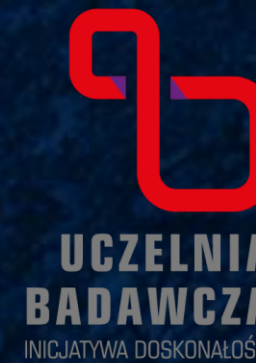




Politechnika
Śląska



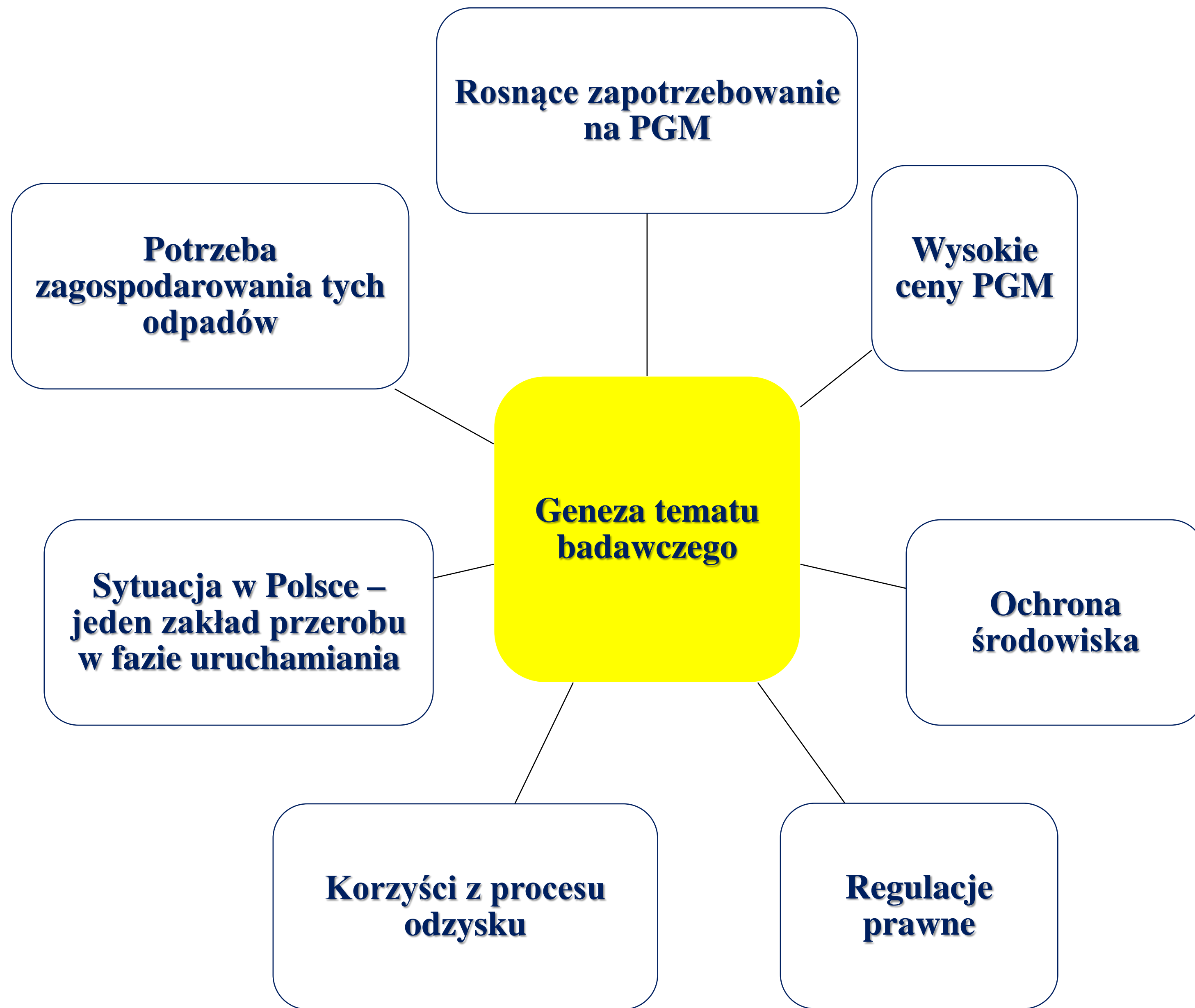
MOŻLIWOŚĆ ODZYSKU PLATYNOWCÓW ZE ZUŻYTYCH KATALIZATORÓW SAMOCHODOWYCH

Mariola Saternus, Agnieszka Fornalczyk,
Władysław Gąsior, Sylwia Terlicka, Adam Dębski

Najważniejsze odpady zawierające platynowce (PGM)

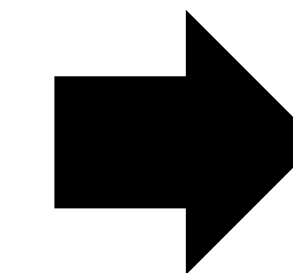
- ❑ **katalizatory z przemysłu samochodowego** –
zastosowanie: **Pt (38%), Pd (66,6%), Rh (79,9%)**
- ❑ **elektronika**: układy scalone, tranzystory, diody, kontaktrony,
listwy krawędziowe obwodów drukowanych (PCB) –
zastosowanie: **Pt (2,5%), Pd (12,4%), Rh (0,6%)**
- ❑ **pasty polerskie, wióry i ścierniwo z przemysłu jubilerskiego** –
zastosowanie: **Pt (33,8%), Pd (4,6%)**
- ❑ **katalizatory i sita molekularne z przemysłu chemicznego** –
zastosowanie: **Pt (5,6%), Pd (5,5%), Rh (8,6%)**





Produkcja i zapotrzebowanie na (PGM) – rok 2022

	Pt	Pd	Rh
Zapotrzebowanie, tony	194,8	309,0	31,0
Zapotrzebowanie - przemysł samochodowy, tony	85,9	262,8	29,7
Produkcja (całkowita), tony	217,9	292,5	32,1
Recykling, tony	45,8	96,3	10,5
Recykling z przemysłu samochodowego, tony	36,0	81,9	10,5



Cena
PGM
(2023) za 1 kg:

- Pt
137 340,65 PLN
- Pd
198 696,56 PLN
- Rh
1 306 653,55 PLN

<https://matthey.com/documents/161599/404086/PGM+Market+Report+May23.pdf>

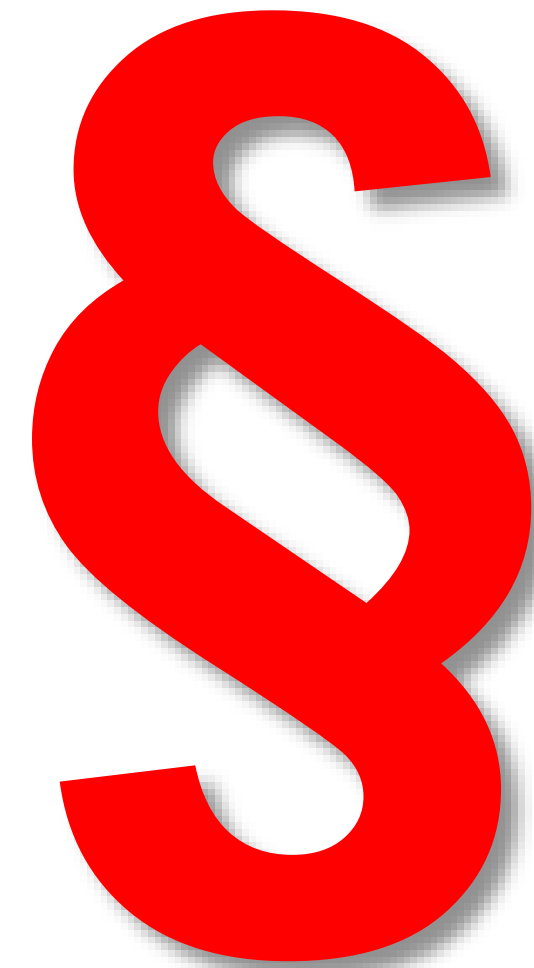
<https://mennica-rosenberg.pl/cena-rodu>;

30.08.2023

Regulacje prawne



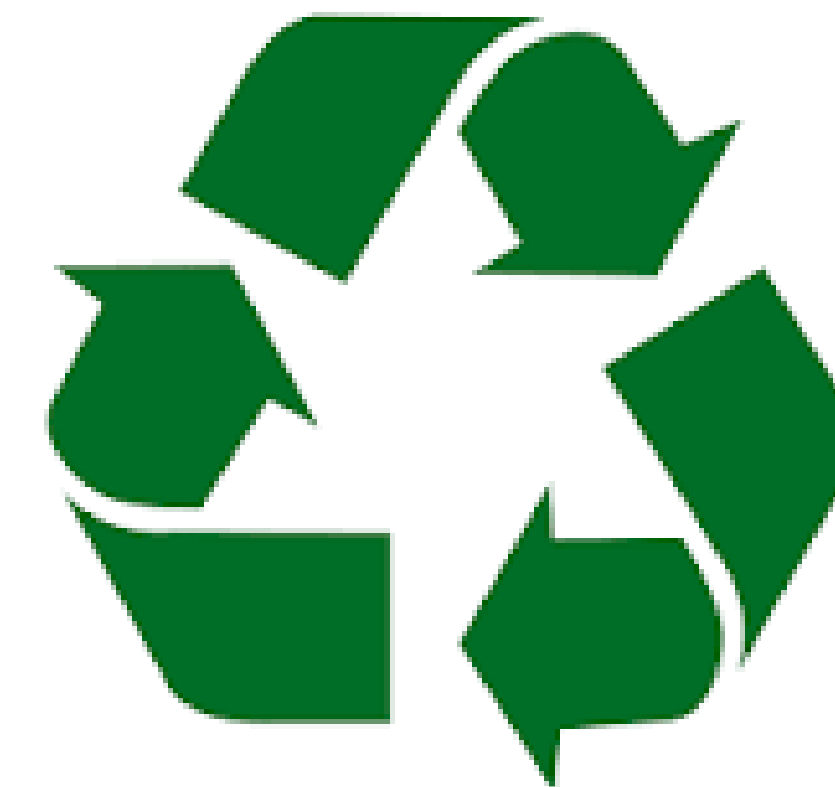
- od 1993 roku **katalizator jest obowiązkowym elementem wyposażenia** każdego nowego auta
- EURO 6 (Europejski standard emisji spalin) – najnowsza norma** – obniżyła limity ilości NOx wydzielanych przez samochody z silnikami diesla; zmniejszono dopuszczalny średni poziom emisji CO₂
- w strefach czystego transportu samochody spełniające wymogi normy **EURO 6 będą mogły poruszać się do 2035 roku** (o pięć lat dłużej niż pojazdy spełniające EURO 5)
- polskie prawo nakłada na przedsiębiorców obowiązek **prowadzenia gospodarki odpadami zgodnie z zasadami hierarchii**, które określają kolejność działań, jakie mogą być podejmowane w celu minimalizacji negatywnego wpływu na środowisko, zgodnie z nimi przedsiębiorcy powinni m.in. zapobiegać powstawaniu odpadów, ograniczać ich ilość oraz usuwać zużyte materiały w sposób zapewniający minimalny wpływ na środowisko
- od 2020 roku przedsiębiorstwa zobowiązane są przeprowadzać ewidencję odpadów **za pośrednictwem systemu BDO, czyli bazy danych o produktach i opakowaniach** oraz o gospodarce odpadami - dotyczy to również warsztatów naprawczych



Korzyści z procesu odzysku

Aby otrzymać **1 kg platyny**, potrzeba wydobyć **150 Mg rud** z głębokości 1000 m; w trakcie tego procesu uzyskuje się **400 Mg odpadów**.

Taką samą ilość platyny można uzyskać z procesu **przerobu 2 Mg zużytych** katalizatorów



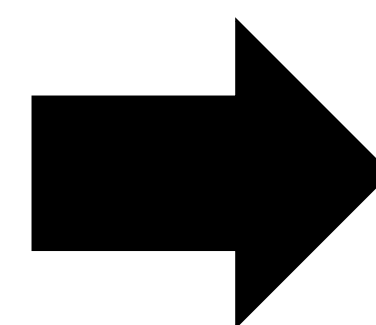
Ceny zużytych katalizatorów

katalizator nowy

- Porsche Spyder - 25000 zł
- Ferrari F430 - 16000 zł
- Nissan Primera X-Trail - 11500 zł
- Audi A6 - 4300-5800 zł
- BMW – 5400 zł

Katalizator zużyty

- BMW – 830-1100 zł
- Ford Focus - 330 zł
- Mercedes - 885 zł
- Audi – 300-1000 zł
- VW – 350-1100 zł



Cena zależy od rodzaju zastosowanego metalu, stopnia zużycia, jego zawartości, a także kursów cen za te pierwiastki, które ulegają wahaniom



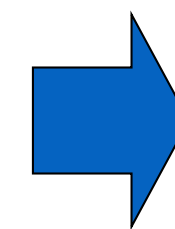
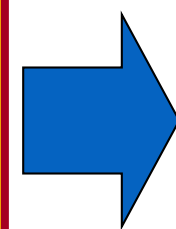
Funkcja katalizatorów i ich budowa

Pt, Pd, Rh
pełnią funkcje katalityczne

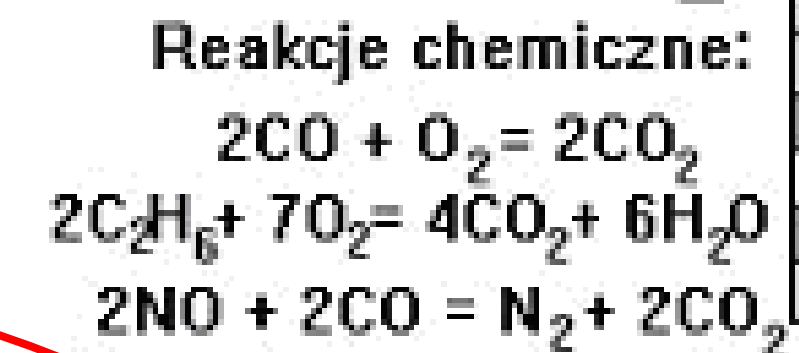
Rodzaje katalizatorów:
na nośnikach ceramicznych
i metalowych



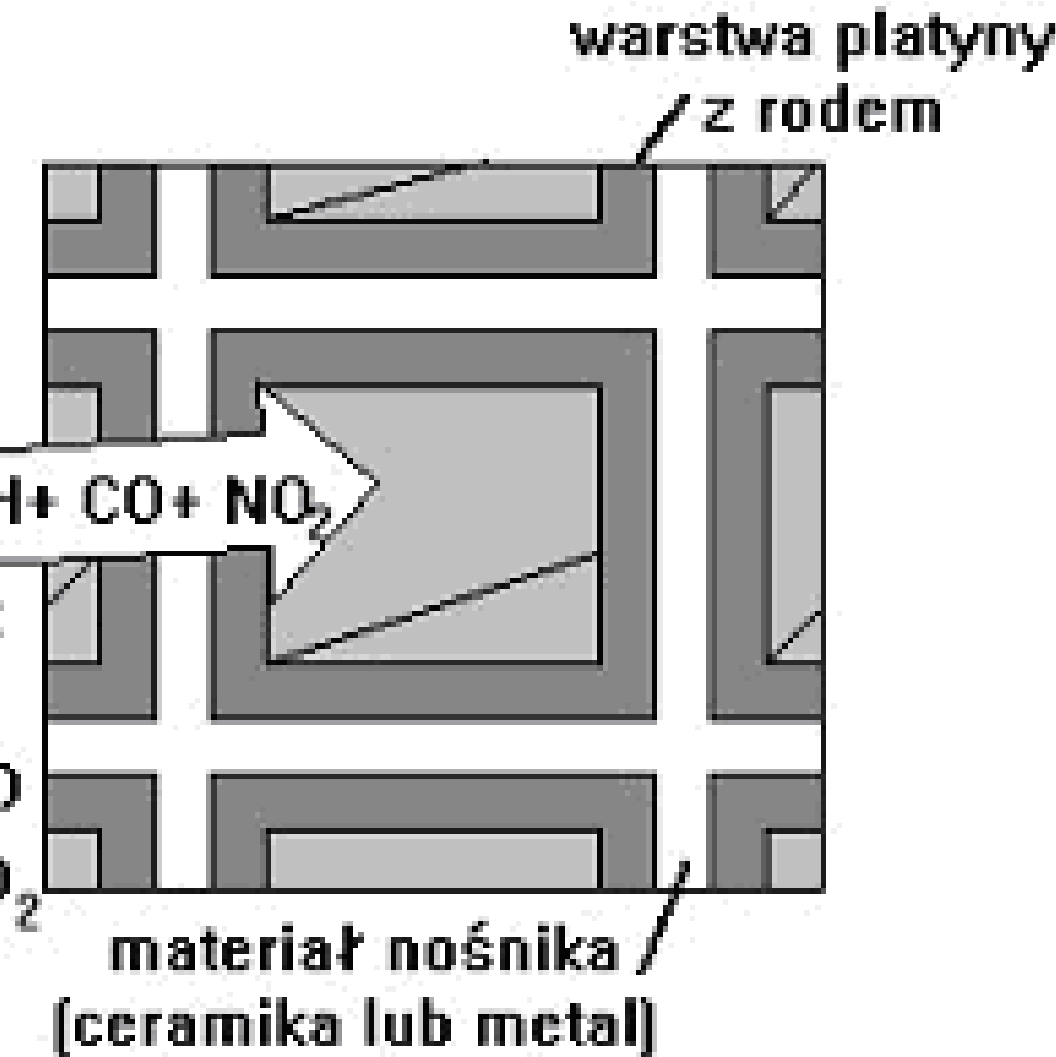
HC
NO_x
CO



H₂O
N₂
CO₂



CH + CO + NO₂



zawartość
platynowców wynosi
1,42 - 1,76 g/dm³

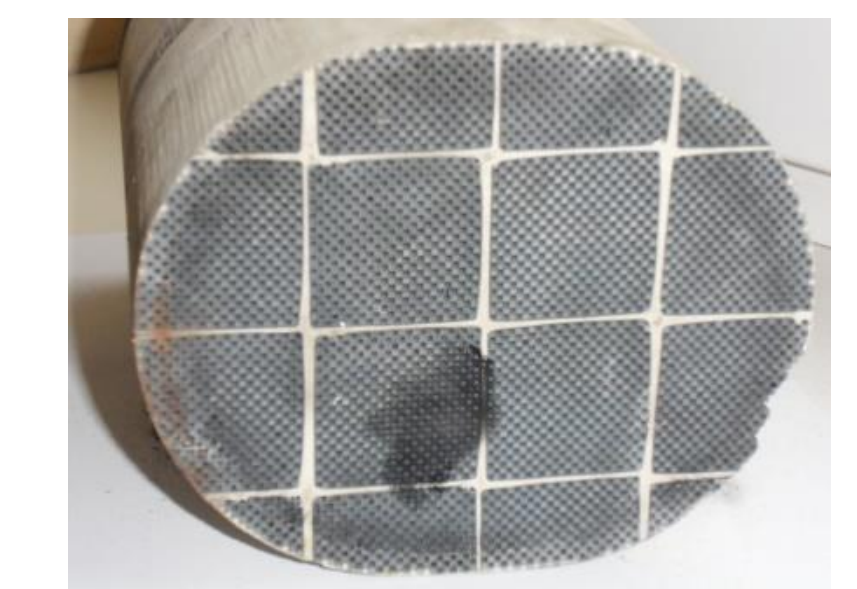
Trwałość katalizatorów samochodowych jest oceniana na **80 000 – 90 000 km.**

Fornalczyk A., Saternus M.; 2009, *Removal of platinum group metals from the used auto catalytic converter*, Metalurgija, 48 (2), s. 133-136

Saternus M., Fornalczyk A., Cebulski J.; 2014, *Analysis of Pt content in used auto catalytic converter carriers and the possibility of its recovery*, Arch. Metall. materials, 59 (2), 557-564

Rodzaje katalizatorów

- ❑ najbardziej popularnym typem katalizatorów samochodowych jest **TWC-C** – Three Way Catalyst-ceramic oraz **TWC-M** – Three Way Catalyst-metallic; katalizatory te nazywane są trójfunkcyjne, ponieważ: redukują NOx do wolnego azotu i tlenu oraz utleniają CO i HC na CO₂ i wodę
- ❑ samochody wyposażone w silniki Diesla wymagają stosowania innego typu katalizatora **Diesel Oxidation Catalyst (DOC)** oraz filtrów cząstek stałych **Diesel Particulate Filters (DPF)**, stosowanie filtra cząstek stałych jest niezbędne ze względu na dużą ilość cząstek stałych powstałych przy spalaniu paliwa w silnikach Diesla
- ❑ katalizator **SCR (Selective Catalytic Reduction)** jest rodzajem katalizatora stosowanego w samochodach z silnikami diesla, który ma na celu redukcję emisji szkodliwego tlenku azotu przy pomocy roztworu mocznika



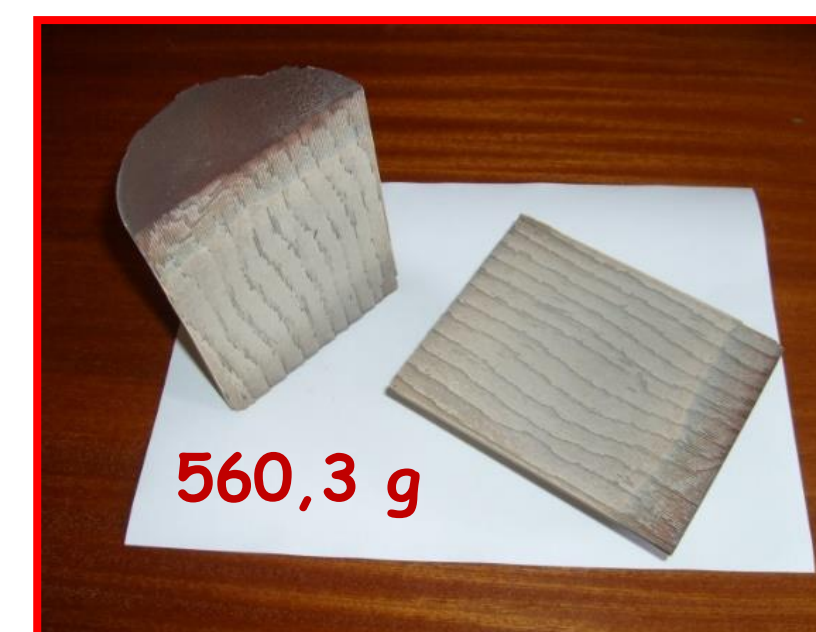
Charakterystyka nośnika katalizatora i jego przygotowanie

ceramiczny

masa krystaliczna składająca się z Al_2O_3 z dodatkami innych tlenków np. CeO_2 (15-30%); na odpowiednio przygotowaną powierzchnię monolitu nanoszone są metale szlachetne, zazwyczaj platyna, pallad lub rod; nośnik katalityczny otulony jest materiałem włóknistym (zapobiegającym przesuwaniu) i zamknięty jest w obudowie wykonanej z blachy nierdzewnej

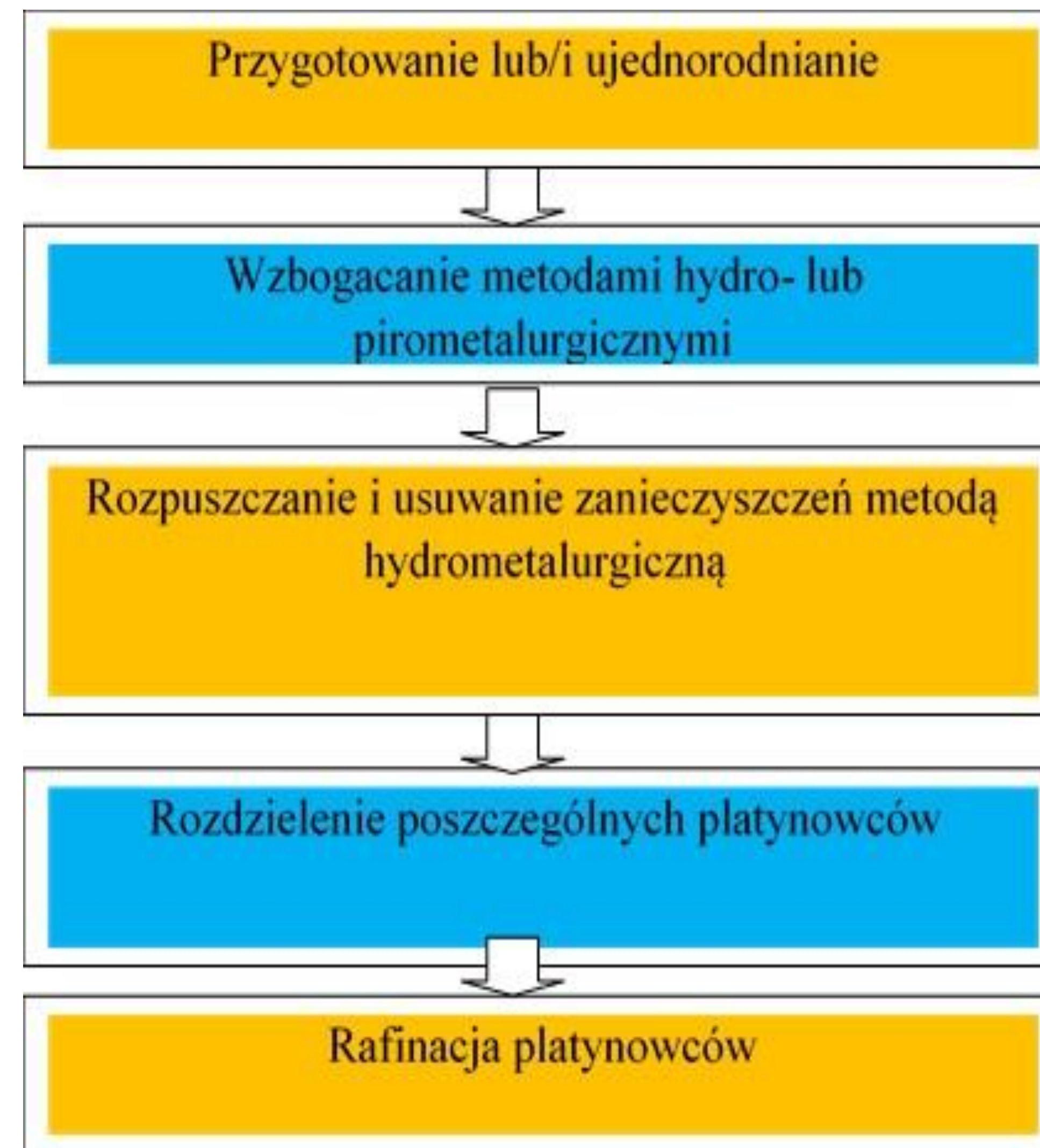
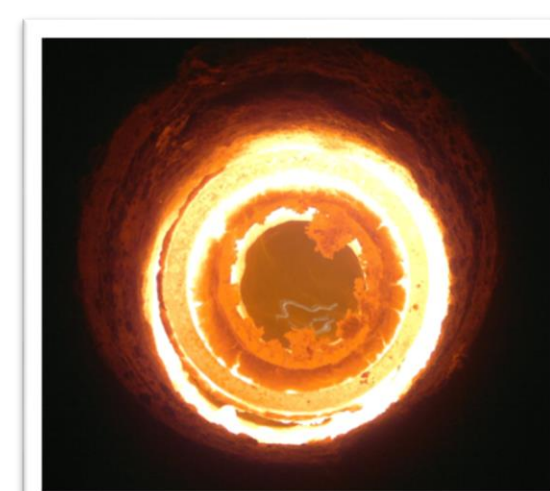
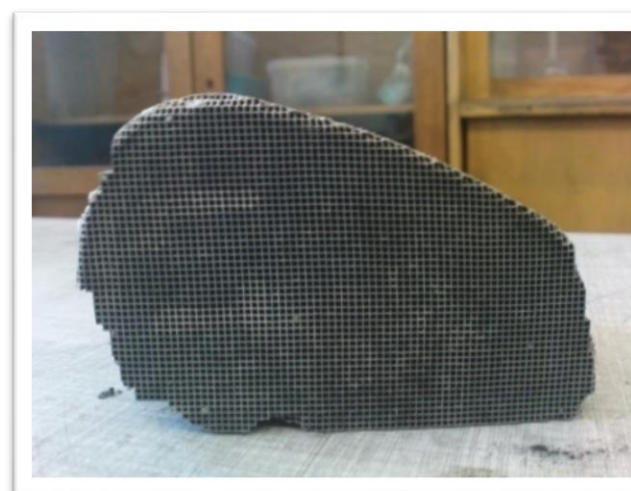
metalowy

folia żaroodporna Fe-Cr-Al z naniesionymi na jej powierzchni platynowcami; folia ta jest zawinięta w sposób maksymalnie zwiększający powierzchnię kontaktu z substancjami katalitycznymi, bardziej odporne na szoki termiczne i uszkodzenia mechaniczne



Metody przerobu zużytych katalizatorów

- pirometalurgiczne,
 - hydrometalurgiczne,
 - mieszane
- **Odpowiednie przygotowanie i ujednorodnienie** jest pierwszym etapem właściwego odzysku metali szlachetnych ze zużytych katalizatorów samochodowych.
 - Jeżeli zawartość platynowców w materiale wsadowym wynosi **poniżej 30%** konieczne jest **zagęszczenie wsadu**.



Metody przerobu zużytych katalizatorów

pirometalurgiczna

hydrometalurgiczna

Metoda Rose

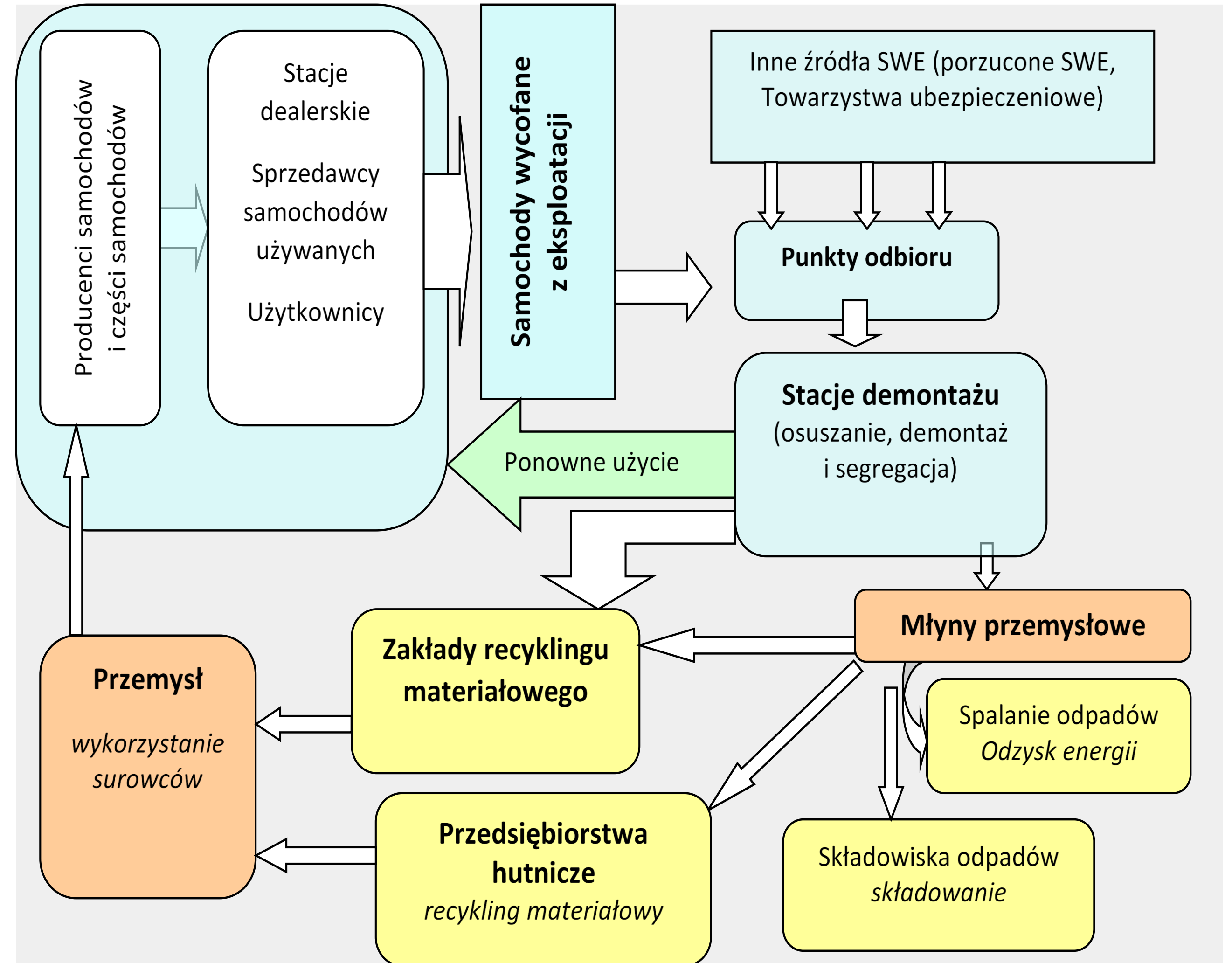
woda królewska

Metoda stapiania

ekstrakcja KCN

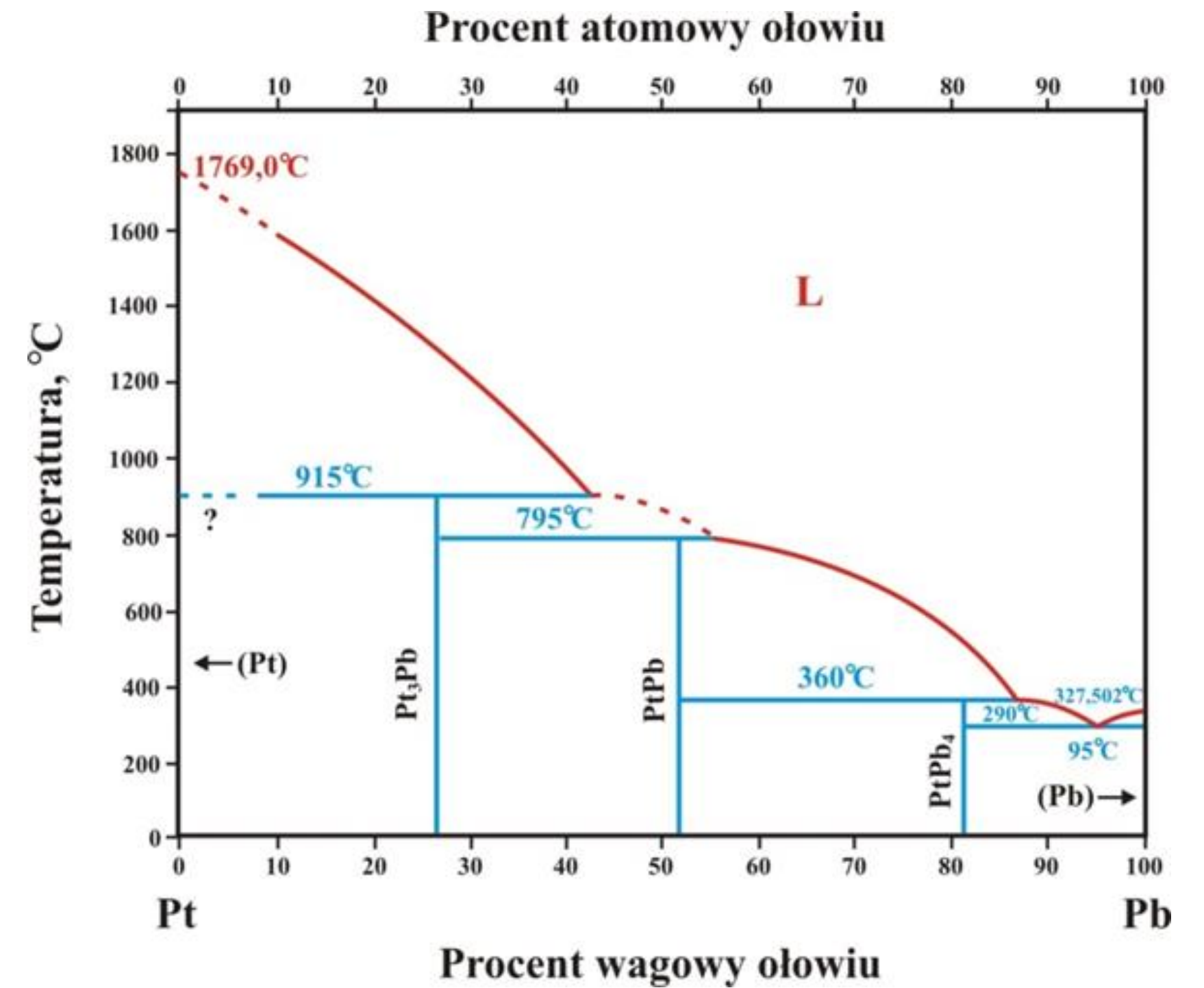
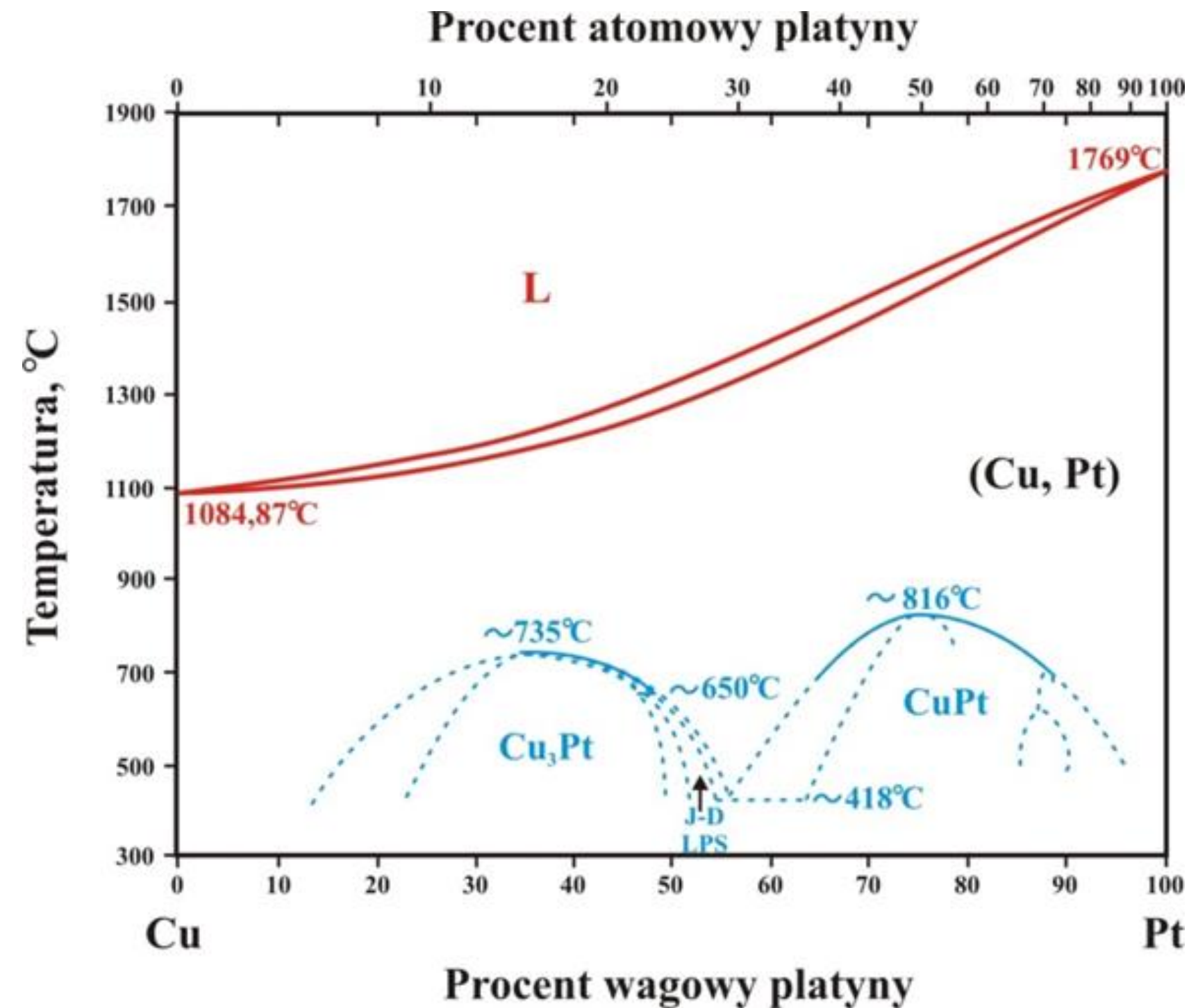
Metoda metalu zbieracza/kolektora

rozpuszczanie w kwasach: HCl, HNO₃, H₂SO₄; z udziałem tlenu, bromu, jodu, chloru i nadtlenku wodoru



Wybór metalu kolektora

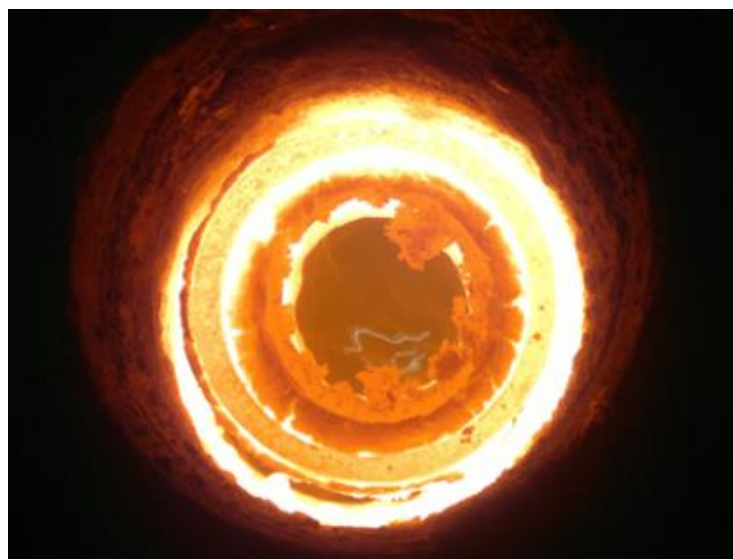
- Miedź
- Żelazo
- Ołów
- Nikiel
- Kamień miedziowy
- PCB



zawartość platyny, którą można zgromadzić w otrzymanym stopie to:

- dla temperatury 1723 K dla ciekłej miedzi około 60% Pt
- dla temperatury 673 K dla ciekłego ołowiu, około 15% Pt

Fornalczyk A.: Analiza możliwości wykorzystania zjawisk magnetohydrodynamicznych do intensyfikacji procesu odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016



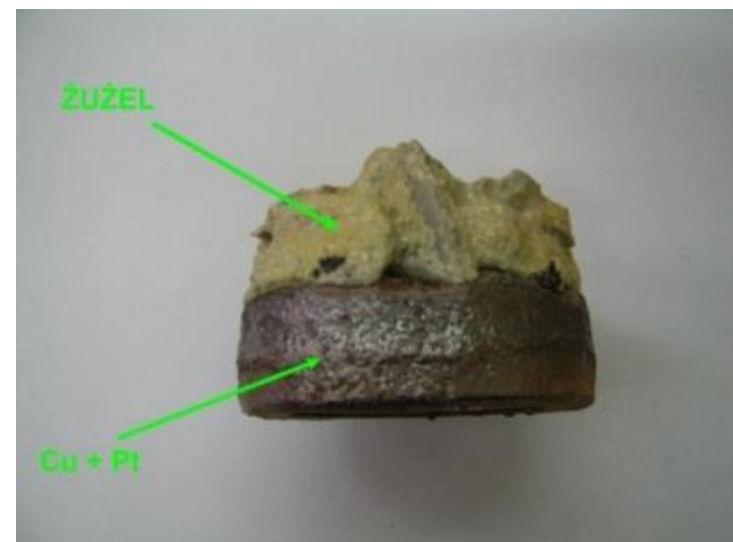
Przerób pirometalurgiczny:

Parametry procesowe:

Piec indukcyjny Elkon

T= 1723 K

t= 900 -1800 s



Przerób hydrometalurgiczny:

Elektrolit Cu 45g/dm³

i H₂SO₄ 200g/dm³

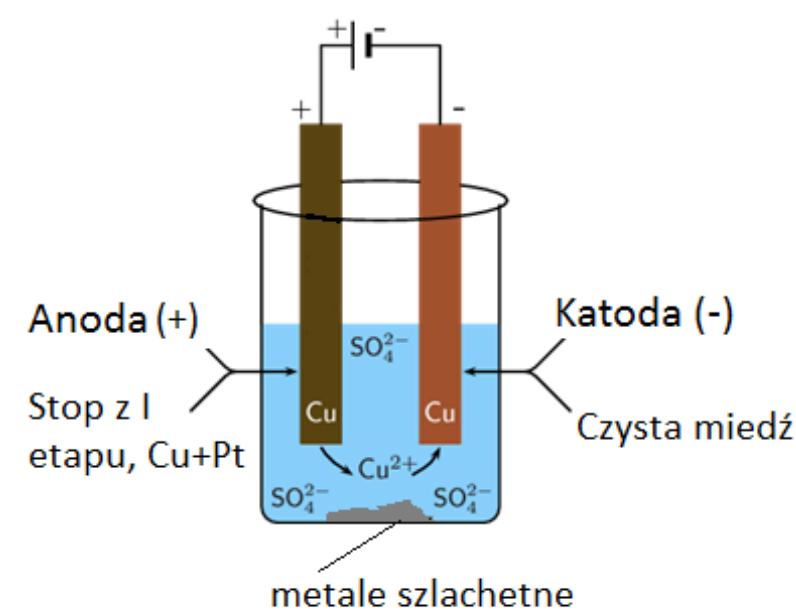
Gęstość prądowa=200 A/m²

t=113h

Badania wstępne – miedź jako metal kolektor

Lp	Masa nośnika [g]	Masa miedzi, [g]	Temp., [K]	Masa żużla, [g]	Masa stopu Cu+Pt, [g]	Zawart. Pt, [%]	Czas [min]
1	200	940.00	1723	205.92	919.18	0.0049	15
2	300	837.98	1723	302.00	788.11	0.0092	15
3	400	889.43	1723	413.87	875.68	0.0265	15
4	500	954.26	1723	406.60	953.87	0.0376	15
5	500	911.73	1723	460.00	903.94	0.0418	30

Okolo 95% Pt zgromadzono w stop Cu-Pt



Analiza chemiczna i wydajność procesu

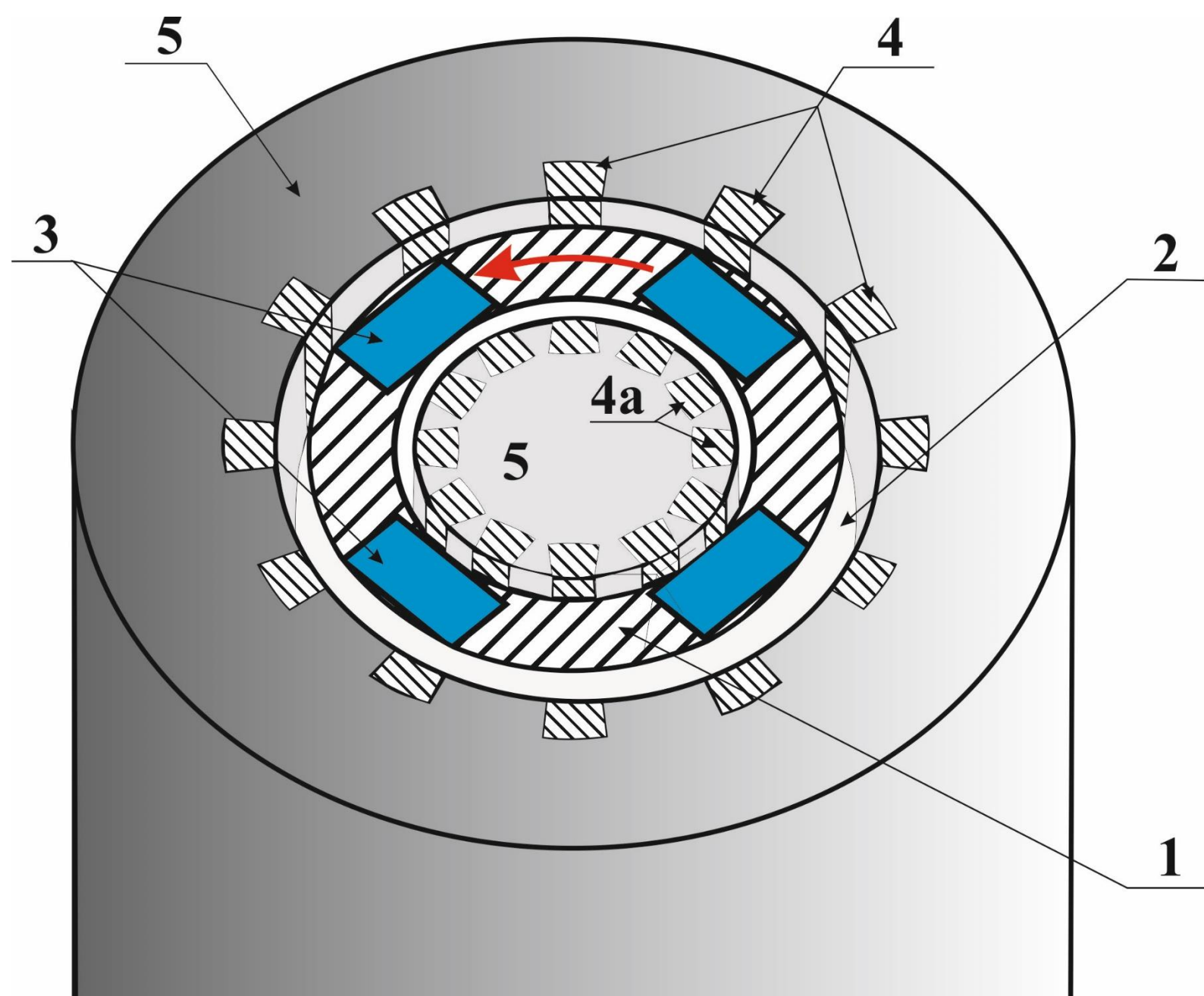
Lp.	Zawartość Pt			Wydajność procesu
	w nośniku	w anodzie	w szlamie	
1	0.26%	0.001%	0.15%	85%
2	0.26%	0.001%	0.13%	80%

Uzysk platyny na poziomie 85%. Część platyny pozostała na nierozpuszczonych częściach anod.

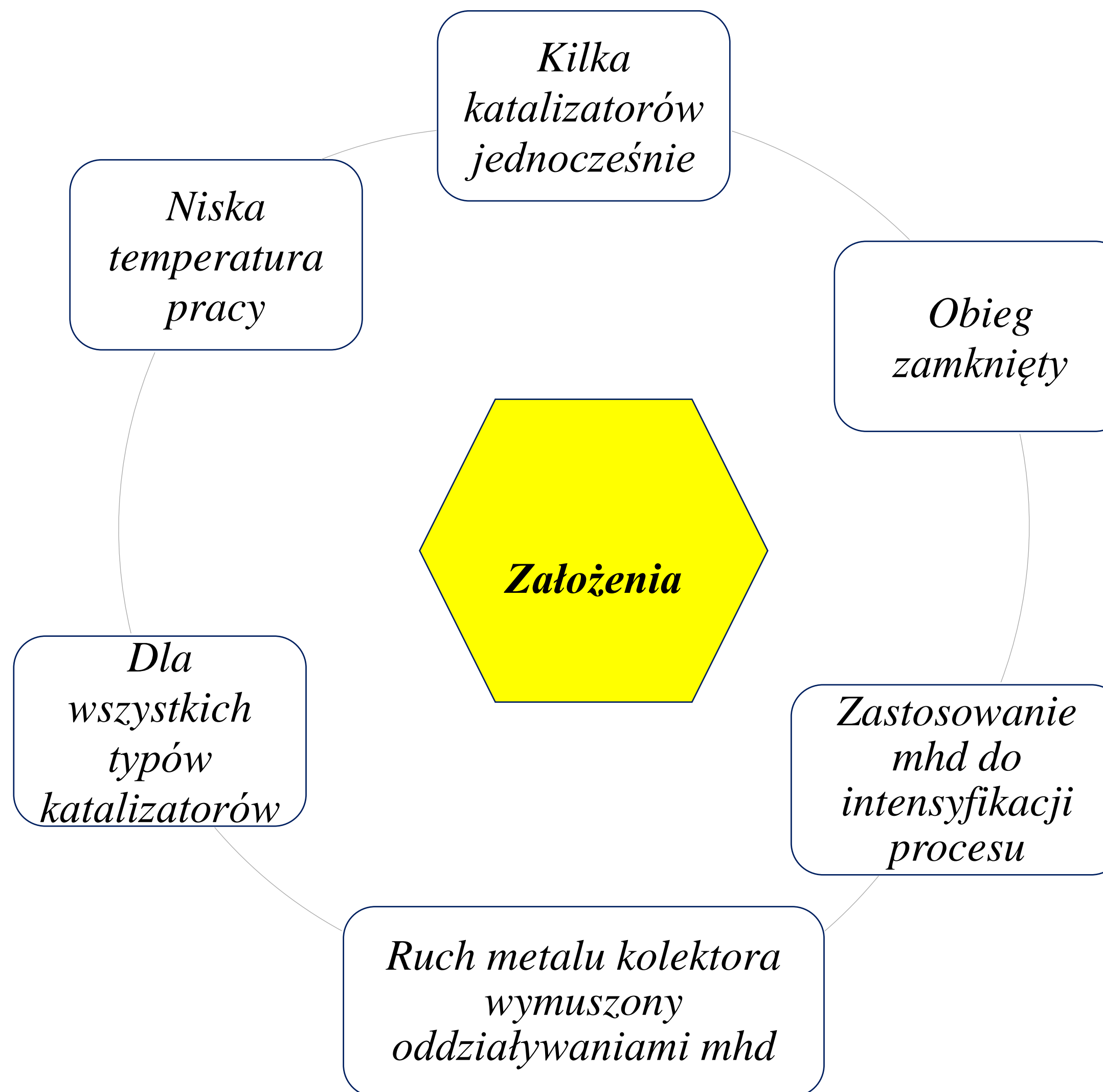
Saternus M., Fornalczyk A., Staszewski K.; 2013, *Possibilities of electrorefining processing of Cu-Pt alloy obtained from used auto catalyst*, EMC, s.255-266

Fornalczyk A., Saternus M.: *Platinum recovery from used auto catalytic converters in electrorefining process*, METALURGIJA (JCR) vol. 52 (2), s. 219-222 (2013)

Badania założenia



1 – metal, 2 – powietrze, 3 – nośnik katalizatora, 4 – uzwojenie,
4a – cewka wewnętrzna, 5 – rdzeń magnetyczny

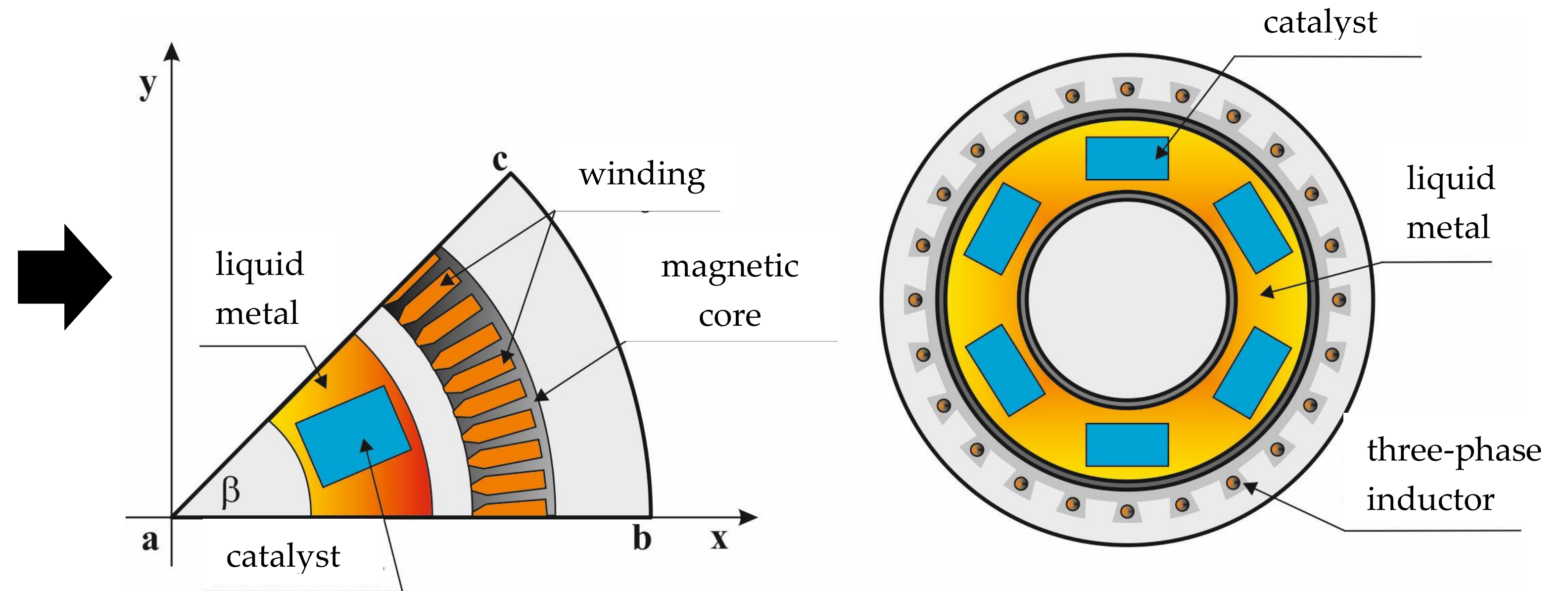


Patent o nr P.221118 Urzędu Patentowego RP pt.: „Sposób odzyskiwania platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych” autorzy A. Fornalczyk, R. Przyłucki, M. Saternus, S. Golak, i in.

Badania - symulacje numeryczne

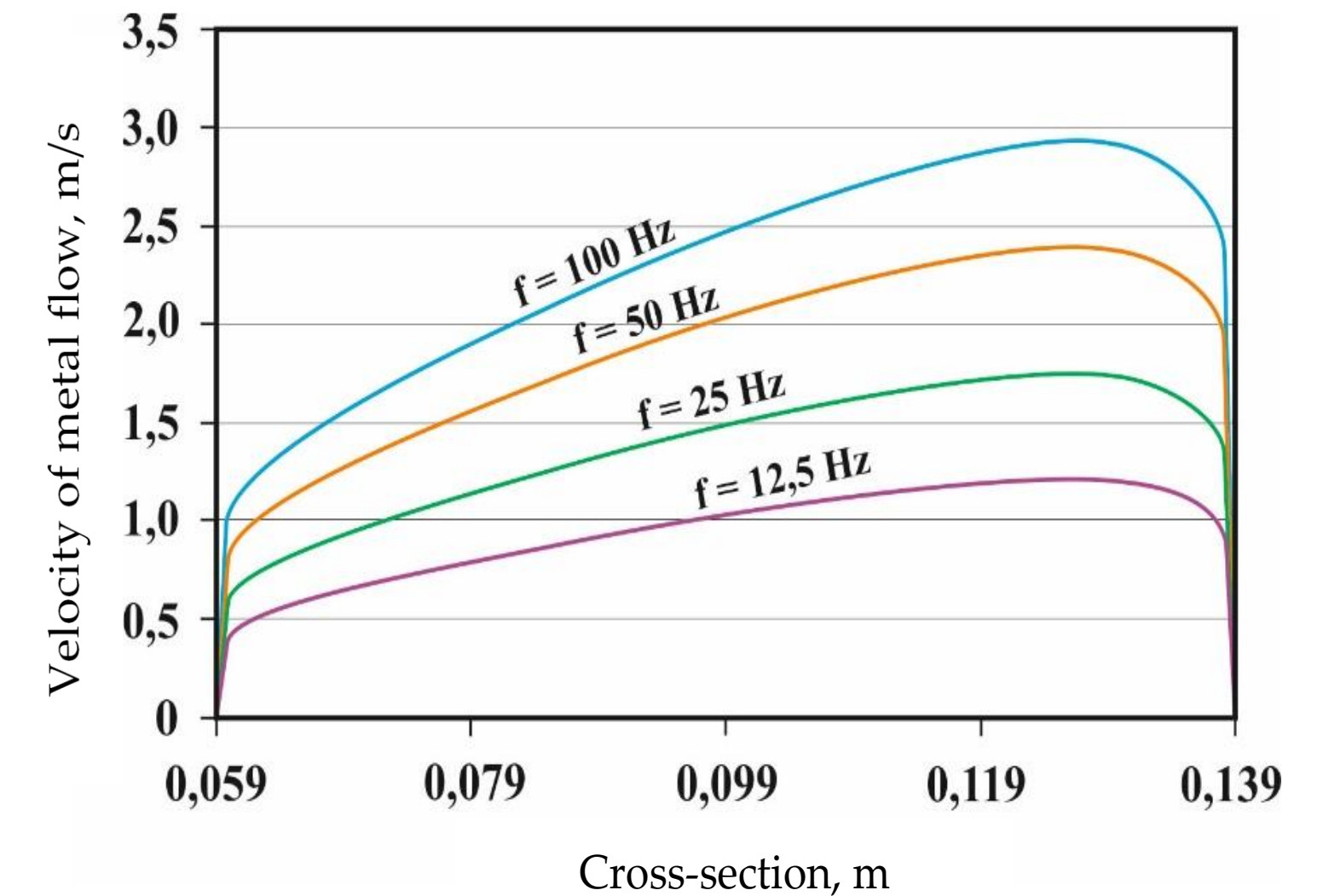
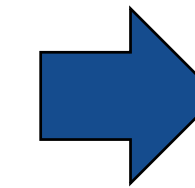
Głównym celem modelowania było określenie parametrów procesu, takich jak: **częstotliwość mocy, prąd cewki indukcyjnej, szczeliny pomiędzy wzbudnikiem a kanałem ciekłego metalu oraz ich wpływ na parametry przepływu.**

Ze względu na geometryczną i elektryczną symetrię układu model ograniczono do 1/8 całego urządzenia

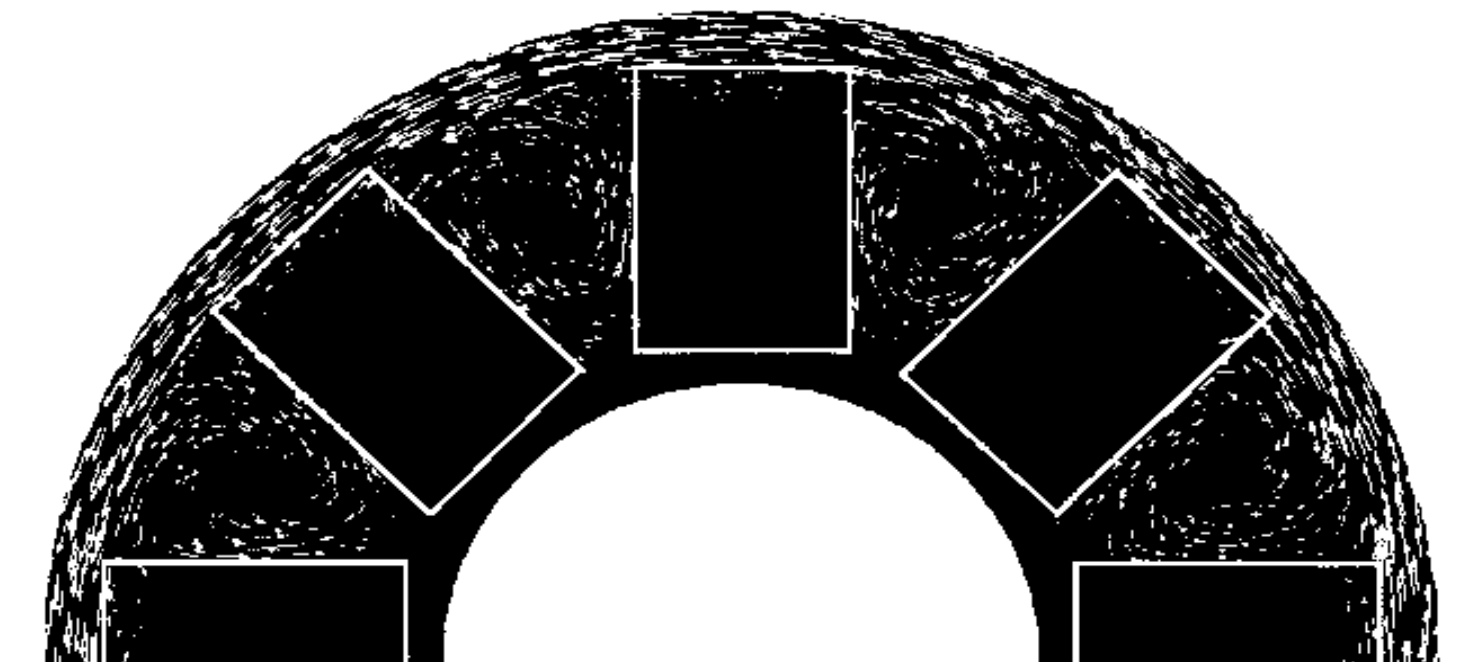
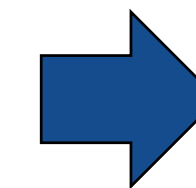


Fornalczyk A.: Analiza możliwości wykorzystania zjawisk magnetohydrodynamicznych do intensyfikacji procesu odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016

Analiza pola elektromagnetycznego i pola przepływu wykazała, że spośród testowanych opcji najlepszym sposobem zmiany prędkości metalu w kanale jest zmiana prądu cewki indukcyjnej, przy mniejszym wpływie częstotliwości.



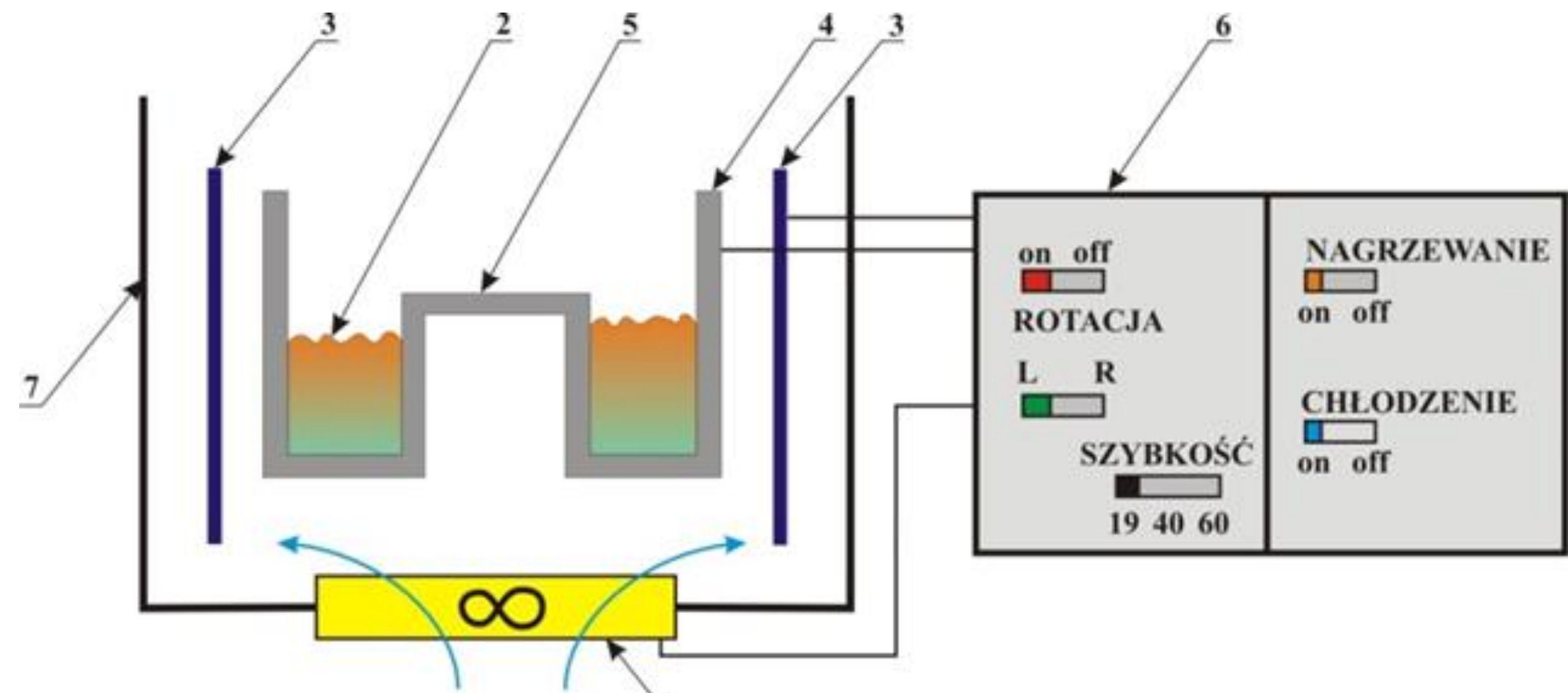
Wyniki obliczeń wykazały, że w przypadku zbyt dużej liczby katalizatorów w kanale, a co za tym idzie zbyt małych odległości między nimi, metal nie uzyskuje pędu wystarczającego do pokonania ciśnienia kapilarnego, a następnie oporów przepływu przez kanały nośne katalizatora.



Badania – budowa stanowiska badawczego

- Parametry procesowe:
- Temperatura pracy: 673 K
- Czas pojedynczego eksperymentu: 600s-7200s
- Możliwość regulacji częstotliwości w zakresie 5 – 500 Hz
- Możliwość przedmuchu gazami (argon, azot)
- Napięcie międzyfazowe (wtórne): 19, 40, 60V
- Układ dogrzewany rezystancyjnie
- Metal kolektor – ołów (ok. 50 kg)

Fornalczyk A.: Analiza możliwości wykorzystania zjawisk magnetohydrodynamicznych do intensyfikacji procesu odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016

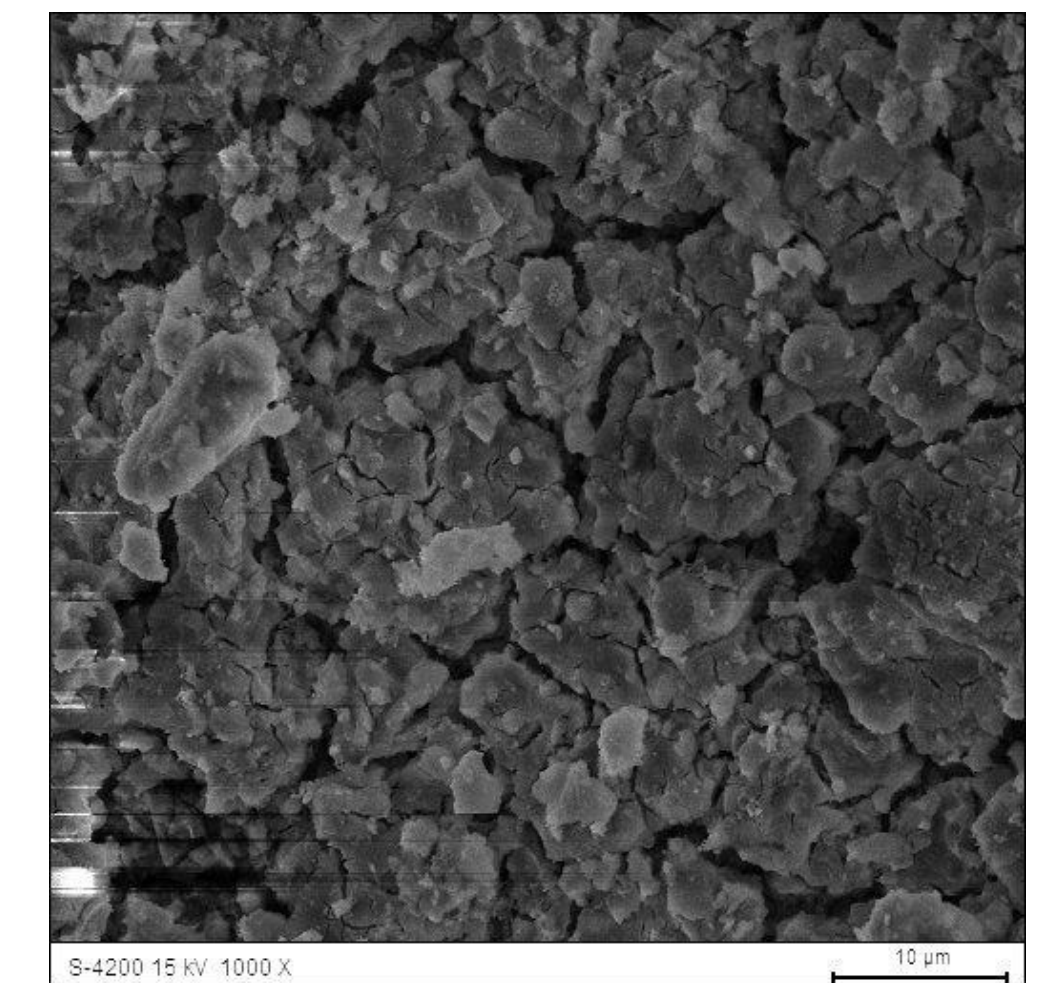
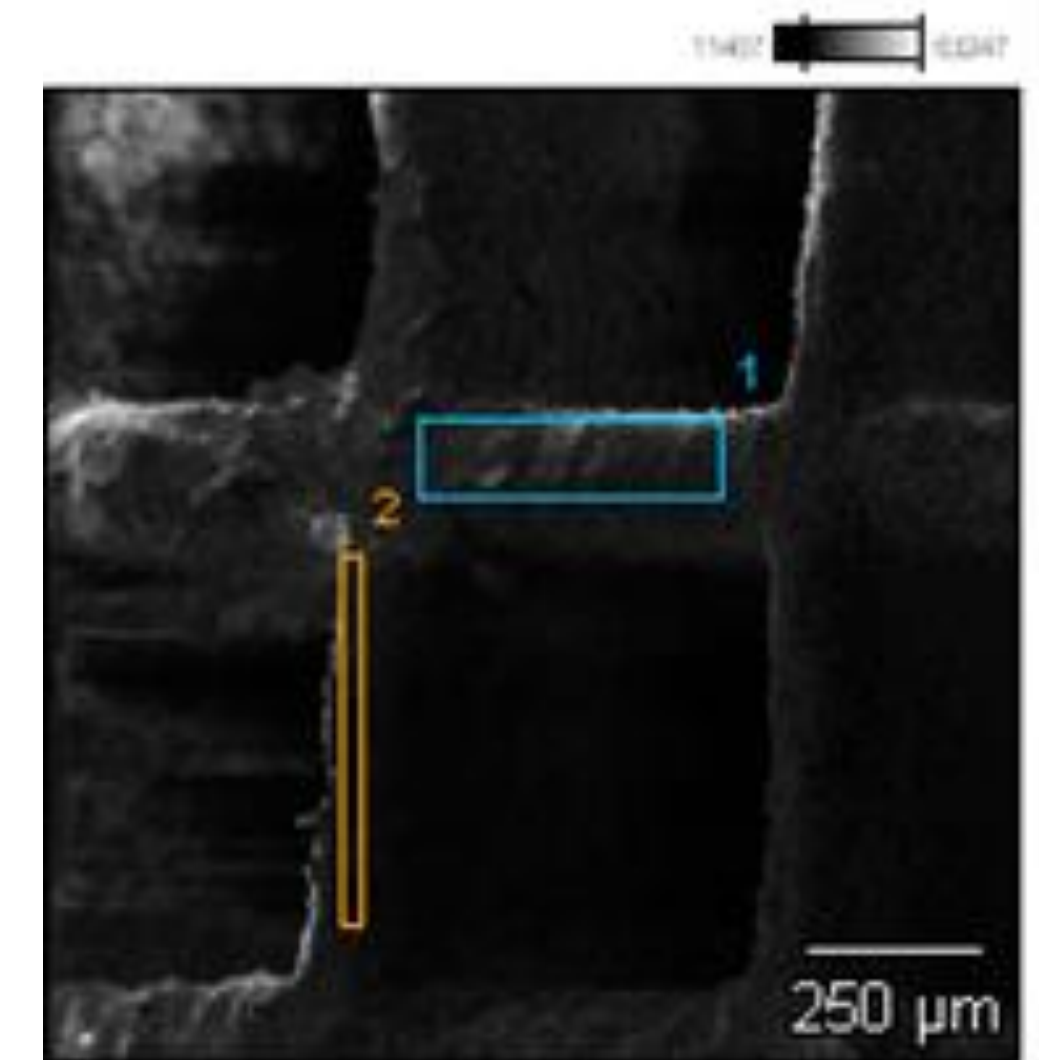


Schemat działania urządzenia: 1 – chłodzenie, 2 – ciekły metal, 3 – uzwojenie mieszadła, 4 – kanał, 5 – izolacja cieplna, 6 – szafa sterująca, 7 – obudowa



Badania – metodyka badawcza

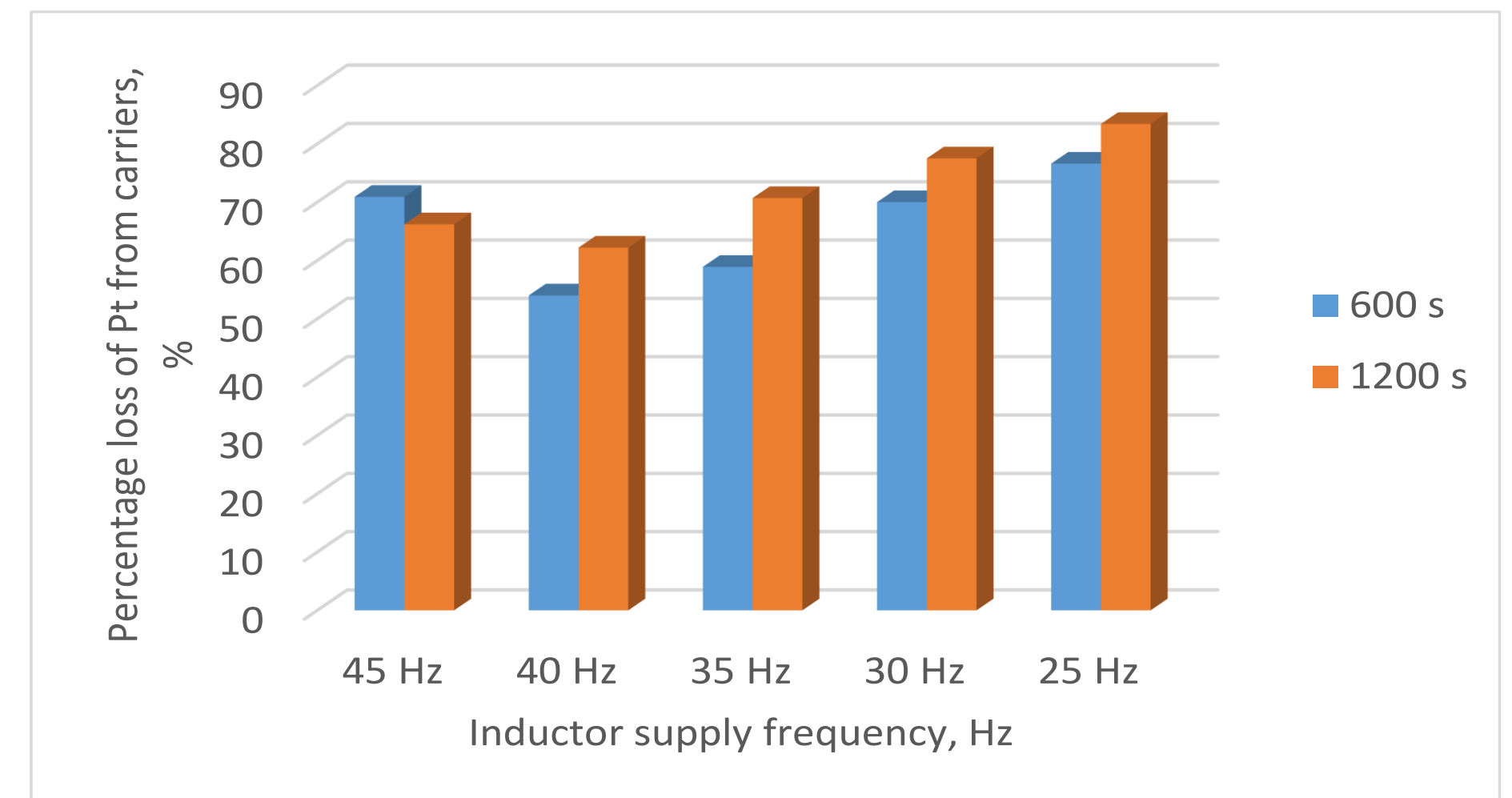
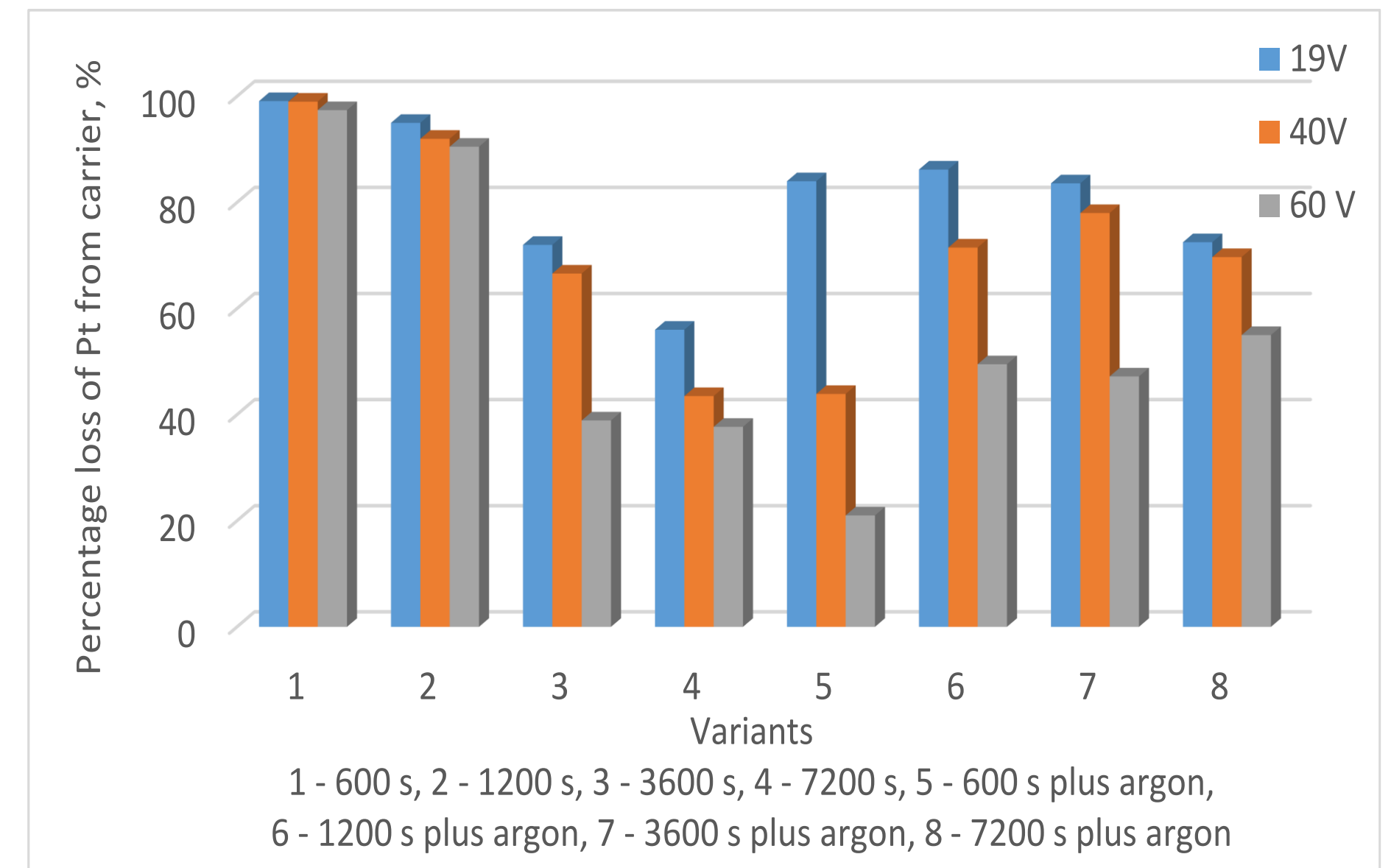
- Materiał do badań: zużyte katalizatory samochodowe na nośnikach ceramicznych oraz metalowych.
- Analizy zawartości platyny: Próbki były analizowane przed i po przeprowadzeniu badań na zawartość w nich platyny na Spektrometrze Adsorpcji Atomowej ASA oraz mikroskopie skaningowym Hitachi S-402 (SEM) do analizy miejscowej (**zaw. Pt: od 0,01 do 0,55%**)
- Badano wpływ na stopień odzysku platyny następujących parametrów:
 - ✓ czasu procesu,
 - ✓ częstotliwości pracy wzбудnika,
 - ✓ napięcia wtórnego,
 - ✓ zastosowania atmosfery ochronnej.



Fornalczyk A.: Analiza możliwości wykorzystania zjawisk magneto hydrodynamicznych do intensyfikacji procesu odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016

Badania - wyniki

- pożądanym efektem badań jest **zmniejszenie zawartości platyny w wyplukiwanych nośnikach**
- nie ma sensu szacować wzrostu zawartości platyny w metalu kolektorze - aby zobaczyć rzeczywisty efekt, należy wyplukać ogromną ilość nośników
- w temperaturze pracy urządzenia **nie ma ryzyka utraty platyny przez parowanie ołowiu** podczas procesu; aby zapobiec utlenianiu ołowiu, **zastosowano przedmuchiwanie argonem i azotem**
- wzrost częstotliwości prądu zasilającego urządzenia zwiększa sprawność układu, wymusza to wzrost prędkości mieszania ciekłego metalu, co utrudnia zwilżanie nośników kapilarnych → dlatego w prezentowanym doświadczeniu celowe jest stosowanie niższych częstotliwości, chociaż pogarszają one sprzężenie między nośnikiem a układem zasilającym



Saternus M., Fornalczyk A., Gasior W., Dębski A., Terlicka S.: Modifications and improvements to the collector metal method using an mhd pump for recovering platinum from used car catalysts, Catalysts, 10(8), 2020, s. 1-17, DOI:10.3390/catal10080880

Bilans energetyczny i optymalizacja urządzenia

Dla omawianego układu wyznaczono

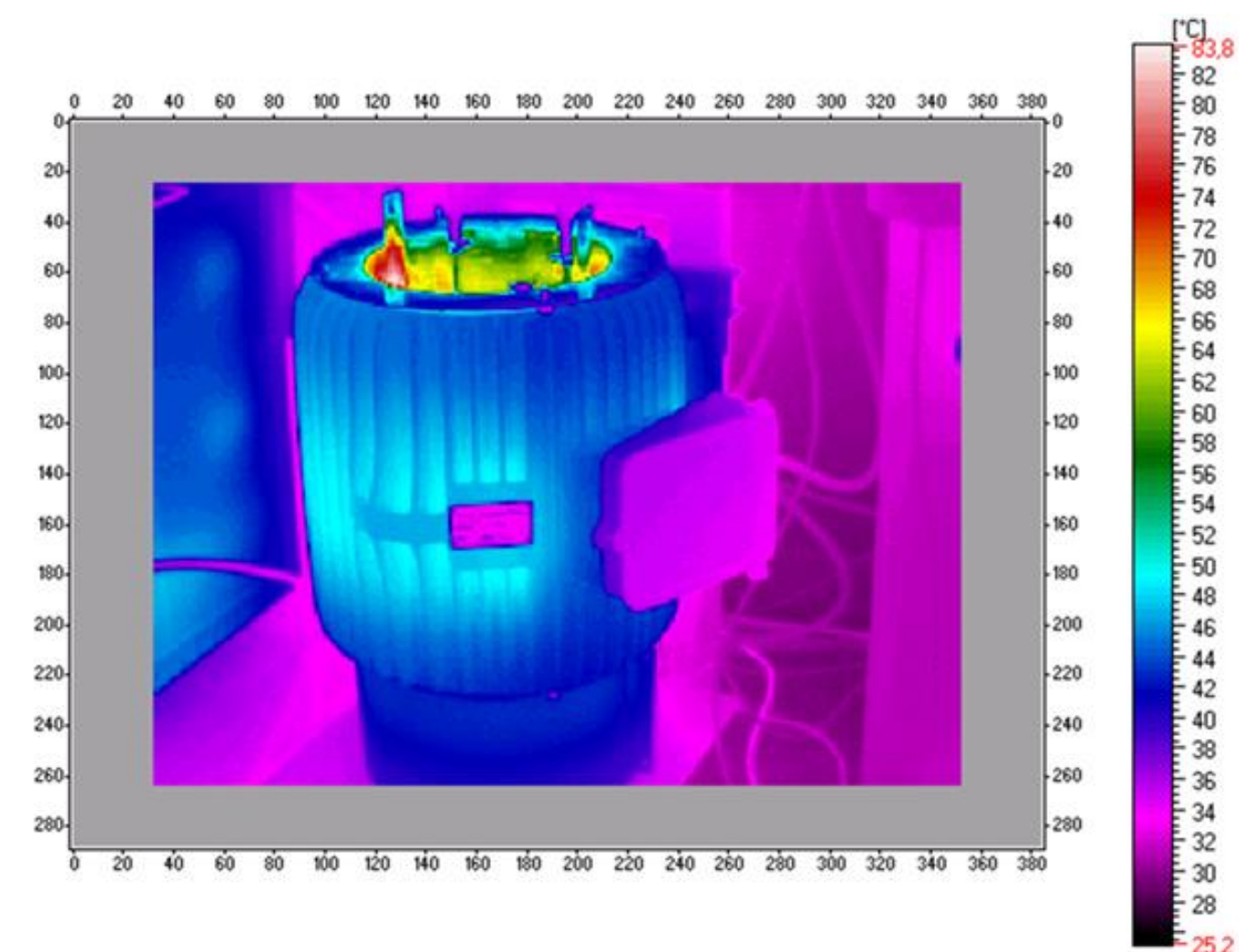
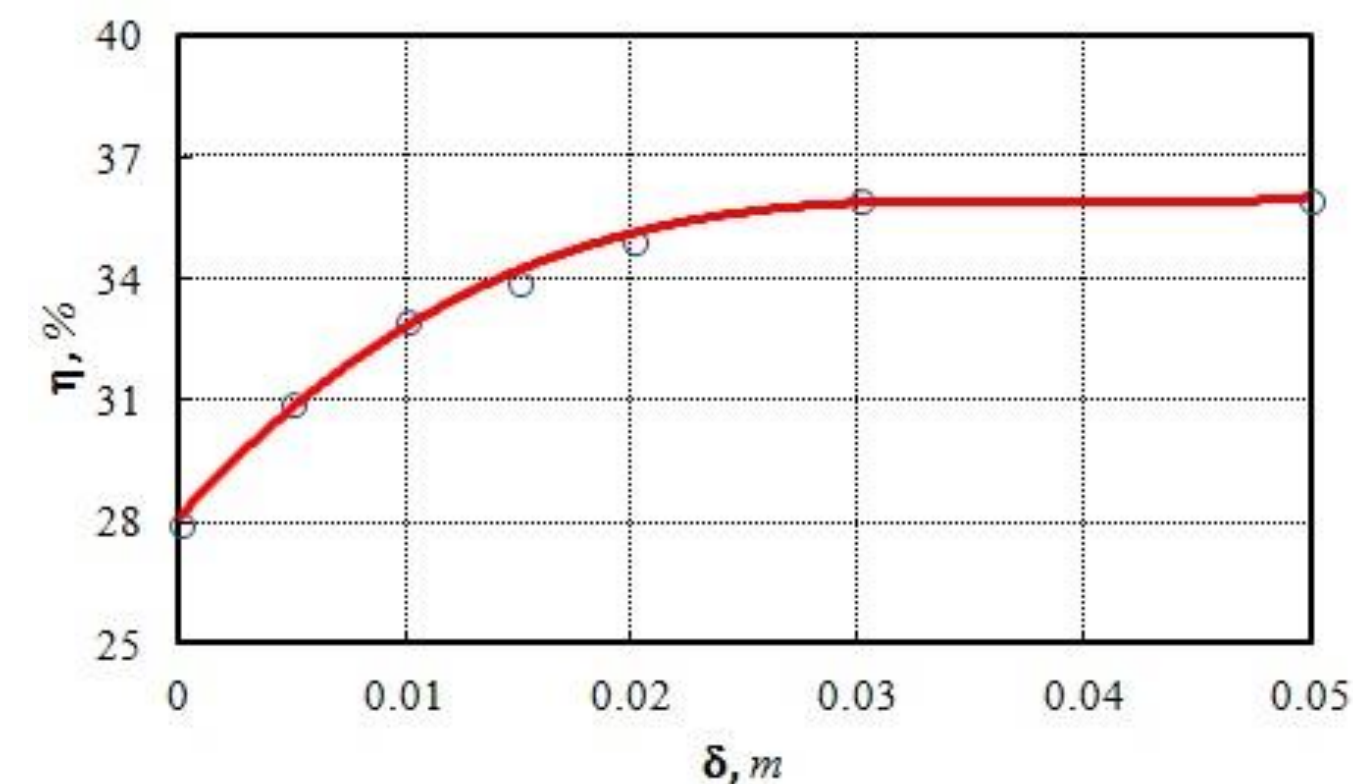
- zmianę wartości pojemności cieplnej właściwej dla Al_2O_3 oraz Pt :

$$C_{p\text{Al}_2\text{O}_3} = -2 \cdot 10^{-9}T^4 + 2 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,0028 \cdot T^2 + 2,049 \cdot T + 707,94$$

$$C_{p\text{Pt}} = -4 \cdot 10^{-11}T^4 + 5 \cdot 10^{-8}T^3 - 3 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,0327 \cdot T + 131,78$$

- ciepło pochłonięte przez wsad podczas nagrzewania $Q_w = m_w \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$
- straty ciepła do otoczenia, $Q_e = P \cdot t - m[g \cdot \Delta i_1(T) + (1 - g) \cdot \Delta i_2(T)]$
- sprawność urządzenia: $\eta = 1 - \frac{Q_e}{P \cdot t} \cdot 100 \%$

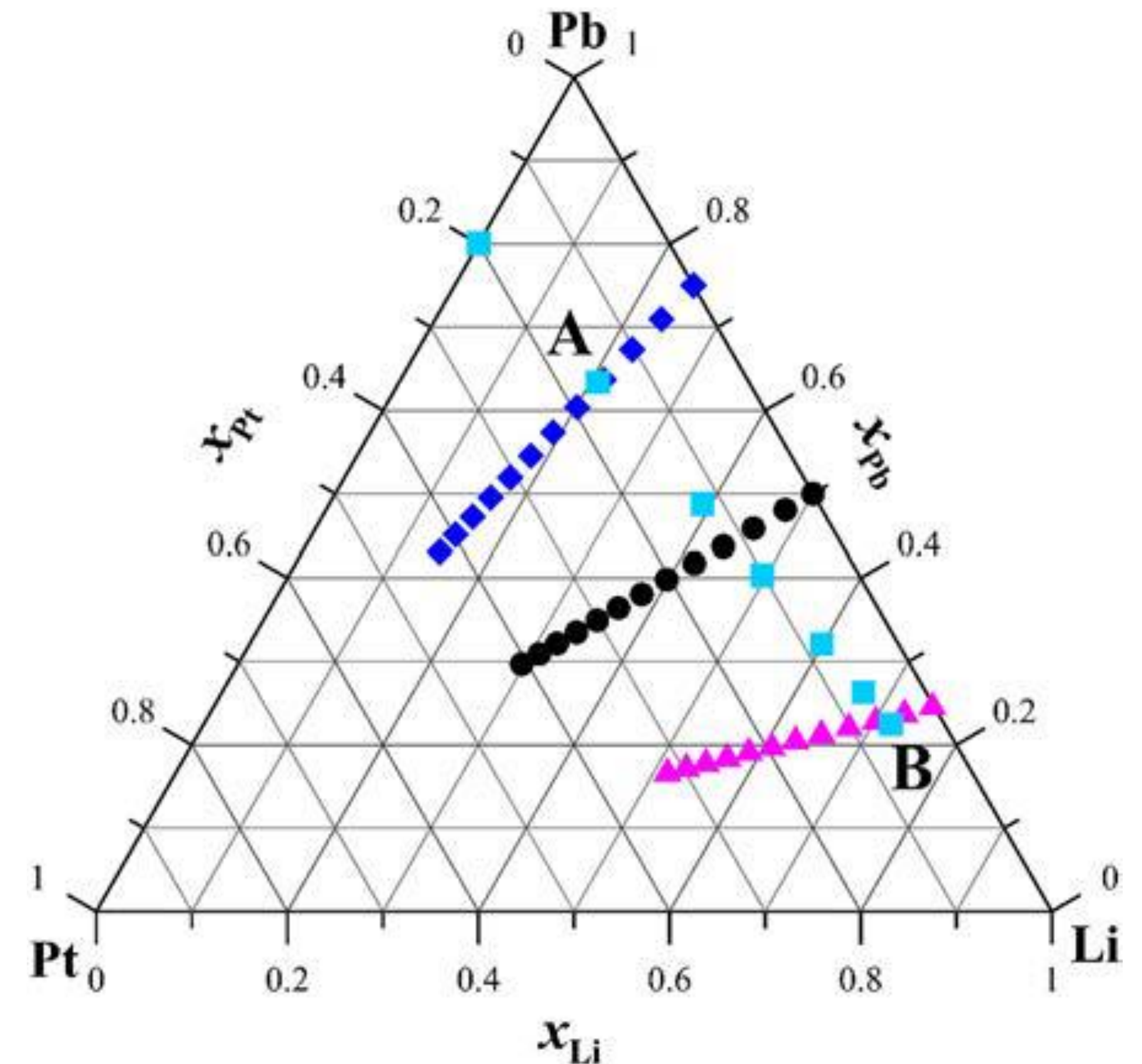
Na podstawie obliczeń termodynamicznych wykazano, że maksymalna grubość izolacji, jaką opłaca się zaizolować obudowę urządzenia to **0,03 m**, a maksymalna sprawność, jaką urządzenie może osiągnąć to **36%**. Powyższe zabiegi pozwoliły na zwiększenie sprawności urządzenia **o 8% w stosunku do stanu wyjściowego**, natomiast dalsze zwiększanie grubości warstwy izolacyjnej na pokrywie jest nieopłacalne.



Gil S.; Bialik W., Saternus M., Fornalczyk A., 2016, *Thermal balance of the magneto-hydro-dynamic pump for recovery of platinum group metals from spent auto catalysts*, ARCH. METALL. MATER., 61(1), s. 253-256

Modyfikacja metalu kolektora

- Efektywność metody kolektora metali z pompą mhd można poprawić **stosując ołów z dodatkiem metalu lekkiego, np. litu** do intensyfikacji procesu ekstrakcji platyny i palladu z powierzchni kapilar nośnika katalizatora.
- Ważnym aspektem badań było wyznaczenie właściwości termodynamicznych układu Pt-Li i Pd-Li – do tej pory były one niezwykle ograniczone, a szczególnie diagram fazowy Li-Pt i Li-Pd nie został jeszcze zbadany.
- W badaniach określono właściwości termodynamiczne stopów dwuskładnikowych platyny i palladu z litem oraz trójskładnikowych (Pb-Pt-Li, Pd-Pb-Li), opracowano termodynamikę dwu- i trójskładnikowych roztworów ciekłych, modelowano napięcie powierzchniowe, przeprowadzono pomiary zwilżalności metodą rozptywu oraz rzeczywiste badania z zastosowaniem pompy magnetohydrodynamicznej.



S. Terlicka, A. Dębski, W. Gąsior, A. Fornalczyk, M. Saternus, Experimental results of the Li-Pb-Pt system obtained by the high temperature drop calorimetry, Journal of Molecular Liquids 332 (2021) 115824

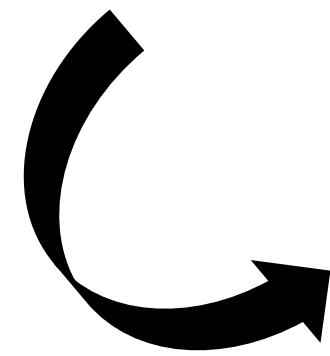
Perspektywy i wnioski

- Zastosowanie magnetohydrodynamiki do procesu odzysku platyny z katalizatorów samochodowych jest **zagadnieniem interdyscyplinarnym**. Jego analiza jest trudna, ponieważ obejmuje modelowanie komputerowe procesu odzysku oraz problemy metalurgiczne związane z procesami recyklingu wykorzystującymi metody piro- i hydrometalurgiczne.
- Wynalazek opisany w DGP w ramach Konkursu Eureka Odkrywamy Polskie Wynalazki oraz **nagrodzony III nagrodą FNP**.
 - Temperatuty procesu są niższe niż stosowane na świecie.
 - Zaleta - laboratoryjne urządzenie demonstracyjne.
 - Wadą jest wybór metalu zbieracza – ołów.



Sytuacja odzysku katalizatorów w Polsce

ELEMENTAL STRATEGIC METALS SP. Z O.O.



"Opracowanie i pierwsze wdrożenie przemysłowe innowacyjnych technologii recyklingu baterii litowo-jonowych i katalizatorów z odzyskiem metali o strategicznym znaczeniu"

Elemental Strategic Metals prowadzi działalność w ramach czterech linii biznesowych:

- recycling zużytych katalizatorów (SAC),
- recycling zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE),
- recycling obwodów drukowanych (PCB),
- recycling złomu metali nieżelaznych (non-ferrous).

<https://elementalsm.pl/>

Dziękuję
za uwagę!

