

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **221118**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **397933**

(51) Int.Cl.
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 11/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **30.01.2012**

(54) **Sposób odzyskiwania platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
05.08.2013 BUP 16/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.02.2016 WUP 02/16

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
AGNIESZKA FORMALCZYK, Sosnowiec, PL
ROMAN PRZYŁUCKI, Chorzów, PL
MARIOLA SATERNUS, Imielin, PL
SŁAWOMIR GOLAK, Katowice, PL
ROMUALD KADZIMIERZ, Chorzów, PL
BOGDAN SIKORA, Katowice, PL
ZDZISŁAW KĘŻEL, Chorzów, PL
WŁADYSŁAW CHRUŚLICKI, Katowice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 221118 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych.

Wymagania ekologiczne wymusiły na producentach samochodów konstruowanie coraz bardziej przyjaznych środowisku silników. Jednym ze sposobów uzyskania zamiast spalin związków nieszkodliwych dla środowiska jest stosowanie katalizatorów. Głównym ich zadaniem jest ograniczenie emisji do środowiska naturalnego substancji niebezpiecznych, takich jak tlenki azotu (NOx), węglowodory (CH) i tlenek węgla (CO). Typowy katalizator samochodowy zbudowany jest głównie z nośnika metalowego lub ceramicznego o porowatej powierzchni, na którą nanoszone są pierwiastki z grupy platynowców. Najczęściej są to platyna, rod i pallad. Nośnik katalityczny otulony jest materiałem włóknistym (zapobiegającym przesuwaniu) i zamknięty w obudowie wykonanej z blachy nierdzewnej. Zazwyczaj warstwa platynowców naniesiona jest na nośnik ceramiczny (Al_2O_3 z dodatkami innych tlenków np. CeO_2), który strukturą przypomina plaster miodu, czyli gęstą siatkę otworów w kształcie kwadratu. Konstrukcja taka zwiększa powierzchnię aktywną, a zatem strefę kontaktu substancji katalitycznych (Pt, Pd, Rd) ze spalinami, które przepływają przez kanaliki. W wyniku zastosowania katalizatorów samochodowych znacznemu przyspieszeniu ulegają reakcje utleniania się tlenków węgla i węglowodorów oraz redukcji tlenków azotu. Dzięki temu otrzymuje się na wylocie z katalizatora związki obojętne dla środowiska, takie jak dwutlenek węgla, wodę i azot.

Zawartość metali szlachetnych zależy nie tylko od budowy oraz wykorzystania katalizatora samochodowego (średnio ok. 2 gramów platynowców), ale także od producenta samochodu. Katalizatory to urządzenia, które należy okresowo regenerować a po pewnym czasie wymienić. Na złomowiska trafia więc coraz większa liczba katalizatorów, zarówno tych z wymiany, jak i z pojazdów wycofanych z użytku. Konieczność ich zagospodarowania, jak również wysokie ceny zawartych w nich metali szlachetnych sprawiają, że odzyskiwanie tych metali jest opłacalne. Ich recykling jest niezwykle korzystny, gdyż wpływa na ograniczenie ilości składowanych odpadów, zużycia zasobów naturalnych oraz zużycia energii. Także poziom zanieczyszczeń emitowanych podczas procesów otrzymywania metali z recyklingu jest niższy niż w technologii otrzymywania z surowców pierwotnych.

Na świecie zużyte katalizatory przerabia się na drodze pirometalurgicznej (Tabela 1) lub hydrometalurgicznej (Tabela 2), lub stosując metody mieszane. W technologiach tych obserwuje się wiele operacji pośrednich, zmierzających do wydzielenia czystego metalu. Pierwszym krokiem w celu odzysku metali szlachetnych ze zużytych katalizatorów samochodowych jest ich demontaż, zbiórka oraz skup. Następnie katalizatory poddawane są odpowiedniemu przygotowaniu (rozdrobienie nośnika) i ujednorodnieniu. Kolejnym etapem jest rozpuszczanie i rozdzielanie metali szlachetnych i wreszcie ich oczyszczenie. Oczyszczenie platynowców pozwala na uzyskanie metali o bardzo wysokiej czystości, ale jednocześnie pochłania olbrzymią ilość energii i może spowodować uwalnianie się niebezpiecznych związków chemicznych. Do procesów stosowanych do oczyszczania metali szlachetnych należą: kalcynacja, wymiana jonowa, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, hydroliza, procesy redukcji i utleniania oraz strącanie.

W metodach przerobu katalizatorów na drodze hydrometalurgicznej, platynowce najpierw przechodzą w postać kompleksów chlorowych (MCl_6^{2-}) poprzez rozpuszczanie w wodnych roztworach chlorków, chloranów, chloru, wody utlenionej, bromianów, azotanów i wody królewskiej. Otrzymany w taki sposób roztwór zawiera platynowce ale ich stężenie jest niewielkie. Następnym etapem jest zatężanie roztworu i ekstrakcja platynowców. W przypadku zastosowania metod pirometalurgicznych rozdrobiony nośnik pokryty platynowcami zostaje stopiony z dodatkiem innego metalu, który pełni funkcję wiążącą (stanowi ciekłą osnowę). Metale szlachetne przechodzą w tej operacji do stopu a nośniki są oddzielane i złomowane. W tym etapie otrzymuje się stop zawierający platynowce, który następnie poddawany jest rafinacji.

Tabela 1. Metody pirometalurgiczne stosowane do odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych

Metody pirometalurgiczne	
Metoda	Charakterystyka
Metoda ROSE™	rozdrobiony zużyty katalizator łączony jest z tlenkiem miedzi i wraz z tlenkiem żelaza, koksem, wapnem i krzemionką stapiany jest w piecu elektrycznym; platynowce ekstrahowane są z roztopionej miedzi; ceramiczne nośniki stopione z wapnem, krzemionką i tlenkiem żelaza przechodzą do żużla; miedź wraz z platynowcami wysyłana jest do pieca utleniającego; stężenie produktu zostaje zwiększone do 75% Pt; utleniona miedź jest zredukowana w piecu elektrycznym i ponownie użyta
Metoda stapiania	proces odzysku platynowców z katalizatorów podczas ich stapiania z żelazem w temperaturze do 2000°C; oddzielenie żużla od fazy metalicznej następuje wskutek różnicy gęstości; otrzymaną fazę metaliczną ługuje się w H ₂ SO ₄ w celu wytrącenia żelaza z platynowców
Metoda z zastosowaniem zużytych obwodów drukujących	zawarte w zużytych płytach obwodów drukujących miedź, cynk i żelazo spełniają role metali zbierających; zużyty katalizator samochodowy i zużyta płyta obwodów drukujących zostają skruszone, spielone i stopione po uprzednim dodaniu topników i węgla; wykorzystując tą metodę można wyekstrahować do 90% złota, palladu i platyny

Tabela 2. Metody hydrometalurgiczne stosowane do odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych

Metody hydrometalurgiczne	
Metoda	Charakterystyka
Ekstrakcja cyjankami	metoda z zastosowaniem cyjanku pod ciśnieniem; w temperaturze i ciśnieniu pokojowym reakcja pomiędzy cyjankiem sodu a metalami szlachetnymi nie następuje, jednakże w temperaturze rzędu 120 – 180 °C platynowce mogą zostać ługowane cyjankiem sodu; technika ta pozwala na odzysk metali szlachetnych na poziomie odpowiednio 96% Pt, 97,8% Pd i 92% Rh
Rozdzielanie	w celu zagęszczenia roztworu stosuje się ogrzewanie; katalizator samochodowy jest rozdrabniany i ujednorodniany, a następnie mielony z dodatkiem węgla oraz mieszaniny chlorków (NaCl, KCl, oraz CaCl ₂); tak otrzymany wsad jest ogrzewany, po czym przedmuchiwany tlenem (8-10%); tak otrzymana mieszanina płukana jest wodą, a następnie platynowce poddawane są rozdzieleniu i oczyszczaniu
Ekstrakcja wodą królewską	podczas tej metody, w wyniku reakcji z wodą królewską platyna przechodzi do roztworu w postaci PtCl ₆ ²⁻ ; kolejnym etapem jest cementacja proszkiem Al/Zn, podczas której platynowce w zatężonych roztworach są redukowane do zerowego stopnia utlenienia; ostatnim etapem jest rafinacja platynowców
Chlorowanie	rozdrobiony, zużyty katalizator poddawany jest kalcynacji i redukcji CO w obecności NaCl, a następnie przedmuchiwany powietrzem; tak przygotowany roztwór chlorowany jest w podwyższonych temperaturach; aby odparować frakcję metaliczną temperatura musi być wyższa niż 1200°C, następnie platynowce są ługowane a potem strącane z wykorzystaniem SO ₂ lub TeO ₂ i oczyszczane

Dotychczas stosowane metody mają pewne wady. Metody pirometalurgiczne wymagają zastosowania odpowiednich agregatów, osiągających pożądaną temperaturę sięgającą w niektórych przypadkach nawet 2000°C (platynowce mają wysoką temperaturę topnienia). Piece osiągające takie temperatury oraz zapewniające wymagane warunki pracy są nie tylko kosztowne ale także energochłonne. W przypadku stopu metalu-zbieracza z platynowcami konieczne jest także końcowe odzyskanie platynowców z tego stopu na drodze hydrometalurgicznej np. poprzez strącanie, lub znalezienie odpowiedniego zastosowania dla takiego stopu. W metodach hydrometalurgicznych istnieje niebezpieczeństwo powstawania licznych roztworów odpadowych stanowiących poważne zagrożenie dla

środowiska naturalnego (rozdrobione katalizatory rozpuszczane są w kwasach lub ługach). Metody hydrometalurgiczne ze względu na konieczność wykorzystania cyjanków, stężonych kwasów lub chloru są także metodami wymagającymi zachowania szczególnej ostrożności. Oba rodzaje metod odzysku są metodami złożonymi i wieloetapowymi, na które składa się szereg operacji głównych, wymagającymi odpowiedniego rozdzielania katalizatorów i wstępnego zagęszczenia platynowców (wyściowa zawartość Pt w katalizatorze wynosi do 0,32%), zaś na koniec niezbędna jest metoda pozwalająca oddzielić samą platynę i oczyścić ją do pożądanej postaci i zawartości.

Stwierdzono, że możliwe jest odzyskiwanie platynowców z katalizatorów przez ich rozpuszczanie w ciekłym metalu. W przypadku tego procesu problemem jest efektywność wymywania platynowców z katalizatora. Jednokrotne przepłukanie katalizatora ciekłym metalem pozwala jedynie na częściowy odzysk metali. Dużo lepsze wyniki uzyskuje się przy wielokrotnym przepłukaniu, ale jest to kłopotliwe ze względu na konieczność utrzymania odpowiedniej temperatury oraz stosowania atmosfery ochronnej, aby metal się nie utleniał. Rozwiązaniem tego problemu może być uzyskanie ciągłego przepływu ciekłego metalu i umieszczenie katalizatorów w takim strumieniu.

Mechaniczne wprawianie w ruch ciekłego metalu jest bardzo trudne w realizacji z powodu jego wysokiej temperatury i agresywności. Lepszym rozwiązaniem może być wykorzystanie siły Lorentza, wytworzonej w ciekłym metalu w wyniku działania wirującego pola elektromagnetycznego, powodującej ruch wirowy metalu do wymywania platynowców z kapilarnych struktur zużytych katalizatorów samochodowych. Ze względu na niewielką ilość platynowców w pojedynczym katalizatorze zasadne jest jednoczesne wypłukiwanie platynowców z wielu katalizatorów w jednym procesie, przy pomocy tego samego strumienia ciekłego metalu płynącego w obiegu zamkniętym.

Sposób według wynalazku polega na tym, że w ciekłym metalu umieszczonym w pierścieniowym kanale o obiegu zamkniętym zanurza się w całości zużyte katalizatory, po czym ciekły metal wprawia się w ruch wirowy wywołany wirującym polem elektromagnetycznym wygenerowanym we wzbudniku, przy czym kąpiel metaliczną dogrzewa się rezystancyjnie dla utrzymania wymaganej temperatury procesu. Jako ciekły metal stosuje się ołów, przy czym proces prowadzi się dla co najmniej dwóch katalizatorów jednocześnie. Ten sam ciekły metal wykorzystuje się wielokrotnie.

Sposób według wynalazku pozwala znacznie zwiększyć stężenie platynowców w roztworze (wielokrotne wykorzystanie tego samego ciekłego metalu), natomiast ruch ciekłego metalu powoduje istotne skrócenie czasu wymywania platynowców z katalizatora, a przepływ ciekłego metalu w obiegu zamkniętym ogranicza niekorzystny wpływ procesu na środowisko.

Sposób według wynalazku został objaśniony na rysunku, który przedstawia schemat przebiegu procesu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że ciekły metal **4** umieszcza się w pierścieniowym kanale **5**, wokół którego umieszczony jest wzbudnik **1** nawinięty na rdzeniu **2**, wytwarzający pole wirowe o osi zgodnej z osią pierścienia. Wirujące pole elektromagnetyczne wytwarza w ciekłym metalu prądy wirowe, które oddziałują z polem elektromagnetycznym wzbudnika wytwarzając siłę Lorentza powodującą ruch wirowy metalu. Umieszczenie w tak wytworzonym strumieniu ciekłego metalu katalizatorów **3** pozwala na wypłukanie z ich kapilar platyny, palladu i rodu. Ciągły ruch metalu w istotny sposób intensyfikuje proces wypłukiwania. Stosowanie tego samego metalu do przepłukiwania dużej liczby katalizatorów powoduje zatężenie platynowców w roztworze ciekłego metalu, a następnie wzrost stężenia platynowców do wartości gwarantujących opłacalność ich ekstrakcji z ciekłego metalu. Zastosowanie obiegu zamkniętego ciekłego metalu ogranicza wpływ procesu na środowisko.

P r z y k ł a d

Zużyte katalizatory samochodowe umieszcza się w wannie pierścieniowej o wymiarach: $\Phi_{zew} = 280$ mm, $\Phi_{wew} = 120$ mm, głębokość = 100 mm. Wanna umieszczona jest we wzbudniku zasilanym napięciem trójfazowym o wartości 20 V na fazę. Wannę napelnia się ciekłym ołowiem stanowiącym metal-zbieracz dla platyny. Proces wypłukiwania pierwszej partii katalizatorów trwa 15 minut. Po tym czasie pierwszą serię katalizatorów wymienia się na nowe. Cykl taki powtarza się 24 razy.

Podczas trwania procesu kąpiel metaliczną dogrzewa się rezystancyjnie w celu utrzymania odpowiedniej temperatury, korzystnie 600 K. Metal-zbieracz poddawany był następnie dalszym procesom oczyszczania w celu otrzymania metalicznej platyny. Po zakończeniu wymywania odnotowano odzysk platyny na poziomie 85%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych, **znamienny tym**, że w ciekłym metalu 4 umieszczonym w pierścieniowym kanale 5 o obiegu zamkniętym zanurza się w całości zużyte katalizatory 3, po czym ciekły metal 4 wprawia się w ruch wirowy wywołany wirującym polem elektromagnetycznym wygenerowanym we wzбудniku 1, przy czym kąpiel metaliczną dogrzewa się rezystancyjnie dla utrzymania wymaganej temperatury procesu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ciekły ołów, przy czym proces prowadzi się dla co najmniej dwóch katalizatorów jednocześnie.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ten sam ciekły metal wykorzystuje się wielokrotnie.

Rysunek



