

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Materiałowej

Rozprawa doktorska

**Opracowanie metody przetwarzania zużytych
katalizatorów samochodowych w kierunku
pozyskania z nich materiału o właściwościach
sorpcyjnych**

mgr Rafał Zawisz

promotor: dr hab. inż. Agnieszka Fornalczyk, prof. Pol. Śl.

promotor pomocniczy z Pol. Śl.: dr inż. Joanna Willner

promotor pomocniczy przemysłowy: dr inż. Anna Niemczyk-Wojdyła

Katowice, 2023 rok

Abstrakt

Praca podejmuje temat zagospodarowania odpadowych katalizatorów samochodowych, a ściślej kordierytu stanowiącego pierwotnie podstawowy komponent ceramicznych katalizatorów samochodowych. Głównym celem badań jest opracowanie efektywnej metody odzysku i przetwarzania kordierytu na potrzeby otrzymania materiału o właściwościach sorpcyjnych. Kordieryt, w odróżnieniu od klasycznych materiałów o właściwościach sorpcyjnych, charakteryzuje się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą (poniżej $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$). W dodatku, jest materiałem o wyjątkowej odporności chemicznej i temperaturowej. Jego aktywacja powierzchniowa w zwykłych warunkach laboratoryjnych wymaga co najmniej kilkugodzinnego trawienia w środowisku gorących i stężonych, mocnych kwasów nieorganicznych lub organicznych. Ostry reżim chemiczny pomniejsza znacząco bilans potencjalnych korzyści z realizacji procesu recyklingu według literaturowych metod.

W pracy zaproponowano i przebadano skuteczną, przyjazną dla środowiska metodę aktywacji powierzchniowej kordierytu opartą na użyciu młyna elektromagnetycznego. Zastosowano różne warunki prowadzenia procesu aktywacji w młynie elektromagnetycznym. Zmiennymi parametrami był czas aktywacji oraz metoda aktywacji: wariant na sucho realizowany bez udziału fazy płynnej, oraz wariant na mokro z wodą lub z 10% kwasem szczawiovym jako fazą płynną. Próbkę kordierytu po aktywacji w młynie elektromagnetycznym testowano jako złożę sorpcyjne na potrzeby oczyszczania przepracowanych olejów transformatorowych. Wyniki testów potwierdziły, że złożę kordierytu otrzymane metodą na mokro z użyciem 10% kwasu szczawiovego przy 100-sekundowym czasie aktywacji w młynie elektromagnetycznym (próbka M/II₁₀₀) charakteryzowało się najwyższą skutecznością sorpcyjną. Dla tego złoża osiągnięto znaczącą poprawę parametrów użytkowych oleju, porównywalną ze skutecznością sorpcyjną komercyjnych złożów - ziemią Fullera i tlenkiem glinu aktywowanym. Badania potwierdziły, że młyn elektromagnetyczny ma krytyczne znaczenie na potrzeby kształtowania właściwości sorpcyjnych kordierytu. Próbkę kordierytu pozbawioną aktywacji w młynie elektromagnetycznym nie wykazywała skuteczności sorpcyjnej.

Badania obejmowały również następujące analizy fizykochemiczne próbek kordierytu: charakterystykę ziarnową za pomocą analizatora składu ziarnowego IPS-U, oznaczenia powierzchni właściwej metodą BET oraz analizę składu chemicznego warstwy powierzchniowej metodą SEM-EDS. Stopień zmian w charakterystyce ziarnowej, powierzchni właściwej i porowatości zależał od zastosowanej metody aktywacji próbek kordierytu w młynie elektromagnetycznym. Próbkę M/II₁₀₀ charakteryzowała się: najniższym stopniem rozrzutu wielkości ziaren, najmniejszą średnią w zakresie wielkości ziaren (około 0,062 mm), najwyższym stopniem rozwinięcia porowatości (ponad 110-krotny wzrost) i powierzchni właściwej (ponad 245-krotny wzrost). Analiza SEM-EDS potwierdziła, że aktywacja w młynie elektromagnetycznym w warunkach zastosowania 10% kwasu szczawiovego prowadzi do zmian w charakterystyce chemicznej warstwy powierzchniowej kordierytu, tj. zwiększonej zawartości krzemu i ubytków w zawartości glinu i magnezu.

W ramach badań przeprowadzono również analizy zmian powierzchni właściwej kordierytu w funkcji czasu, wynikające ze zmiany wybranych parametrów, tj. wielkości ziaren oraz ich kształtu. Opracowane modele i zależności stanowią użyteczne narzędzie na potrzeby poznania specyfiki zmian powierzchni właściwej kordierytu w czasie, podczas obróbki kordierytu w młynie elektromagnetycznym zgodnie z zaproponowaną w pracy, nowatorską metodą.

Badania dostarczają podstaw wiedzy na temat skutecznej i przyjaznej dla środowiska metody zagospodarowania odpadowego kordierytu, efektywnej aktywacji powierzchniowej kordierytu i zmian w charakterystyce fizykochemicznej kordierytu po przetworzeniu w młynie elektromagnetycznym wraz z analizą wpływu wybranych czynników na proces aktywacji powierzchniowej.