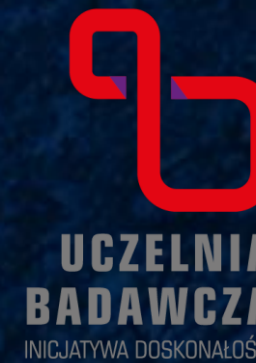




Politechnika  
Śląska



# MOŻLIWOŚĆ ODZYSKU PLATYNOWCÓW ZE ZUŻYTYCH KATALIZATORÓW SAMOCHODOWYCH

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

---

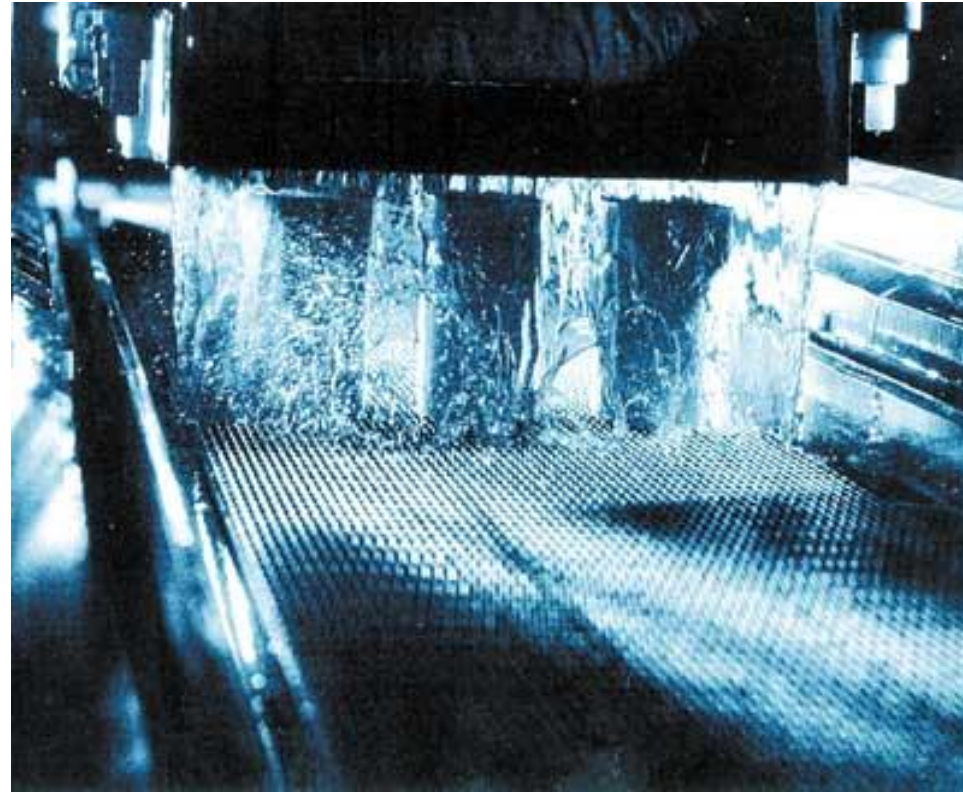


<https://www.ekologia.pl/srodowisko/przyroda/platyna-pt-wlasciwosci-dzialanie-i-wystepowanie-platyny,27113.html>

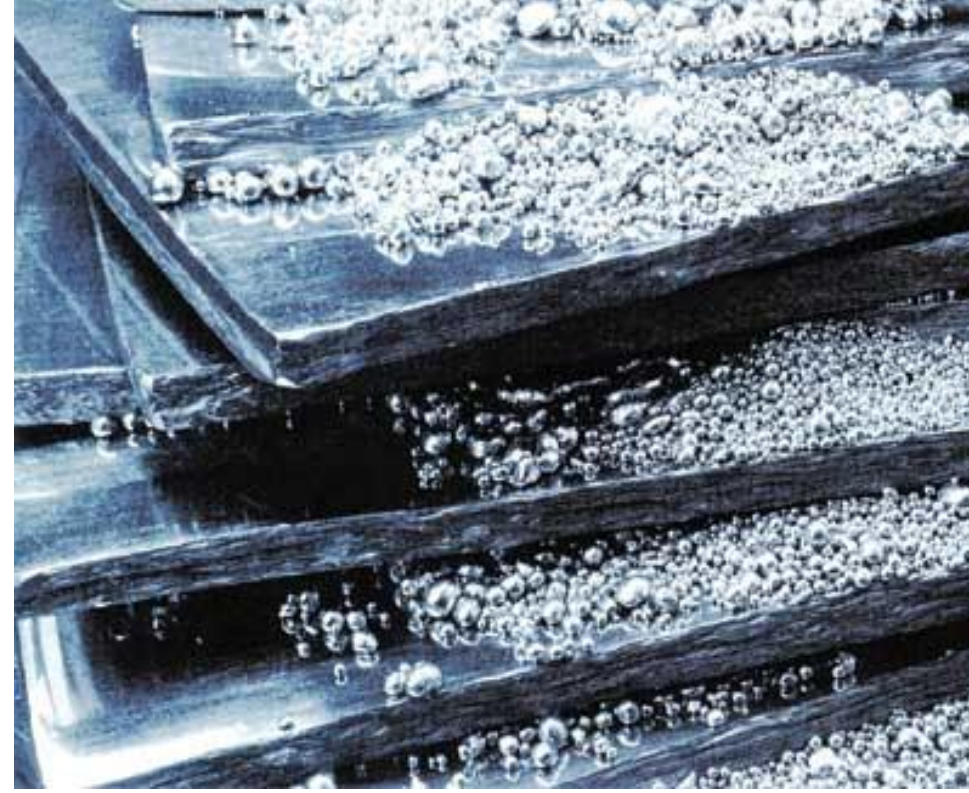


<https://www.ceneo.pl/78021866>

# Aby otrzymać 1 kg platyny potrzeba wydobyć



<http://www.polskijubiler.com/pokaz.php?kg=37&idk=-1&id=754>



<http://www.polskijubiler.com/pokaz.php?kg=37&idk=-1&id=754>



<http://www.polskijubiler.com/pokaz.php?kg=37&idk=-1&id=754>

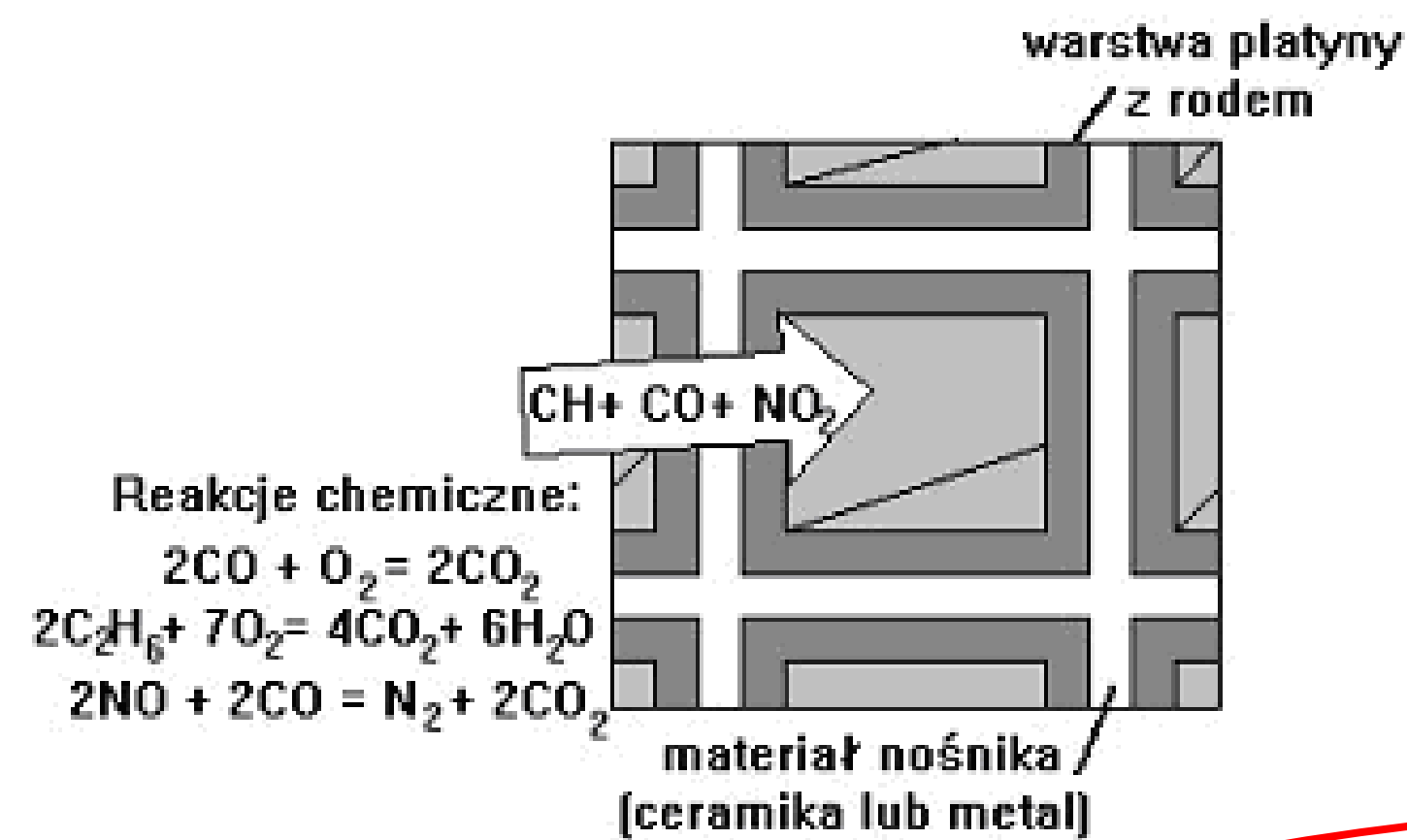
**150 Mg rud z głębokości 1000 m; w trakcie tego procesu uzyskuje się 400 Mg odpadów**

Taką samą ilość platyny można uzyskać z procesu recyklingu

2 Mg zużytych katalizatorów

Source: <http://komunalny.pl/index.php?name=archive&op=show&id=5977> 18.06.2013

## Rodzaje katalizatorów: Na nośnikach ceramicznych i metalowych



Pt, Pd, Rh  
pełnią funkcje  
katalityczne



zawartość platynowców  
wynosi 1,42 - 1,76 g/dm<sup>3</sup>

w Polsce braku odzysk PGM  
na skalę przemysłową

Metody odzysku na świecie:

- pirometalurgiczne,
- hydrometalurgiczne,
- mieszane

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

# DOSTĘPNE METODY PRZEROBU KATALIZATORÓW

Dwie drogi:

**pirometalurgiczna**

**Metoda Rose**

**Metoda stapiania**

**Metoda metalu  
zbieracza/kolektora**

**hydrometalurgiczna**

**woda królewska**

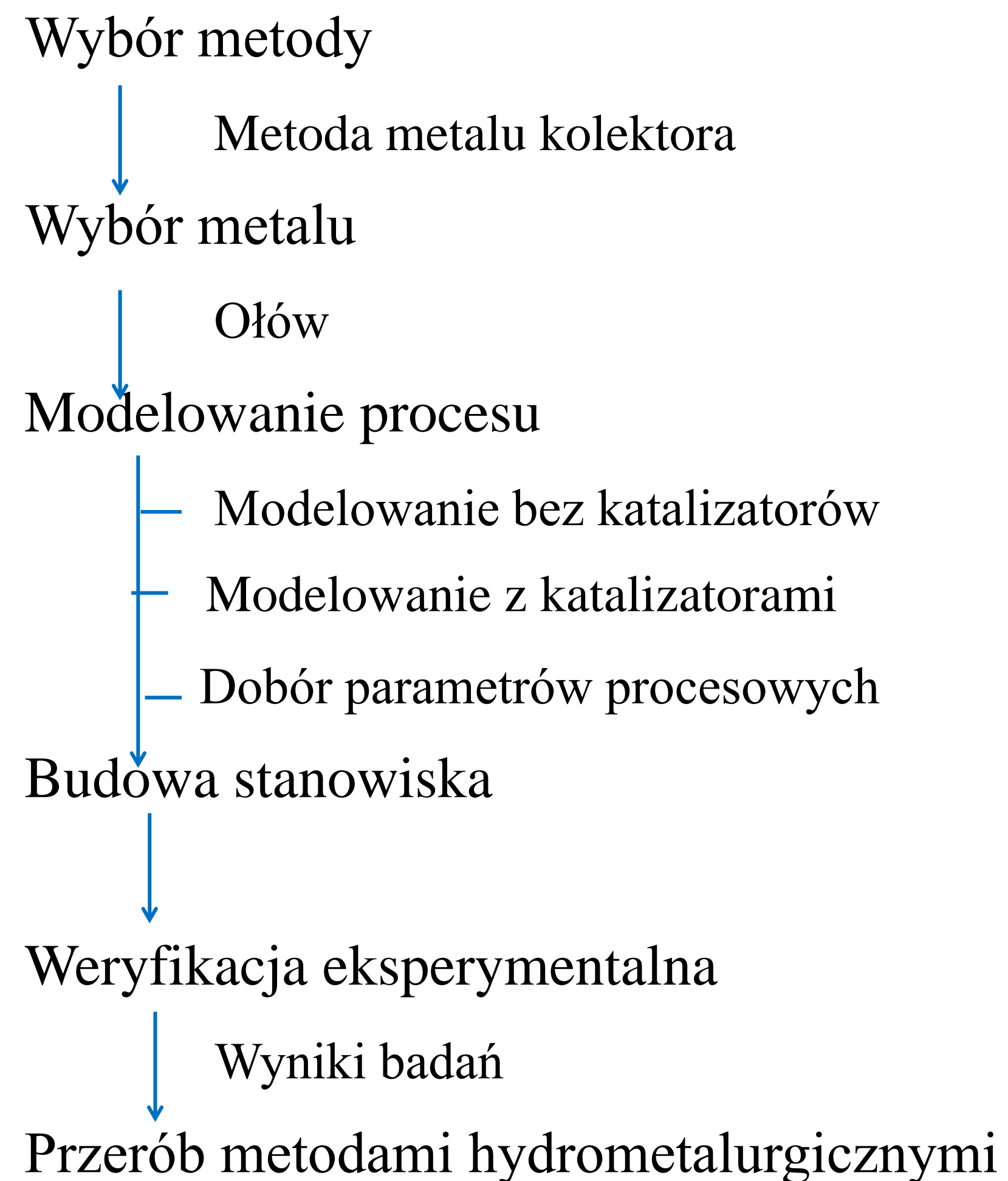
**ekstrakcja KCN**

**rozpuszczanie w kwasach:  
HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; z udziałem  
tlenu, bromu, jodu, chloru i  
nadtlenku wodoru**

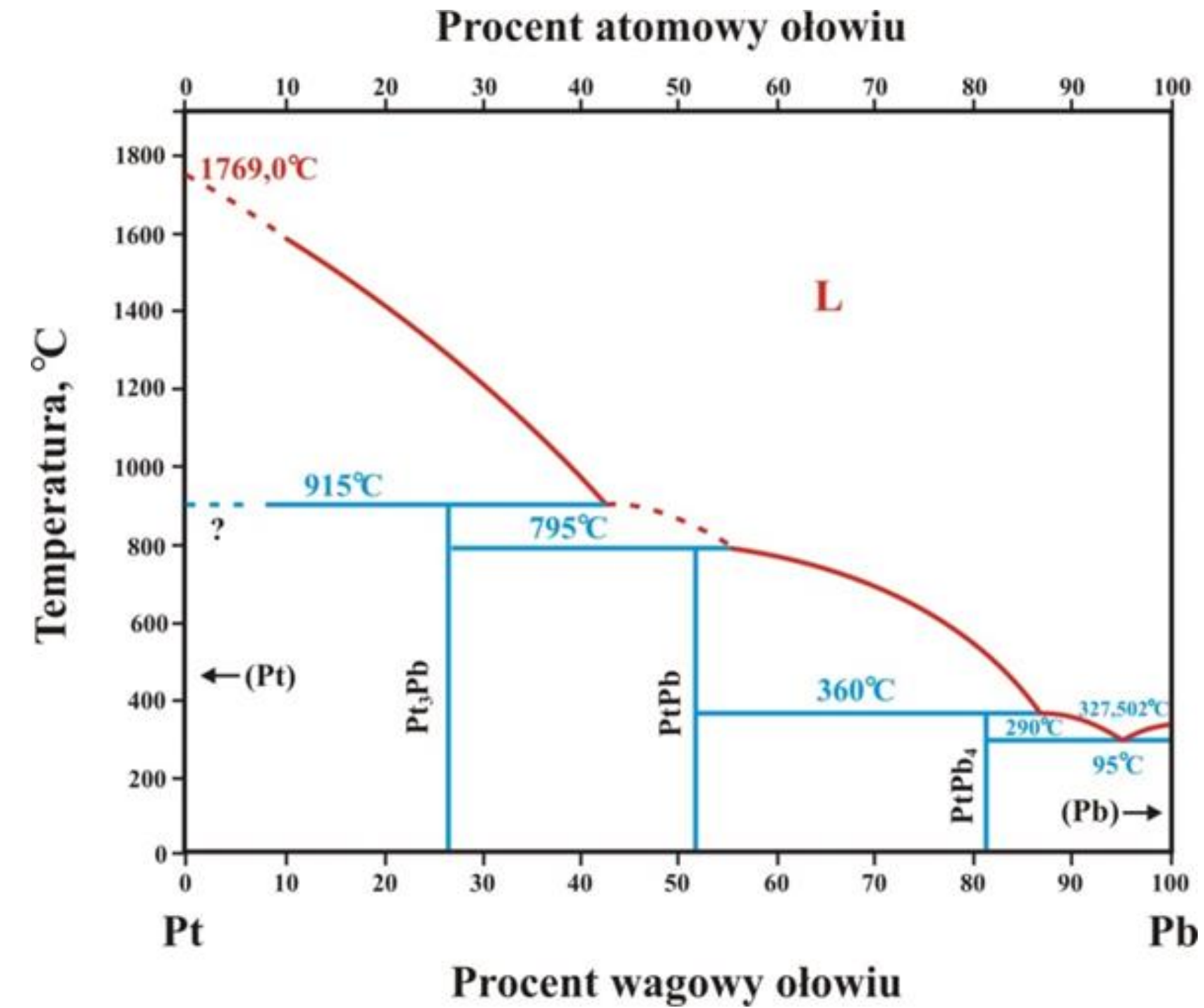
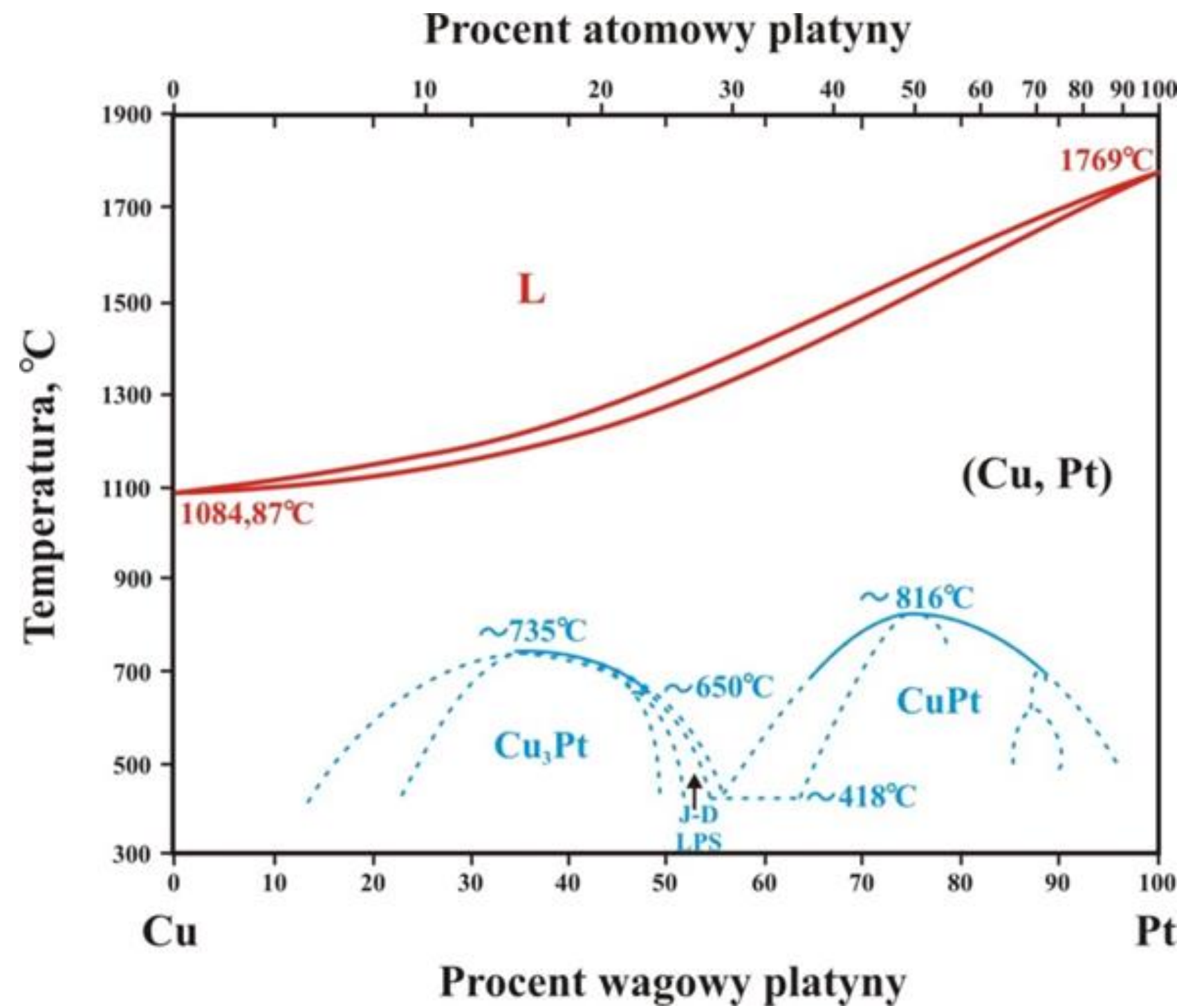


**Badania właściwe:**

- Badania wstępne:
- Wybór metody  
↓  
Metoda metalu kolektora
- Wybór metalu  
↓  
Miedź
- Dobór parametrów procesowych  
↓  
T, t, gaz ochronny
- Rozdzielenie stopu od żużła
- Przerób pirometalurgiczny
- Elektrorafinacja otrzymanego stopu



# Wybór metalu kolektora

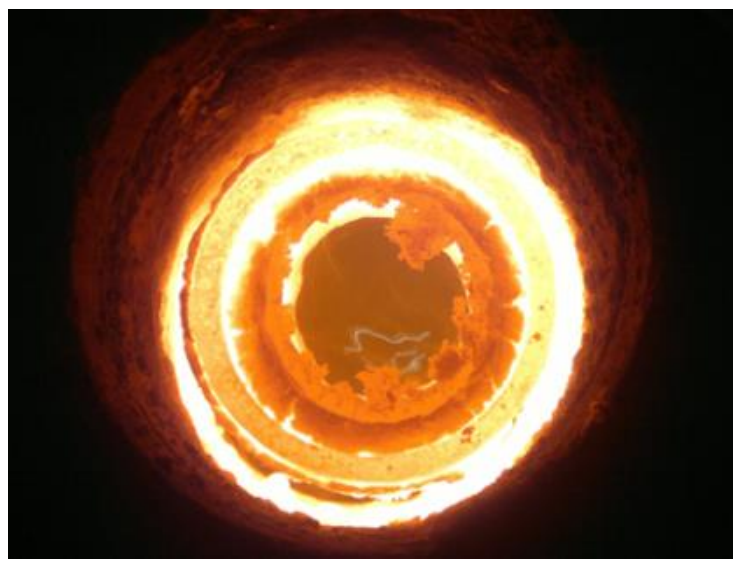


zawartość platyny, którą można zgromadzić w otrzymanym stopie to:

- 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

# BADANIA WSTĘPNE - MIEDŹ JAKO METAL KOLEKTOR



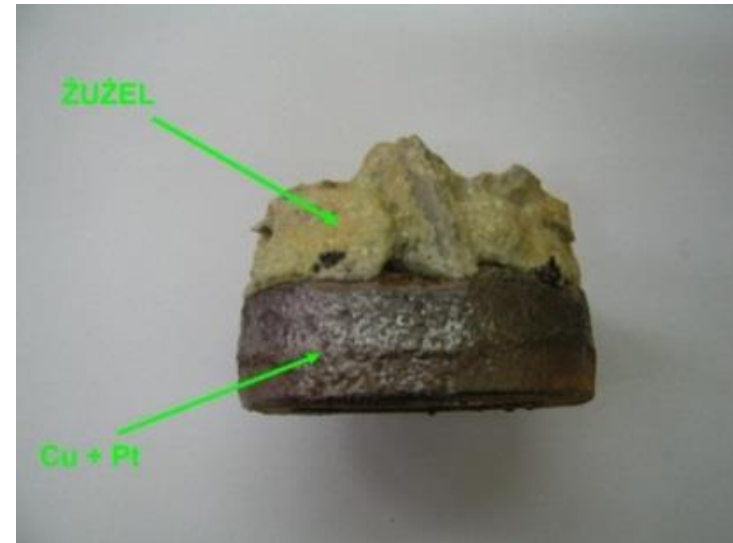
## Przerób pirometalurgiczny:

Parametry procesowe:

Piec indukcyjny Elkon

$T = 1723 \text{ K}$

$t = 900 - 1800 \text{ s}$



## Przerób hydrometalurgiczny:

Elektrolit  $\text{Cu } 45\text{g/dm}^3$

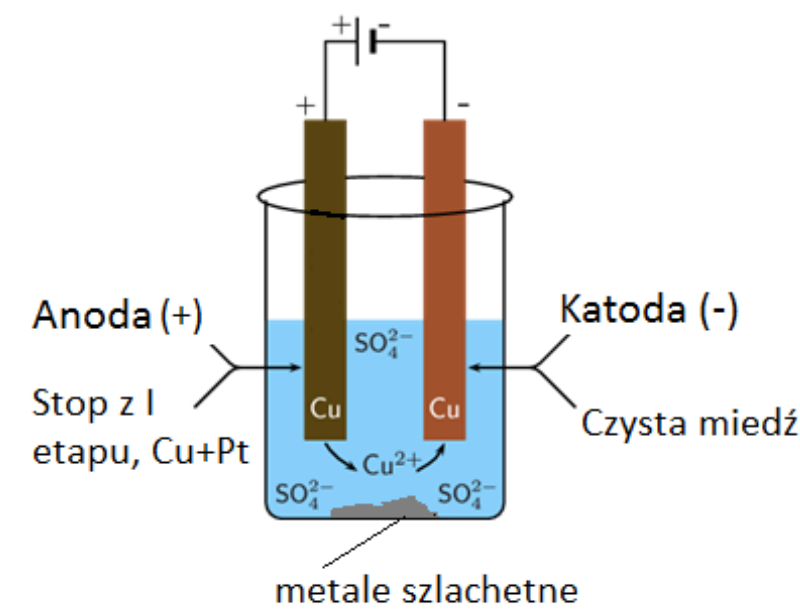
i  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 200\text{g/dm}^3$

Gęstość prądowa =  $200 \text{ A/m}^2$

$t = 113\text{h}$

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%

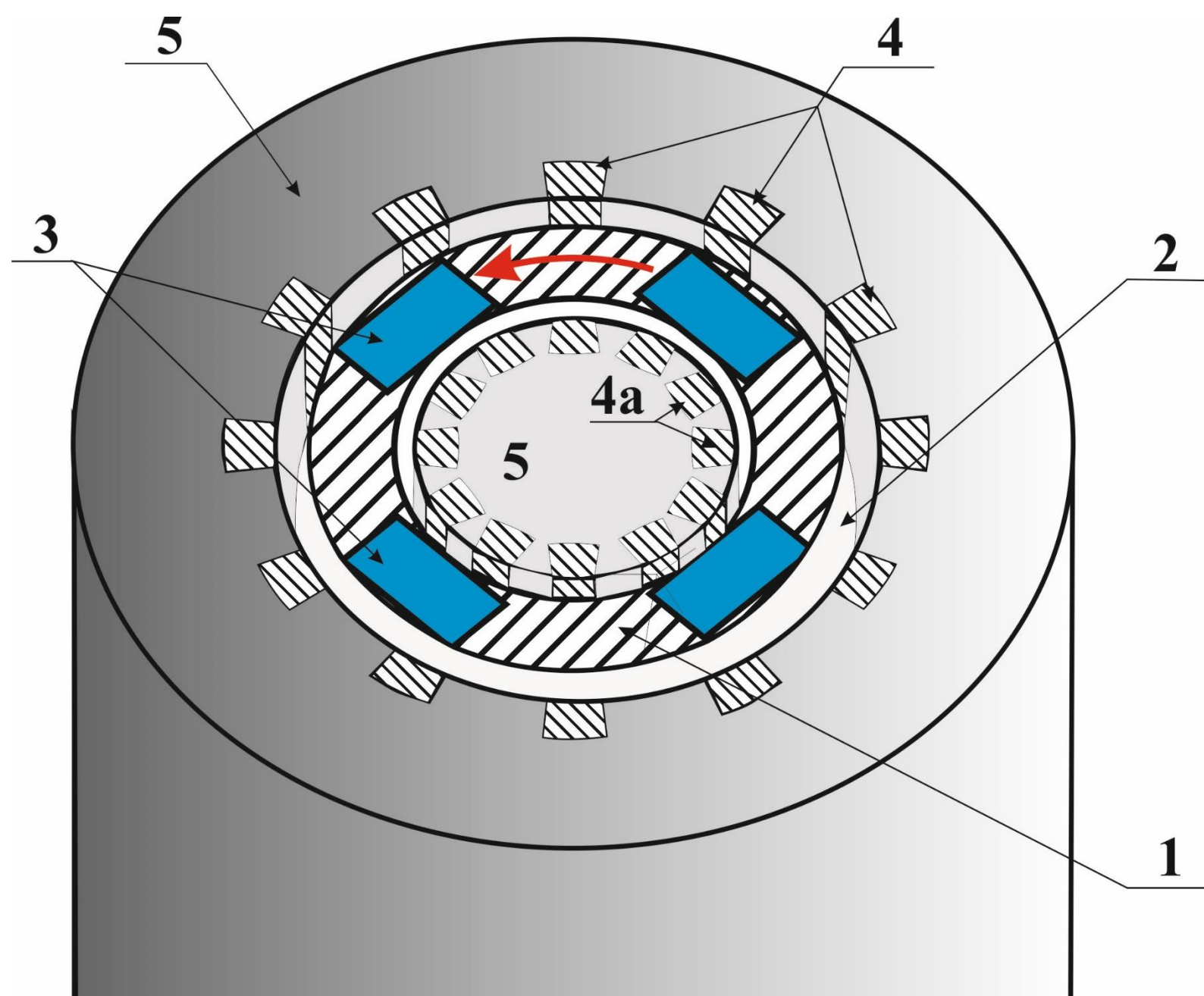
Uzysk platyny na poziomie 85%. Część platyny pozostała na nierozpuszczonych częściach anod.

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

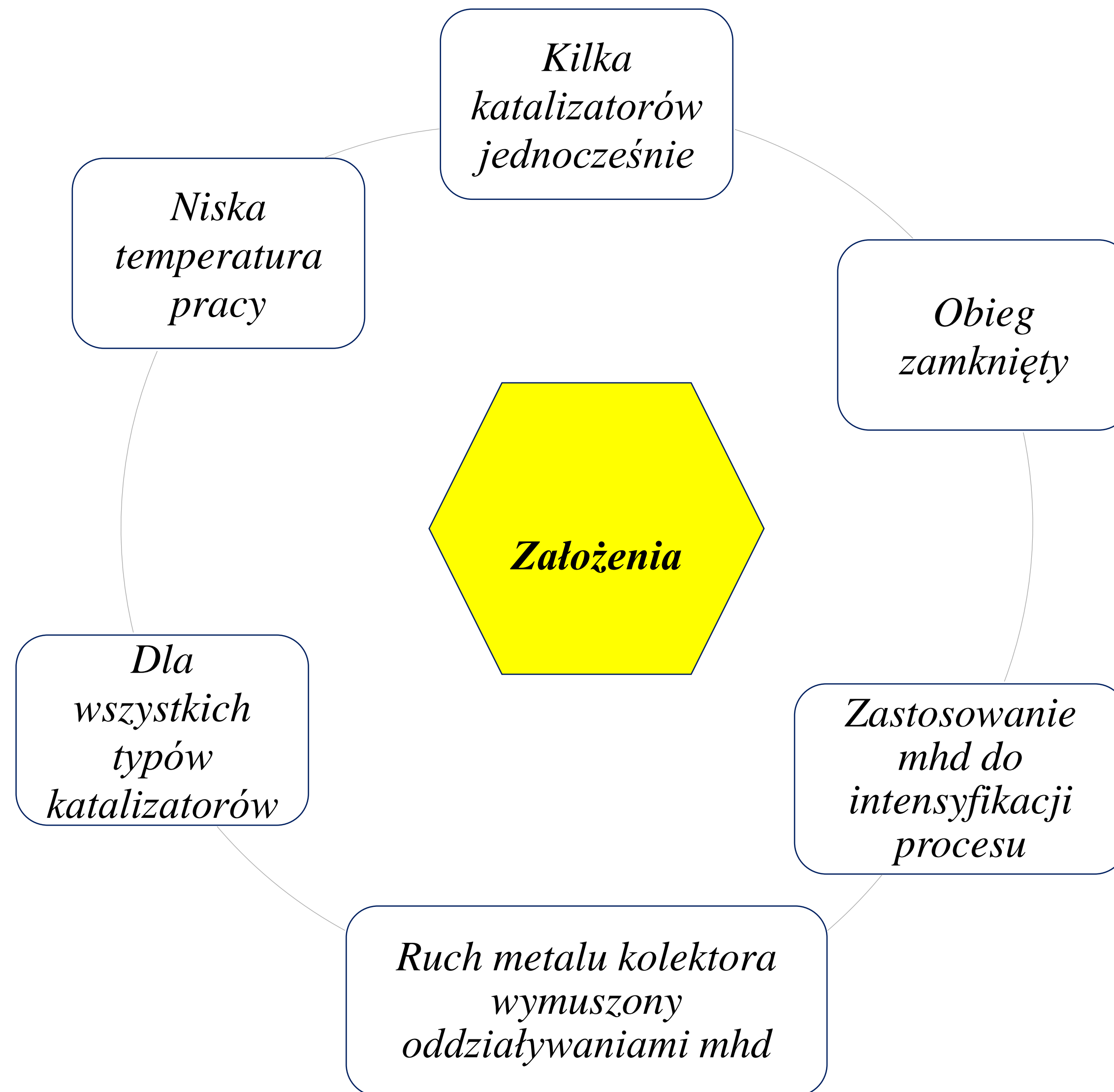
Fornalczyk A., Saternus M.: *Platinum recovery from used auto catalytic converters in electrorefining process*, METALURGIJA (JCR) vol. 52 (2), s. 219-222 (2013)



# BADANIA - ZAŁOŻENIA



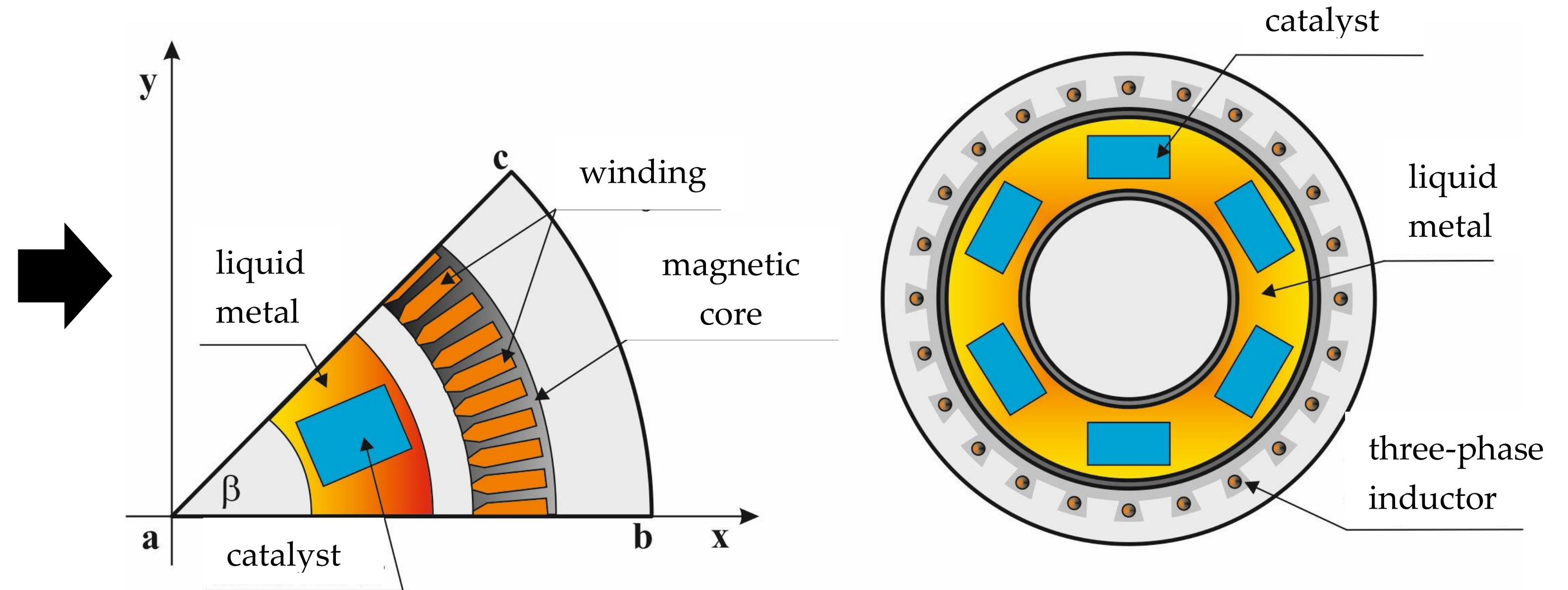
1 – metal, 2 – air, 3 – autocatalysts, 4 – winding, 4a – internal inductor,  
5 – magnetic core



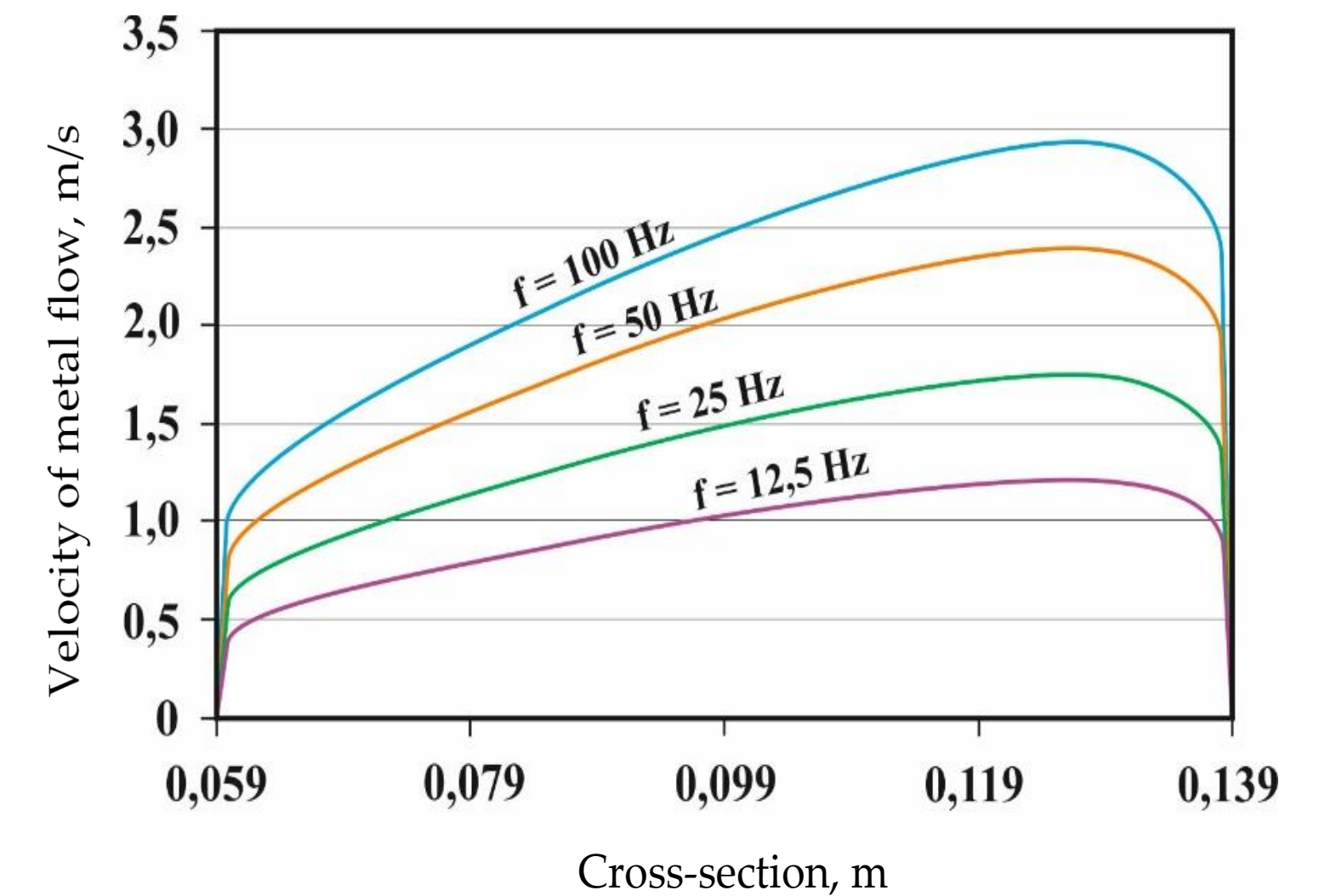
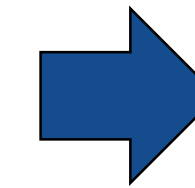
Patent o nr P.221118 Urzędu Patentowego RP pt.: „Sposób odzyskiwania platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych” autorzy A. Fornalczyk, R. Przyłucki, M. Saternus, S. Golak, i in.

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.**

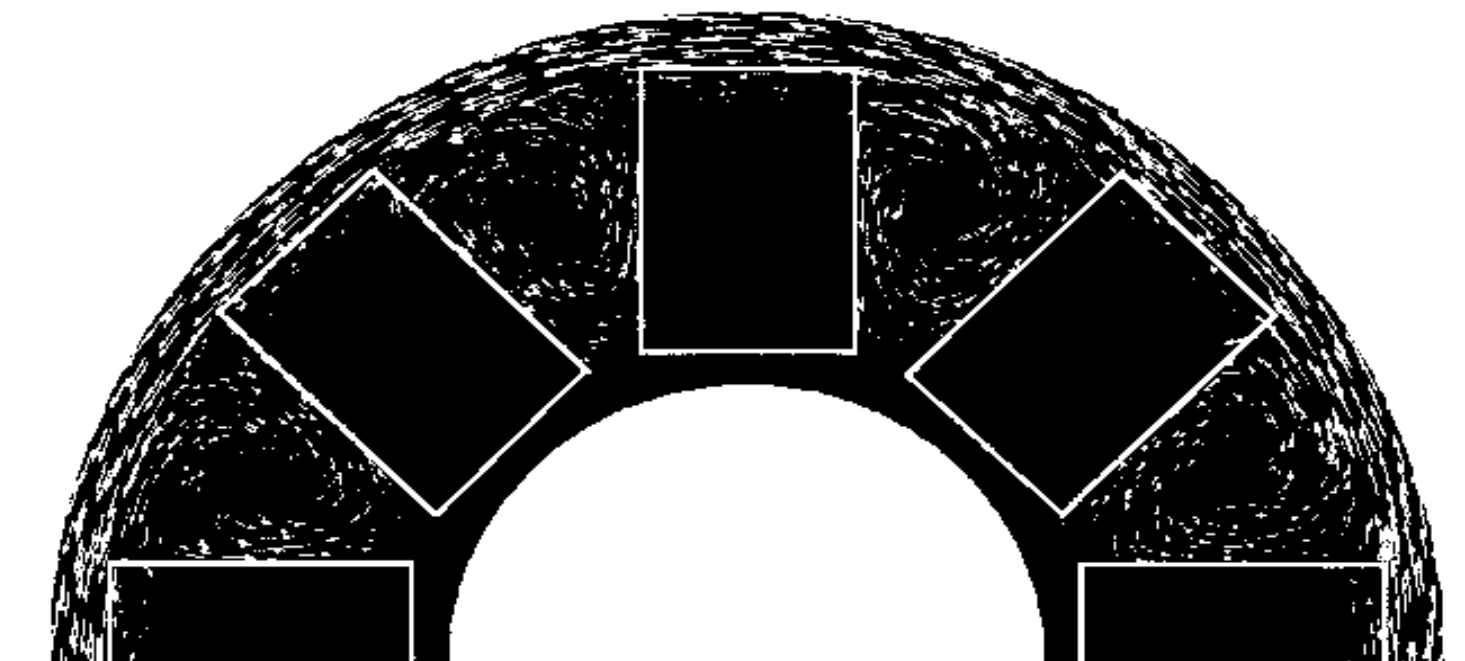
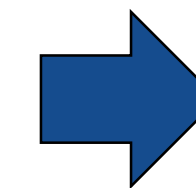
Ze względu na geometryczną i elektryczną symetrię układu model ograniczono do 1/8 całego urządzenia



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.



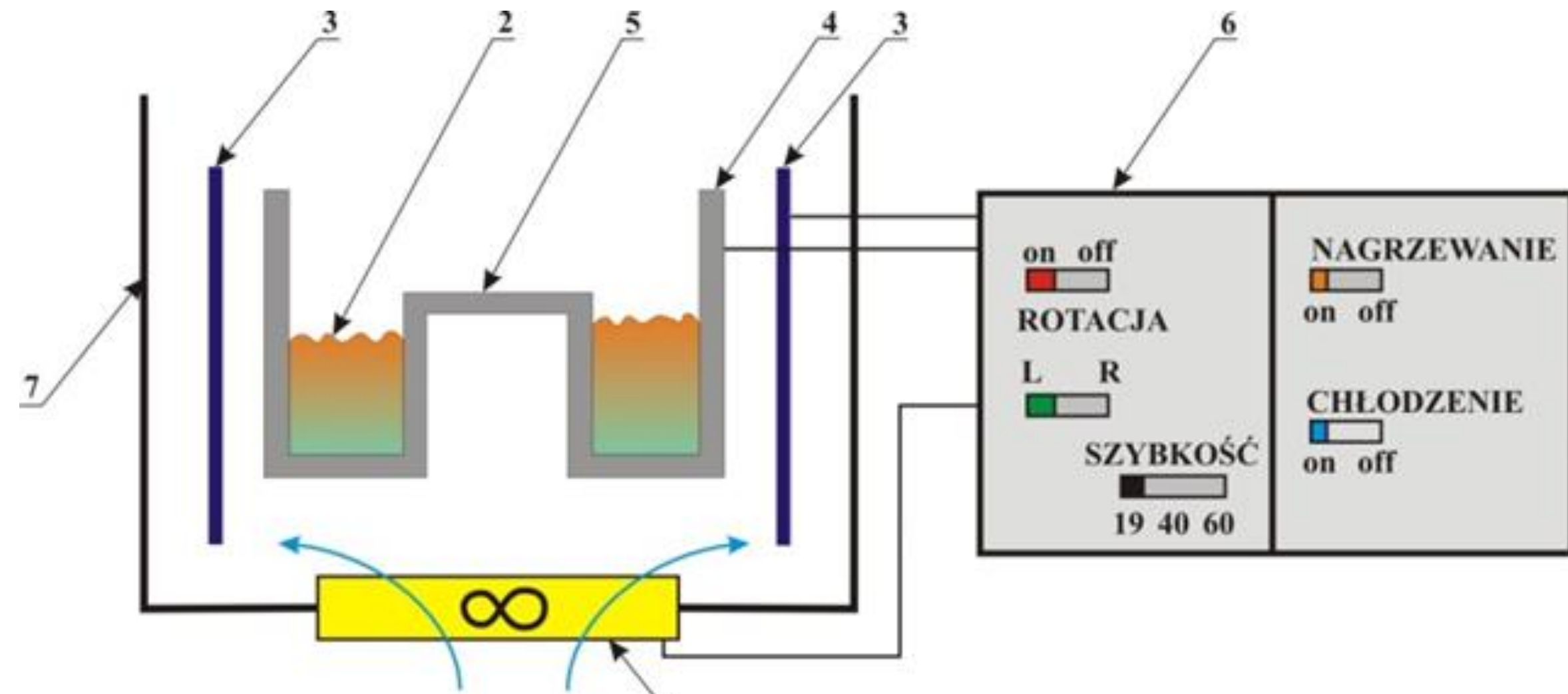
Zmiana prądu cewki miała niewielki wpływ na profil prędkości ciekłego metalu w kanale urządzenia. Oznacza to, że w takim układzie lepkość i tarcie mają większy wpływ na rozkład prędkości w kanale niż rozkład sił magnetycznych. Wyniki obliczeń wykazały, że w przypadku zbyt dużej liczby katalizatorów w 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 magneto hydrodynamicznych do intensyfikacji procesu odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016

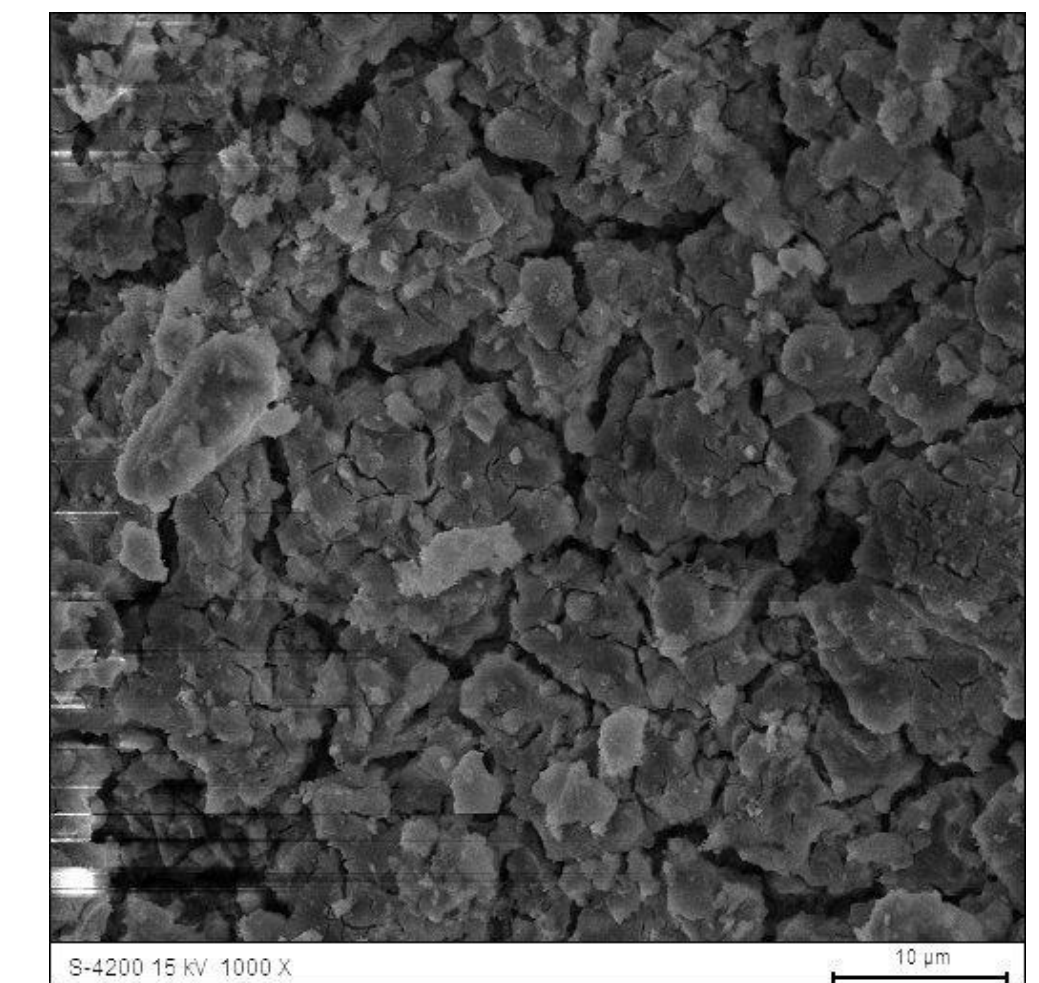
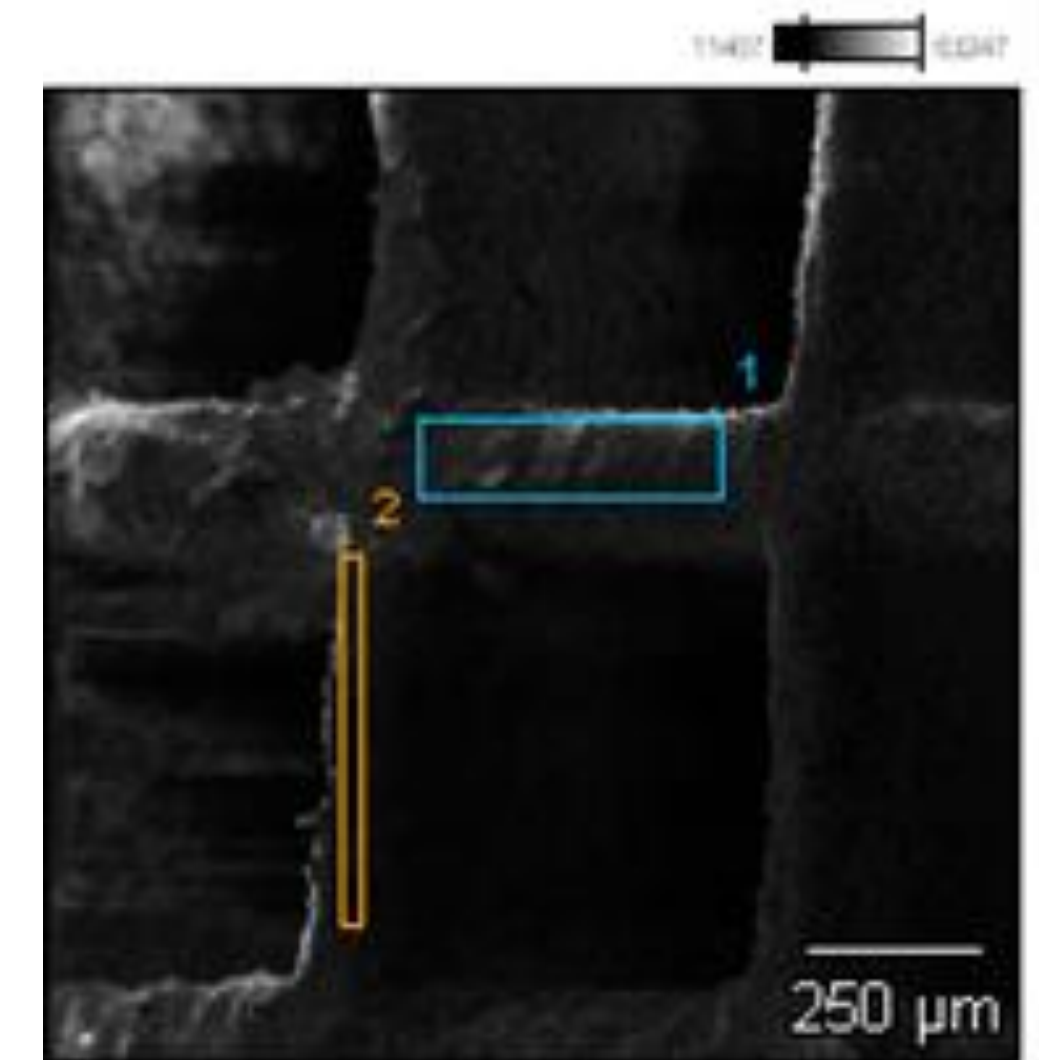


Schemat działania urządzenia: 1 – chłodzenie, 2 – ciekły metal, 3 – uzwojenie mieszadła, 4 – kanał, 5 – izolacja cieplna, 6 – szafa sterująca, 7 – obudowa



# BADANIA – METODYKA BADAWCZA

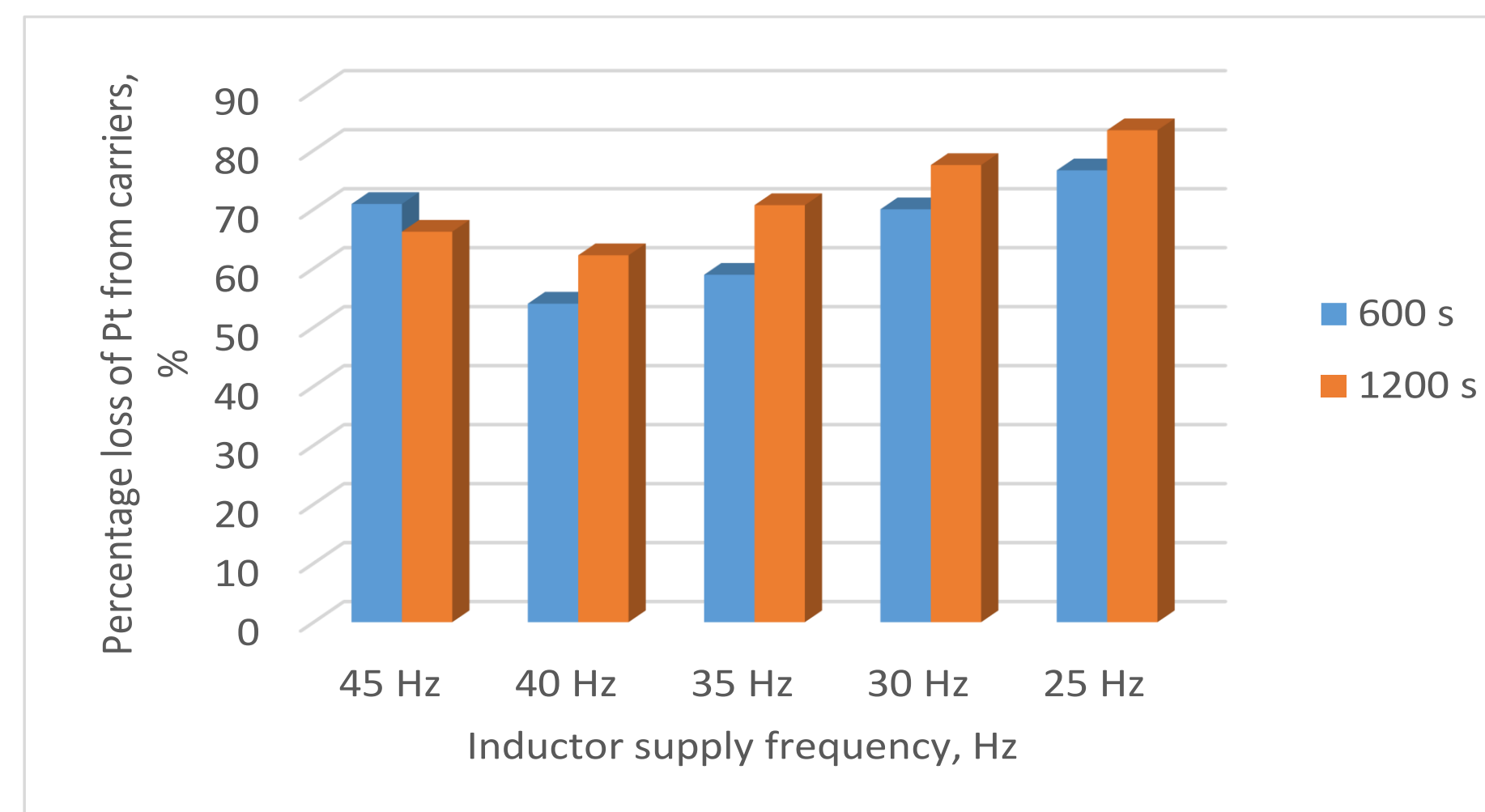
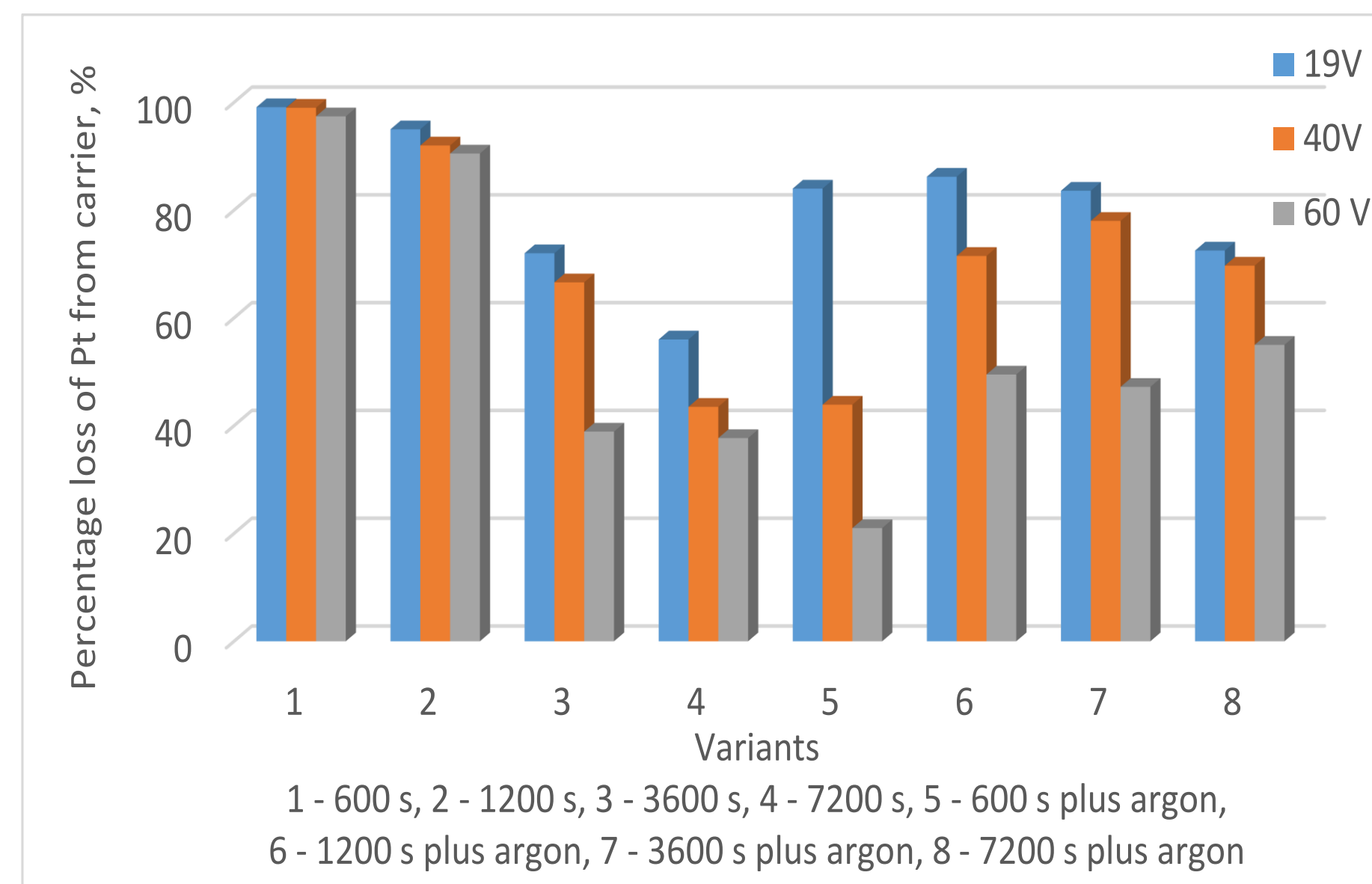
- Materiał do badań: zużyte katalizatory samochodowe na nośnikach ceramicznych oraz metalowych.
- Analizy zawartości platyny: Próbki były analizowane przed i po przeprowadzeniu badań na zawartość w nich platyny na Spektrometrze Adsorpcji Atomowej ASA oraz mikroskopie skaningowym Hitachi S-402 (SEM) do 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 wypłukiwanych nośnikach
- nie ma sensu szacować wzrostu zawartości platyny w metalu kolektorze ze względu na fakt, że aby zobaczyć rzeczywisty efekt, należy wypłukać 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 urządzenie 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz Pt :

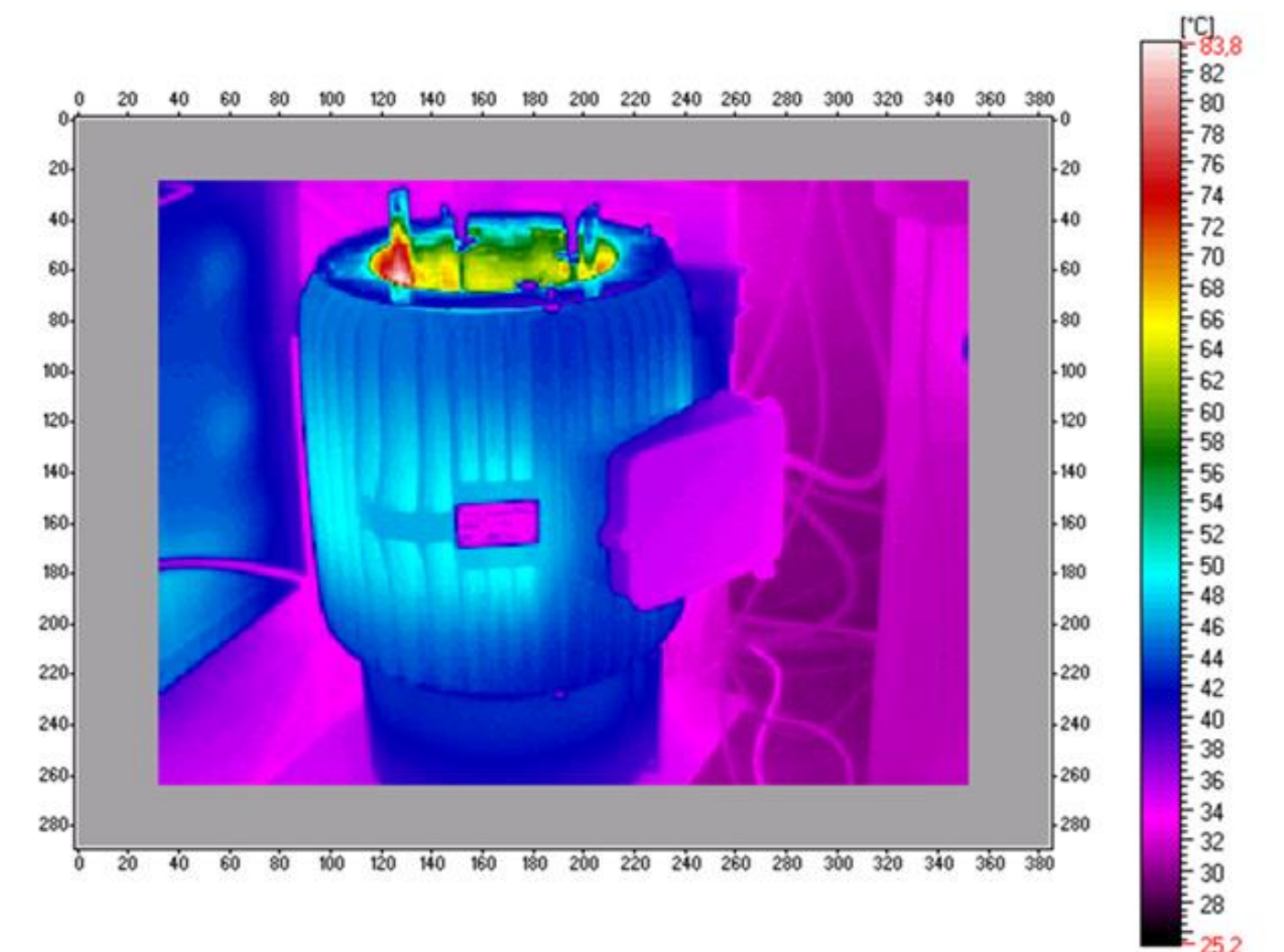
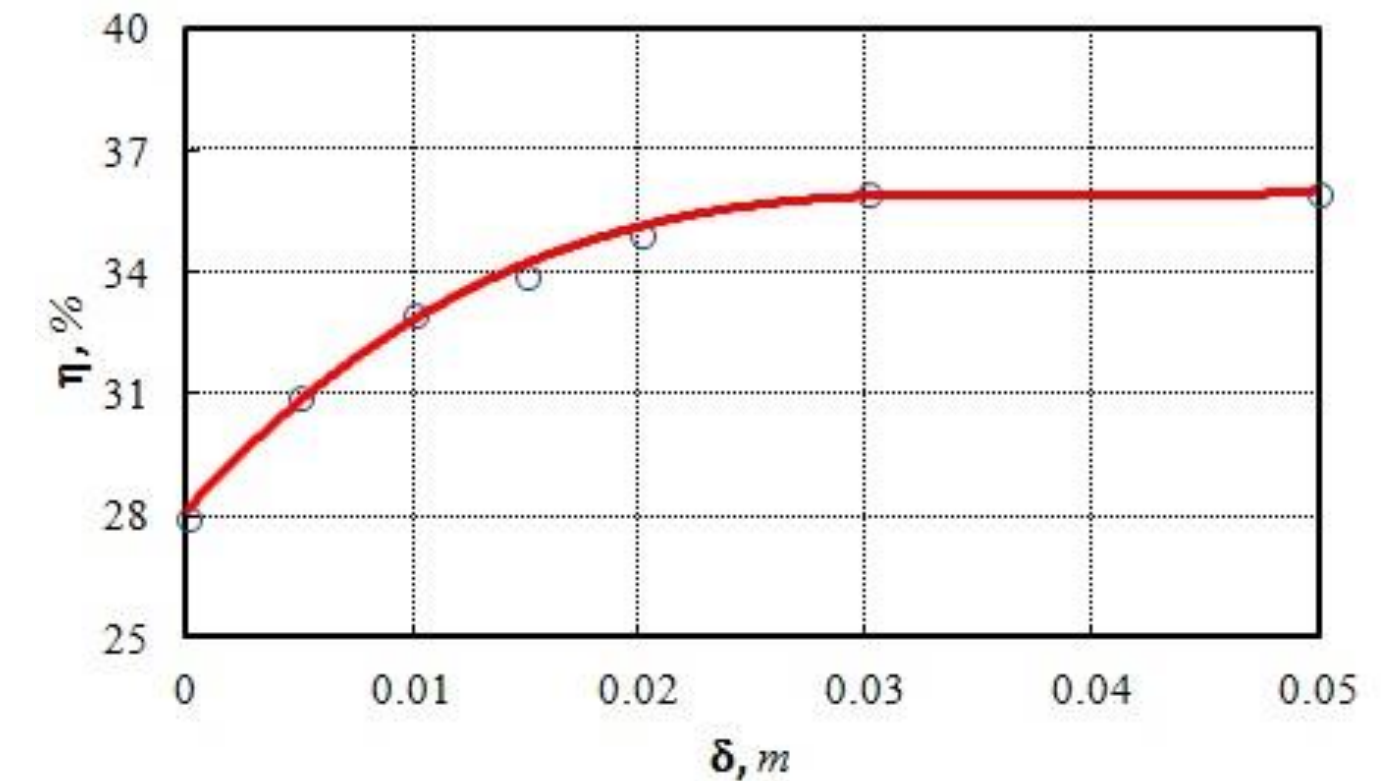
$$C_{p\text{Al}_2\text{O}_3} = -2 \cdot 10^{-9}T^4 + 2 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,0028 \cdot T^2 + 2,049 \cdot T + 707,94$$

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

- 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:  $\eta = 1 - \frac{Q_e}{P \cdot t} \cdot 100 \%$

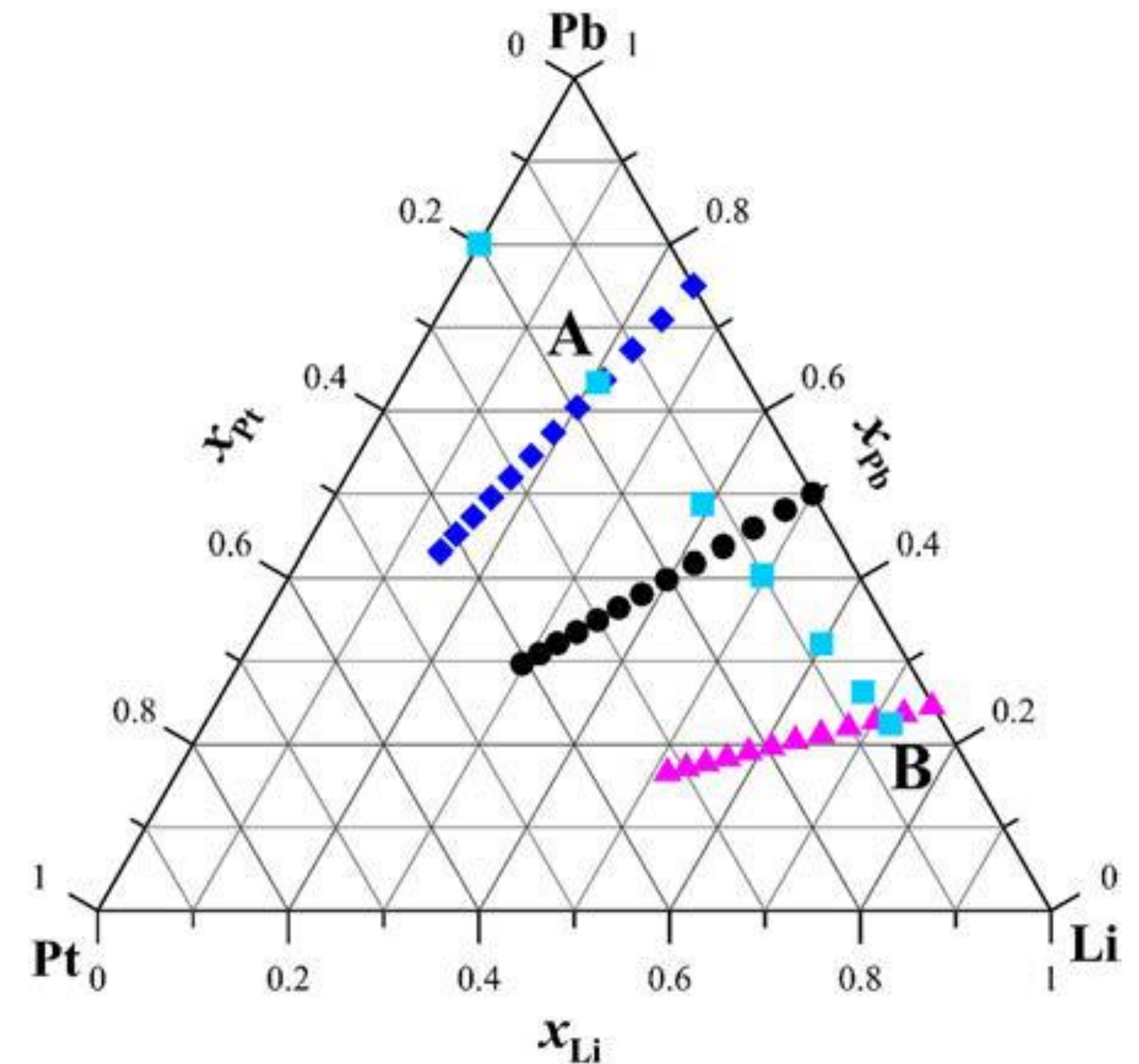
Na podstawie obliczeń termodynamicznych wykazano, że maksymalna grubość izolacji, jaką opłaca się zaizolować obudowę urządzenia to **0,03 m**, a maksymalna sprawność, jaką urządzenie może osiągnąć to **36%**. Powyższe zabiegi pozwoliły na zwiększenie sprawności urządzenia **o 8% w stosunku do stanu wyjściowego**, 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 powinno być zatem wyznaczenie Pt-Li, Pd-Li, ponieważ właściwości termodynamiczne takiego układu są niezwykle ograniczone, a szczególnie diagram fazowy Li-Pt i Li-Pd nie został jeszcze zbadany.
- Określenie właściwości termodynamicznych stopów dwuskładnikowych platyny i palladu z litem oraz trójskładnikowych (Pb-Pt-Li, Pd-Pb-Li), opracowanie termodynamiki dwu- i trójskładnikowych roztworów ciekłych, modelowanie napięcia powierzchniowego, pomiary zwilżalności metodą rozptywu oraz rzeczywista badania z zastosowaniem pompy magnetohydrodynamicznej.



Badane składy stopów Li-Pb-Pt.

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



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.

Jest to rozwiązanie  
**uniwersalne**

Wynalazek opisany w DGP w ramach Konkursu Eureka Odkrywamy Polskie Wynalazki oraz nagrodzony III nagrodą FNP

Temperatury procesu są  
niższe niż stosowane na  
świecie

**Dotychczasowe wyniki  
i perspektywy**

Możliwość implementacji  
rozwiązania w MŚP

Wykorzystanie  
magnetohydrodynamiki do  
procesu

Laboratoryjne  
urządzenie  
demonstracyjne



Dziękuję  
za uwagę!

