhovania s cieľom optimalizácie celého procesu. Je samozrejmé, že použitie čo možno najnižšej teploty, prídavok čo možno najnižšieho množstva peroxidu a čo možno najnižšia doba procesu ekonomicky optimalizuje lúhovanie.

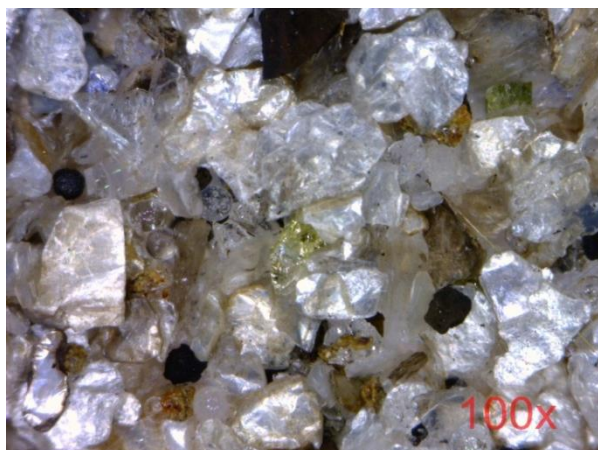
Dôležitým parametrom je však aj celkové množstvo kyseliny a hustota rmutu v procese lúhovania. Doterajšie experimenty prebiehali v relatívne riedkom rmut o hustote 100 g vzorky na liter roztoku. Reálne je takáto hustota nízka a negatívne by sa prejavila na celkovej ekonomike procesu. Preto je potrebné odskúšať praktické hodnoty hustoty rmutu pre lúhovanie.

Obr. 12 zobrazuje závislosť hustoty rmutu od extrakcie jednotlivých sledovaných kovov v rozmedzí 100 až 700 g/l. Hustota 700 g/l je už veľmi vysoká a rmut stráca svoju tekutosť.



Obr. 12 Závislosť extrakcie kovov od hustoty rmutu

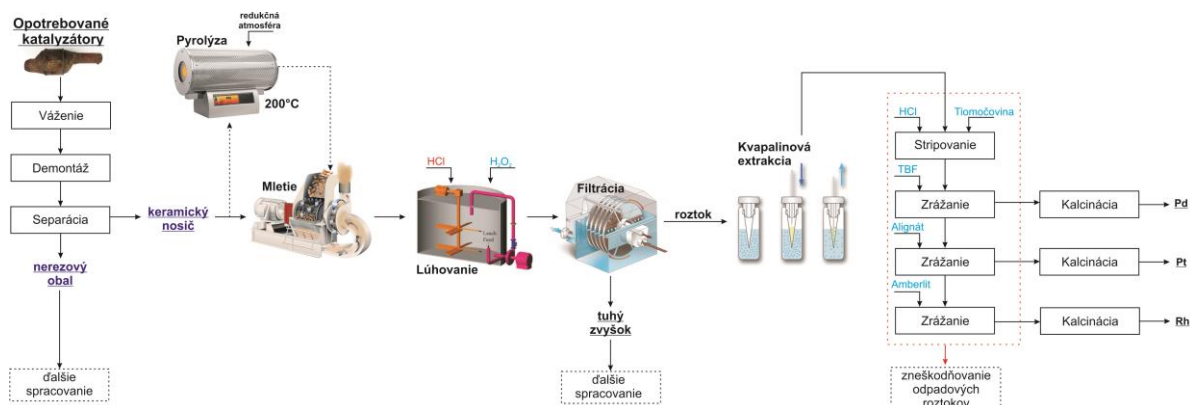
Podrobnejšie skúmanie ukázalo, že pôvodné zlatisté častice stratili lúhovaním svoju charakteristickú farbu a v nerozpustnom zvyšku ostali ako priehľadné vzhľadom pripomínajúce sklenené alebo krištáľové častice, obr. 13.



Obr. 13 Pohľad na pôvodne zlatisté častice po lúhovaní

Rentgenová difrakčná fázová analýza častíc po lúhovaní preukázala prítomnosť oxidu a silikátu zirkónia, oxidu hlinitého a oxidu kremičitého.

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že hydrometalurgický spôsob recyklácie ušľachtilých kovov Pt, Pd a Rh z vyradených autokatalyzátorov je cesta schodná a aplikovateľná v slovenských podmienkach bez zvláštnych nárokov na zariadenie, alebo špecializovanú technológiu. Na základe uvedených výsledkov sa navrhla schéma linky spracovania opotrebovaných autokatalyzátorov nasledovne, obr. 14.



Obr. 14 Schéma linky spracovania opotrebovaných autokatalyzátorov

Podakovanie

Táto práca riešená v rámci projektu Recyklačného fondu č. P 1179012016 Integrovaná výskumná platforma zhodnocovania jednotlivých prúdov odpadov najmä z automobilového priemyslu. Táto práca bola tiež podporená agentúrou MŠVVaŠ SR v rámci projektu APVV-14-0591 a v rámci riešenia projektu VEGA 1/0724/17.

Použitá literatúra

- [1] T. Havlik, A. Miškufová, D. Oráč, Z. Takáčová, Integrovaná výskumná platforma zhodnocovania jednotlivých prúdov odpadov najmä z automobilového priemyslu, Časť 3: Spracovanie použitých automobilových katalyzátorov, Košice, jún 2016, s.39
- [2] H. Dong a kol., Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review, *International Journal of Mineral Processing*, 145 (2015) 108-113
- [3] A. Fornalczyk, A. a kol., Removal of platinum group metals from the used autocatalytic converter, *Metalurgija* 48 (2009) 133-136
- [4] J. de Aberasturi a kol., Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters, *Minerals Engineering*, 24, 6 (2011) 505–513
- [5] S. Chen a kol., Effect of O₂, H₂ and CO pretreatments on leaching Rh from spent autocatalysts with acidic sodium chlorate solution, *Hydrometallurgy*, 144-145 (2014) 69-76
- [6] M.A. Barakat a kol., Recovery and separation of palladium from spent catalyst, *Applied Catalysis A: General* 301(2006) 182–186
- [7] P. Grumett, Precious metal recovery from spent catalysts, *Platin. Met. Rev.* 47, 4, (2003) 162–166
- [8] M.K. a kol., Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review, *Hydrometallurgy*, 133 (2013) 23-32
- [9] J. Chen a kol., A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation, *Hydrometallurgy* 82 (2006) 164–171
- [10] D. Jafarifar a kol., Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst, *Hydrometallurgy* 78 (2005) 166–171
- [11] T. Suoranta a kol., Recovery of palladium, platinum, rhodium and ruthenium from catalyst materials using microwave-assisted leaching and cloud point extraction, *Hydrometallurgy* 154 (2015) 56-62
- [12] J. Y. Lee a kol., Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst, *Separation and Purification Technology*, 73 (2010) 213-218
- [13] R.S. Marinho R.S. a kol., Recovery of platinum from spent catalysts by liquid-liquid extraction in chloride medium, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 488-494
- [14] J.R. Kumar J.R. a kol., Comparisom of liquid-liquid extraction studies on platinum (IV) from acidic solutions using bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid, *Separation and Purification Technology*, 63 (2008) 184-190
- [15] M.K. Jha a kol., Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review, *Hydrometallurgy*, 142 (2014) 60-69