

HUBERT TRĘBACZ

Warsaw University of Life Sciences

e-mail: h.trebacz@gmail.com

PIOTR MICHNO

Kielce University of Technology

e-mail: pmichno5@gmail.com

## THE EVALUATION OF PLATINUM GROUP METALS (PGMS) AND THEIR RECOVERY FROM CAR CATALYTIC CONVERTERS

### OCENA ZAWARTOŚCI PLATYNOWCÓW I METOD ICH ODZYSKU Z SAMOCHODOWYCH REAKTORÓW KATALITYCZNYCH

#### Abstract

*Car catalysts significantly reduce air pollution - by reducing NO<sub>x</sub> and oxidizing CO and HC. Every car put on the market must be equipped with a catalytic reactor in which the noble metals platinum, palladium and rhodium have a catalytic function. With the rapid development of the automotive industry and stringent emission regulations, the demand for platinum group metals is steadily increasing. PGM is used in many industries. The resources of these metals are constantly shrinking with increasing demand. Operation of catalysts causes the emission of PGMs to the environment. The recovery of platinum group metals from car catalysts has increased over the past decade, but is still insufficient. Processing 2 tons of used catalysts avoids the extraction of 150 tons of ore. At present, the world's used catalysts are processed by hydrometallurgical or pyrometallurgical way. Both methods allow for recovery of about 95% of platinum and palladium and 70% of rhodium. PGMs recovered from car catalysts is becoming an important source of these metals. There are ideas for platinum group metals mining in the solar system. It is significant that gases from catalytic reactors cause emissions to the environment of harmful platinum, which accumulates in street sediments, soil, plants, water and in animals.*

*The results of studies on monoliths derived from catalysts were carried out using a XRF Niton fluorescence spectrometer and electron microscope. In addition, the life cycle analysis of the catalytic reactor has been carried out from the moment of platinum extraction to operation and recycling.*

**Keywords:** catalytic reactor, platinum group metal recovery, recycling of catalysts, electron microscope, XRF fluorescence spectrometer, LCA.

#### Streszczenie

*Katalizatory samochodowe pozwalają w znaczmy stopniu ograniczyć zanieczyszczenie powietrza poprzez redukcję NO<sub>x</sub> oraz utlenienie CO i HC. Każdy samochód wprowadzany na rynek musi być wyposażony w reaktor katalityczny, w którym metale szlachetne: platyna, pallad i rod pełnią funkcje katalityczne. Wraz z gwałtownym rozwojem motoryzacji i surowymi regulacjami dotyczącymi emisji spalin, stale wzrasta zapotrzebowanie na platynowce. PGM są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu. Zasoby tych metali stale się kurczą przy zwiększającym się popycie. Eksploatacja katalizatorów powoduje emisję platynowców do środowiska. Odzysk platynowców z katalizatorów samochodowych w ciągu ostatnich dziesięciu lat wzrósł, ale wciąż jest niewystarczający. Przerób 2 Mg wyeksploatowanych katalizatorów pozwala uniknąć wydobywania 150 Mg rudy. Aktualnie na świecie zużyte katalizatory przerabia się na drodze hydrometalurgicznej lub pirometalurgicznej. Obie metody pozwalają na odzyskanie ok. 95% platyny i palladu oraz 70% rodu. Platynowce odzyskiwane z katalizatorów samochodowych stają się więc istotnym źródłem tych metali. Pojawiają się pomysły wydobywania platynowców w Układzie Słonecznym. Należy pamiętać, że gazy z reaktorów katalitycznych powodują emisję do środowiska szkodliwej platyny, która kuluje się w osadach ulicznych, glebie, roślinach, wodzie oraz w zwierzętach. W publikacji przedstawiono wyniki badań monolitów pochodzących z katalizatorów przeprowadzone spektrometrem*

*fluorescencyjnym XRF Niton oraz mikroskopem elektronowym. Ponadto przeprowadzono analizę cyklu życia reaktora katalitycznego od momentu wydobycia platynowców po eksploatację i recykling.*

**Słowa kluczowe:** reaktor katalityczny, odzysk platynowców, recykling katalizatorów, mikroskop elektronowy, spektrometr fluoroscencyjny XRF, LCA.

## 1. Introduction

Since 1975 in the USA, 1989 in Germany and 1993 in the countries of the European Union used to reduce emissions of carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and hydrocarbons (C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>) through the use of catalytic converters in the exhaust system. French mechanical engineer Eugene Houdry, who helped Johnny J. Mooney and Carl D. Keith in the production of the first catalytic reactor in 1973, was recognized as the precursor of the study of the first catalysts. [1, 2]

The use of catalytic converters in cars has resulted in a reduction of about 90% Carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides. New sources of environmental pollution are emerging that pose a threat to humanity that has not yet been fully acknowledged. One such source may be the recent presence in the PGMs environment that comes from car catalytic converters. Catalysts are exposed to high temperatures, rapid changes in oxidation-reduction conditions, mechanical abrasion and corrosion. This results in the cracking and crushing of the monolith, followed by the penetration of the active layer containing the PGMs coating along with the exhaust gases into the environment. Platinum group metals has been identified in road sediments, plants, including edible, animal products, and in water and sewage sludge. The rise in market prices for PGMs has led to interest not only in their recovery from catalysts but also in the illegal disposal of catalysts for commercial purposes. [1, 3-4]

The world is struggling with the problem of depletion of some raw materials. As such list, it will soon be possible to include PGMs, which is an important source for many products, with the upward trend in demand. Platinum group metals have a wide application in many industries ranging from electronics and electrical appliances to medicine and environmental protection, so it can easily get the material for recovery. It would be environmentally and economically feasible to create a complex technology for the recovery of valuable elements. Another argument is the fact that the dependence on supplies from countries on the raw materials market is monopoly.

## 1. Wprowadzenie

Od 1975 roku w USA, 1989 w Niemczech i 1993 w krajach Unii Europejskiej wprowadzono ograniczenie emisji tlenku węgla (CO), tlenków azotu (NO<sub>x</sub>) i węglowodorów (C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>) poprzez zastosowanie reaktorów katalitycznych w układzie wydechowym samochodów. Za prekursora badań pierwszych katalizatorów uznano francuskiego inżyniera mechanika Eugene Houdry, którego badania pomogły Johny'emu J. Mooney i Carlowi D. Keith w produkcji pierwszego reaktora katalitycznego w 1973 roku [1, 2].

Stosowanie w samochodach katalizatorów wpłynęło na redukcję ok. 90% zanieczyszczeń m.in. tlenków węgla, węglowodorów oraz tlenków azotu. Odkrywane są nowe źródła zanieczyszczenia środowiska stanowiące zagrożenie dla ludzkości, które nie zostało jeszcze jednak w pełni potwierdzone. Jednym z takich źródeł może być odnotowana w ostatnim czasie obecność w środowisku platynowców, które pochodzą z samochodowych reaktorów katalitycznych. Katalizator narażony jest na działanie wysokiej temperatury, szybkie zmiany warunków utleniająco-redukujących, mechaniczne ścieranie oraz korozję. Skutkuje to pękaniem i kruszeniem monolitu, a następnie przedostaniem się cząstek warstwy aktywnej zawierającej platynowce wraz ze spalinami do środowiska. Platynowce zidentyfikowano w osadach drogowych, roślinach, w tym również jadalnych, produktach pochodzenia zwierzęcego oraz w wodzie i osadach ściekowych. Wzrost ich cen spowodował zainteresowanie nie tylko ich odzyskiem z katalizatorów, ale zwiększył się również nielegalny demontaż katalizatorów w celach komercyjnych [1, 3-4].

Świat boryka się z problemem wyczerpywania niektórych surowców. Na taką listę już wkrótce można będzie wpisać platynowce, które stanowią ważne źródło dla wielu produktów, przy tendencjach wzrostowych popytu, mają one szerokie zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, od elektroniki i elektryki po medycynę czy ochronę środowiska, dzięki czemu można łatwo pozyskać materiał do odzysku. Korzystnym dla środowiska i ekonomicznie uzasadnione byłoby stworzenie kompleksowej technologii odzysku cennych pierwiastków. Kolejnym argumentem jest fakt uniezależnienia się od dostaw z krajów, które na rynku surowców są monopolistami.

## 2. Methods of PGMs recovery

We have two main methods for recovering platinum from car catalytic converters: hydrometallurgical and pyrometallurgical. Both methods are highly effective, recovering about 95% of palladium and platinum and up to 70% of rhodes [5, 6]. These are data that do not account for losses during operation. The basic stage for platinum recovery is the proper preparation of the material. First, the monolith must be extracted from the metal body. Then the catalytic block is homogenized because platinum is dispersed. The next step is to choose the right recovery method. The conditions for access to waste from various industries should be the decisive factor in selecting the method.

The hydrometallurgical method consists in the passage of chloride complexes ( $MCl_6^{2-}$ ) by dissolving in aqueous solutions of nitrates, bromates, chlorates, chlorides, chlorine, royal water and hydrogen peroxide. The effect of this reaction is to obtain a solution with a low PGMs content. Therefore, it is necessary to enrich the sample to increase their concentration. Hydrometallurgical methods include the following methods of platinum recovery: cyanide extraction, separation, extraction with royal water and chlorination. The side effect of this method is the formation of large quantities of concentrated waste solutions that pose a threat to the environment [5, 6].

The second method of platinum recovery is the pyrometallurgical method. It involves roasting up to 2000 °C a homogenised monolith sample with the addition of another metal, eg iron, which acts as a binding agent. Then the PGMs passes to the melt, and the carriers are separated and scrapped. Thanks to this, we get a PGM-rich metal that is subjected to a refining process. The combination of hydrometallurgical and pyrometallurgical methods contributes to the efficiency of platinum metals recovery [6].

The largest corporations involved in the processing of used car catalysts and PGMs recovery include: Degussa AG (Italy), Engelhard Corp. (Italy), W.C. Heraeus (Germany), Matthey Products LTD (UK), Gemini Industries (USA), Societe Generale des Minerais (France) and Tanaka Kikinokogyo K.K. (Japan) [5].

## 2. Metody odzysku platynowców

Mamy do dyspozycji dwie główne metody odzysku platynowców z samochodowych reaktorów katalitycznych: hydrometalurgiczna i pirometalurgiczna. Oba sposoby są wysoce efektywne, pozwalają odzyskać około 95% palladu i platyny oraz do 70% rodu [5, 6]. Są to dane nieuwzględniające strat podczas eksploatacji. Podstawowym etapem przy odzysku platynowców jest odpowiednie przygotowanie materiału. Należy najpierw wydobyć monolit z metalowego korpusu. Następnie blok katalityczny poddajemy homogenizacji, ponieważ platynowce są rozproszone. Kolejnym etapem jest wybór odpowiedniej metody odzysku. Czynniki rozstrzygającymi o doborze metody powinny być warunki dostępu do odpadów z różnych gałęzi przemysłu.

Metoda hydrometalurgiczna polega na przechodzeniu kompleksów chlorkowych ( $MCl_6^{2-}$ ) w wyniku rozpuszczenia w roztworach wodnych azotanów, bromianów, chloranów, chlorków, chloru, wody królewskiej i wody utlenionej. Efektem tej reakcji jest otrzymanie roztworu o niewielkiej zawartości platynowców. Dlatego niezbędne jest wzbogacenie próbki, aby zwiększyć ich stężenie. Do metod hydrometalurgicznych należą następujące sposoby odzysku platynowców: ekstrakcja cyjankami, rozdzielanie, ekstrakcja wodą królewską oraz chlorowanie. Skutkiem ubocznym tej metody jest powstawanie dużej ilości stężonych roztworów odpadowych, stanowiących zagrożenie dla środowiska [5, 6].

Drugim ze sposobów odzysku platynowców jest metoda pirometalurgiczna. Polega ona na prażeniu w temperaturze do 2000°C zhomogenizowanej próbki monolitu wraz z dodatkiem innego metalu, np. żelaza, który pełni funkcję wiążącą. Następnie platynowce przechodzą do stopu, a nośniki są oddzielane i złomowane. Dzięki temu otrzymujemy metal bogaty w platynowce, który poddać należy procesowi rafinacji. Połączenie metod hydrometalurgicznej i pirometalurgicznej przyczynia się do zwiększenia efektywności odzysku platynowców [6].

Do największych koncernów zajmujących się przetwarzaniem wyeksploatowanych samochodowych katalizatorów i odzyskiem platynowców należą m.in.: Degussa AG (Włochy), Engelhard Corp. (Włochy), W.C. Heraeus (Niemcy), Matthey Products LTD (Wielka Brytania), Gemini Industries (USA), Societe Generale des Minerais (Francja) oraz Tanaka Kikinokogyo K.K. (Japonia) [5].

### 3. Evaluation of PGMs content by electron microscope

The study was based on three different samples of ceramic monoliths derived from automotive catalytic converters. The study was carried out by scanning electron microscope type (SEM-EDS) model 1430 VP in March 2012 at the Instrumental Analysis Laboratory at Nicolaus Copernicus University in Toruń. Analyses were made on the following materials:

- sample No. 1 comes from a Citroen Xsara car with a mileage of 120000 km with a spark engine (Petrol);
- sample No. 2 comes from a Volkswagen T4 car with a mileage 520000 km with a self-propelled engine (Diesel);
- sample No. 3 comes from a Volkswagen T4 car with a mileage 420000 km with a self-propelled engine (Diesel).

### 3. Ocena zawartości platynowców mikroskopem elektronowym

Badanie przeprowadzono na podstawie trzech różnych próbek ceramicznych monolitów pochodzących z samochodowych reaktorów katalitycznych. Badanie przeprowadzono skaningowym mikroskopem elektronowym typu (SEM-EDS), model 1430 VP w marcu 2012 roku w Pracowni Analiz Instrumentalnych Wydziału Chemii na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu. Dokonano analizy na następujących materiałach:

- próbka nr 1 pochodzi z samochodu marki Citroen Xsara o przebiegu 120000 km z silnikiem iskrowym (benzyna),
- próbka nr 2 pochodzi z samochodu marki Volkswagen T4 o przebiegu 520000 km z silnikiem samoczynnym (Diesel),
- próbka nr 3 pochodzi z samochodu marki Volkswagen T4 o przebiegu 420000 km z silnikiem samoczynnym (Diesel).

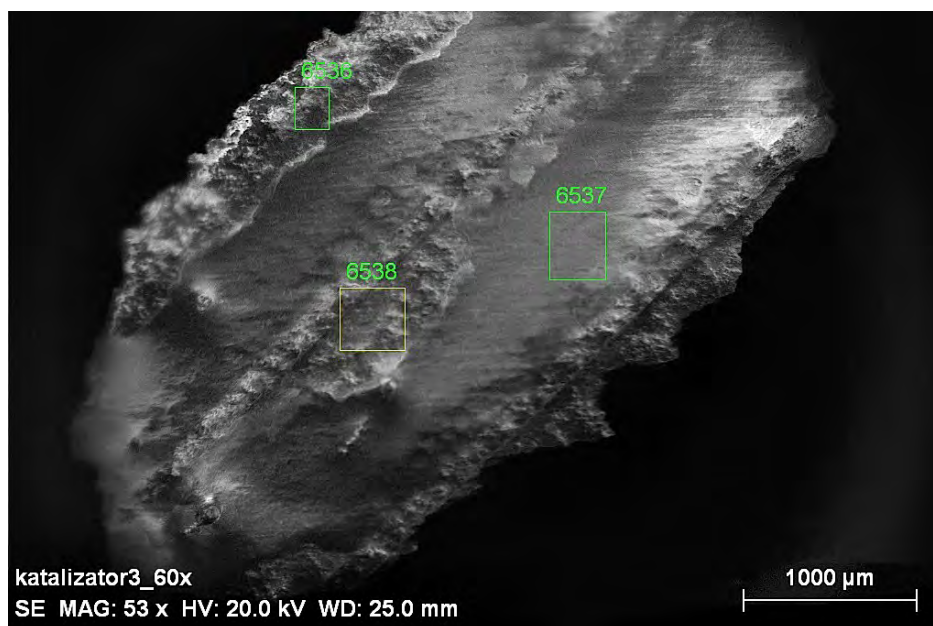


Fig. 1. Electron microscope picture showing a ceramic monolith tubule for sample No.2 [7]

Rys. 1. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego przedstawiające kanalik ceramicznego monolitu dla próbki nr 2 [7]

Figure 1 shows a microscope photo of one ceramic tubing from sample No. 2. The three points indicated in the photo indicate the location where the microscope was analyzed for PGMs content. An example of such graphical analysis is depicted above (Figure 2). The graphs can see peaks that indicate what elements are in the sample. The microscope detected the expected PGMs, in this case platinum.

Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu jednego kanalka ceramicznego pochodzącego z próbki nr 2. Trzy zaznaczone na zdjęciu punkty wskazują lokalizację, w którym miejscu wykonano analizę mikroskopem na zawartość platynowców. Przykład takiej analizy graficznej zobrazowano na rysunku 2. Na wykresie zaobserwować można piki, które wskazują jakie pierwiastki znajdują się w danej próbce. Mikroskop wykrył oczekiwane platynowce, w tym przypadku platynę.

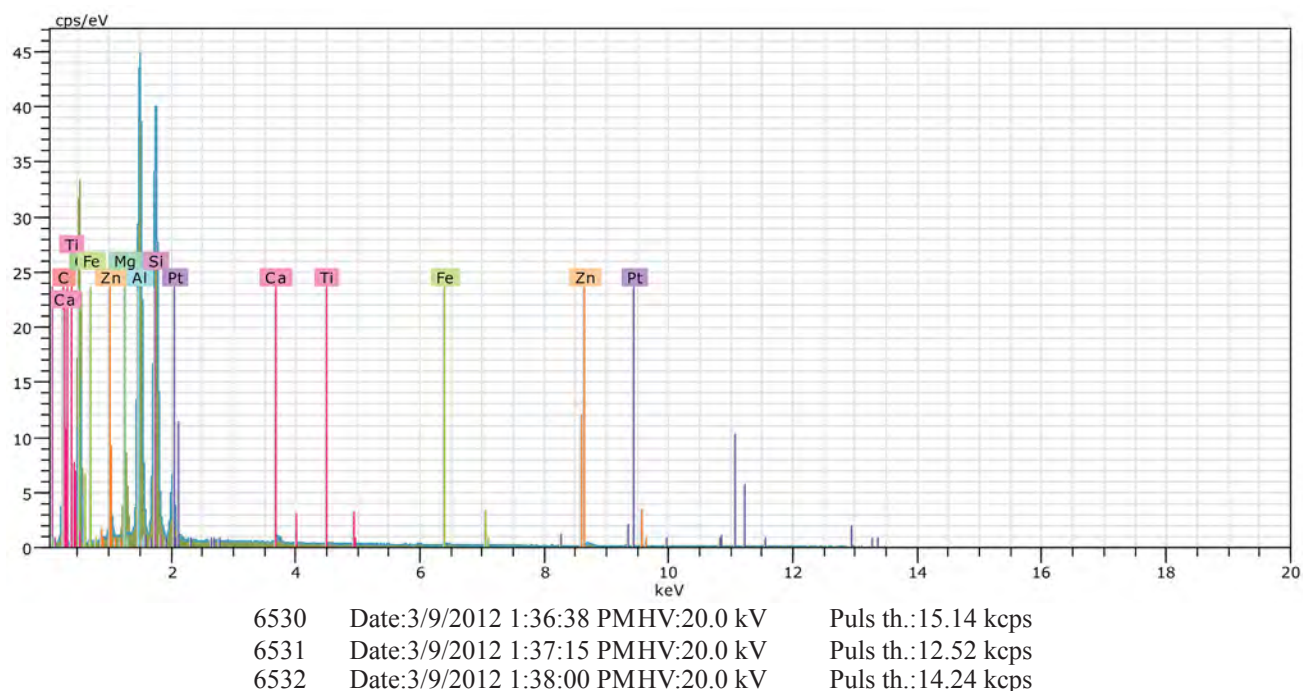


Fig. 2. Electron microscope measurement result for sample No. 1 [7]

Rys. 2. Wynik pomiaru mikroskopem elektronowym dla próbki nr 1 [7]

Table 1. Electron microscope measurements for sample No.1 [7]

Tabela 1. Wyniki pomiarów wykonane mikroskopem elektronowym dla próbki nr 1 [7]

Spectrum	Participation (%)									
	O	C	Al	Si	Pt	Mg	Zn	Fe	Ca	Ti
6530	51.26	29.66	16.36	13.74	3.37	0.32	1.83	0.33	0.40	0.11
6531	63.08	6.86	20.19	13.00	5.36	4.90	0.62	0.73	0.06	0.24
6532	48.34	32.61	16.56	13.07	3.54	0.36	1.86	0.45	0.31	0.09
Average value:	54.23	23.04	17.70	13.27	4.09	1.86	1.44	0.50	0.26	0.15
Sigma:	7.80	14.09	2.16	0.41	1.10	2.63	0.70	0.20	0.18	0.08
Sigma mean:	4.51	8.14	1.24	0.23	0.64	1.52	0.41	0.12	0.10	0.05

It should be noted that the samples were prepared for analysis in the form of small cubes, without undergoing homogenization. The results of the electron microscope are surprising for all three samples compared to the XRF study described later in this article.

In Table 1, the highest percentage is oxygen, which is understandable because the monolith is porous and is necessary for oxidation processes. Optimal oxygen values are regulated by an oxygen sensor that is positioned before and after the catalytic reactor. Coal, on the other hand, is the result of fuel combustion as well as the constituent of petroleum substances. The percentage of carbon in sample

Należy dodać, że próbki były przygotowane do analizy w formie małych sześcianów, bez poddania ich homogenizacji. Wyniki wykonane mikroskopem elektronowym są zaskakujące dla wszystkich trzech próbek w porównaniu do badania XRF-em przedstawione w dalszej części artykułu.

W tabeli 1 największy udział procentowy stanowi tlen, co jest zrozumiałe ze względu na fakt, że monolit jest porowaty i do procesów utleniania jest on niezbędny. Optymalne wartości tlenu są regulowane przez sondę lambda, która umieszczona jest przed i za reaktorem katalitycznym. Węgiel natomiast jest efektem spalania paliwa, jak i składnikiem substancji ropopochodnych. Udział procentowy węgla w próbce nr

1 is significantly higher than in two consecutive samples. Clay, silicon and magnesium are the main components of the ceramic monolith. The role of zinc, iron and calcium in monolith is not known. They may be an additive to the core of a catalyst whose composition is covered by trade secrets. It is unknown why the electron microscope identified the presence of zinc only in sample No. 1. The XRF fluorescence spectrometer showed the zinc content of all three samples tested. The role of titanium is probably to strengthen the ceramic composite. Surprisingly, there is no palladium and rhodium in the test material that is visible in the XRF. This can be explained by the fact that the sample was not representative, since the ceramic monolith has tubules and may contain the remaining PGMs. Therefore, they may be inaccessible to the electron microscope because they were not on the surface of the sample being analyzed.

1 jest zdecydowanie wyższy niż w dwóch kolejnych próbkach. Glin, krzem oraz magnez stanowią główne składniki ceramicznego monolitu. Rola cynku, żelaza oraz wapnia w monolicie nie jest znana. Mogą one stanowić dodatek do rdzenia katalizatora, którego skład jest objęty tajemnicą handlową. Niewiadomą jest, dlaczego mikroskop elektronowy stwierdził obecność cynku wyłącznie w próbce nr 1. Natomiast spektrometr fluoroscencyjny XRF wykazał zawartość cynku we wszystkich trzech badanych próbkach. Rolą tytanu jest zapewne wzmocnienie kompozytu ceramicznego. Zaskoczeniem jest brak w badanym materiale palladu i rodu, który jest widoczny w badaniu XRF. Można to wytłumaczyć tym, że próbka nie była reprezentatywna, ponieważ monolit ceramiczny posiada kanaliki i może w nich są pozostałe platynowce, dlatego mogą być niedostępne dla mikroskopu elektronowego, gdyż nie było ich na powierzchni analizowanej próbki.

Table 2. Electron microscope measurements for sample No. 2 [7]

Tabela 2. Wyniki pomiarów wykonane mikroskopem elektronowym dla próbki nr 2 [7]

Spectrum	Participation (%)										
	O	Al	Pt	V	Ca	C	Si	Ti	Fe	Mg	Na
6533	54.92	11.89	9.49	7.26	4.38	2.13	0.81	1.56	0.92	0.39	0.77
6534	54.92	12.36	9.28	7.16	5.04	2.46	0.92	1.36	1.02	0.47	0.90
6535	56.59	14.85	9.67	6.49	2.15	2.09	3.29	0.64	0.88	1.78	0.38
Average value:	55.48	13.03	9.48	6.97	3.86	2.23	1.67	1.18	0.94	0.88	0.68
Sigma:	0.96	1.59	0.19	0.42	1.51	0.20	1.40	0.48	0.07	0.78	0.27
Sigma mean:	0.56	0.92	0.11	0.24	0.87	0.12	0.81	0.28	0.04	0.45	0.16

The results of sample No. 2 shown in Table 2 are similar to the values in Table 1. The material analyzed had the highest platinum content of all samples tested by electron microscope. Elements such as calcium, titanium and iron are also found together only in sample No.1. Vanadium can also be found in sample No.3. Because the element acts as a catalyst in the form of vanadium oxide ( $V_2O_5$ ), it is located on carriers and its task together with  $Fe_2O_3$  is oxidized  $SO_2$  to  $SO_3$  [8]. Its presence in samples No. 2 and No.3 should not be a surprise, because car exhaust gas desulphurization takes place only in diesel engines. The oxygen values are similar in all three samples. As in the above, palladium and rhodium are absent, and platinum takes the highest value from the three samples – 9.48% (the remaining 4.09% and 9.24% respectively).

Wyniki próbki nr 2 zestawione w tabeli 2 są zbliżone do wartości w tabeli 1. Analizowany materiał posiadał największą ilość platyny spośród wszystkich badanych próbek przez mikroskop elektronowy. Pierwiastki takie jak wapń, tytan oraz żelazo znajdują się wspólnie również tylko w próbce nr 1. Natomiast wanad odnaleźć możemy także w próbce nr 3. Ponieważ pierwiastek ten funkcjonuje jako katalizator w formie tlenku wanadu ( $V_2O_5$ ), zlokalizowany jest na nośnikach i jego zadaniem wraz z  $Fe_2O_3$  jest utlenienia  $SO_2$  do  $SO_3$  [8]. Nie powinna dziwić jego obecność w próbkach nr 2 oraz 3, ponieważ odsiarczanie samochodowych spalin odbywa się tylko w silnikach wysokoprężnych. Wartości tlenu są zbliżone we wszystkich trzech próbkach. Brak jest również palladu i rodu, a platyna przyjmuje spośród trzech próbek najwyższą wartość – 9,48% (pozostałe kolejno 4,09% oraz 9,24%).

Table 3. Electron microscope measurements for sample No. 3 [7]

Tabela 3. Wyniki pomiarów wykonane mikroskopem elektronowym dla próbki nr 3 [7]

Spectrum	Participation (%)									
	O	Al	Pt	Ba	Si	C	V	Mg	Ni	S
6536	53.16	14.23	6.69	5.81	8.81	3.43	1.86	4.72	0.90	0.38
6537	55.65	10.03	10.14	12.58	0.00	3.91	4.73	0.02	2.03	0.88
6538	50.52	12.87	10.88	7.21	6.99	3.57	2.53	3.81	1.33	0.31
Average value:	53.11	12.38	9.24	8.53	5.27	3.64	3.04	2.85	1.42	0.53
Sigma:	2.57	2.14	2.24	3.58	4.65	0.25	1.50	2.49	0.57	0.31
Sigma mean:	1.48	1.24	1.29	2.07	2.68	0.14	0.87	1.44	0.33	0.18

The greatest unknown is the result of sample No. 3, as shown in Table 3. There are three elements that the electron microscope failed to show in the other two samples. It is a bar, nickel and sulfur. The presence of sulfur can be explained by the fact that it is contained in the fuel, and that the catalyst also contains a desulphurisation process. Nickel is used to stop corrosion of steel - a small part of it could have come from the catalyst housing. According to one of the publications [9], the bar can be found in large quantities in sewage from the ceramic industry. It may have contaminated the material under investigation or is also a trade secret as a component of the monolith.

#### 4. Evaluation of PGMs content by XRF fluorescence spectrometer

At the beginning of the interpretation of the results, the analyzed samples of automotive catalytic converters should be separated into:

- derived from internal combustion engines (sample No.1);
- derived from compression-ignition engines (samples No. 2 and No. 3).

It should be added that the analyzed monolithic material was crushed with mortar and then homogenised. This was to achieve homogeneous and averaged samples referring to the entire monolith. The study was conducted manual fluorescence spectrometer XRF Niton XL3t model in January 2012. In one of the private stocks of automotive catalysts in Warsaw.

Sample No.1 came from a used car, with petrol as a fuel source. As a reminder, the catalytic converter was removed from the Citroen Xsara with a mileage of 120000 km. After analyzing the platinum content, there is a strong advantage of platinum compared

Największą niewiadomą stanowi wynik przeprowadzony na próbce nr 3 zestawiony w tabeli 3. Występują trzy pierwiastki, których mikroskop elektronowy nie wykazał w dwóch pozostałych próbkach. Jest to bar, nikiel oraz siarka. Obecność siarki można wytłumaczyć tym, że jest ona zawarta w paliwie, a w katalizatorze zachodzi również proces odsiarczania. Nikiel wykorzystywany jest, aby powstrzymać korozję stali – niewielka jego część mogła przedostać się z obudowy katalizatora. Jak podaje jedna z publikacji [9], bar można odnaleźć w dużej ilości w ściekach pochodzących z przemysłu ceramicznego. Mogło dojść do zanieczyszczenia analizowanego materiału w czasie produkcji lub stanowi on również tajemnicę handlową jako składnik monolitu.

#### 4. Ocena zawartości platynowców przy pomocy spektrometru fluorescencyjnego XRF

Na początku interpretacji wyników należy dokonać rozdziału analizowanych próbek samochodowych reaktorów katalitycznych na:

- pochodzące z silników spalinowych (próbka nr 1),
- pochodzące z silników wysokoprężnych (próbki nr 2 i 3).

Dodać należy, że analizowane materiały pochodzące z monolitu zostały zgniecione moździerzem, a następnie zhomogenizowane. Miało to na celu uzyskanie jednorodnych i uśrednionych próbek odnoszących się do całego monolitu. Badanie zostało przeprowadzone ręcznym spektrometrem fluorescencyjnym XRF Niton model XL3t w styczniu 2012 roku na terenie jednego z prywatnych skupów katalizatorów samochodowych w Warszawie.

Próbka nr 1 pochodziła z samochodu wykorzystującego jako źródło paliwa benzynę. Dla przypomnienia katalizator został wymontowany z pojazdu Citroen Xsara o przebiegu 120000 km. Po analizie zawarto-

Table 4. Measurements made by XRF manual fluorescence spectrometer for three samples [7]

Tabela 4. Wyniki pomiarów wykonane ręcznym spektrometrem fluorescencyjnym XRF dla trzech próbek [7]

Measure No. 1	[ppm]	[%]	Measure No. 2	[ppm]	[%]	Measure No. 3	[ppm]	[%]
Ceramics (Bal)	974000	98.54	Ceramics (Bal)	908000	96.83	Ceramics (Bal)	702000	91.09
Iron (Fe)	7877	0.80	Zirconium (Zr)	16500	1.76	Zirconium (Zr)	58000	7.53
Platinum (Pt)	3714	0.38	Iron (Fe)	7123	0.76	Silver (Ag)	2900	0.38
Zinc (Zn)	1125	0.11	Zinc (Zn)	4040	0.43	Zinc (Zn)	2293	0.30
Zirconium (Zr)	1116	0.11	Palladium (Pd)	1291	0.14	Cadmium (Cd)	2001	0.26
Palladium (Pd)	224	0.02	Copper (Cu)	449	0.05	Palladium (Pd)	1730	0.22
Rod (Rd)	217	0.02	Rod (Rd)	276	0.03	Rod (Rd)	892	0.12
Molybdenum (Mo)	67	0.01	Strontium (Sr)	53	0.01	Platinum (Pt)	606	0.08
Strontium (Sr)	42	0.00	Niobium (Nb)	Strontium (Sr)	0.00	Stront (Sr)	161	0.02
Niobium (Nb)	27	0.00				Niobium (Nb)	84	0.01
	988409	100		937764	100		770667	100

to other PMGs – palladium and rhodium. At first glance, this proves that it is a ceramic monolith (very high 98.5% Bal). Surprising is the measurement in the analyzed molybdenum sample – in the other two samples XRF did not detect it. It is presumed that it may be one of the components of the platinum monolith (its admixtures are part of the commercial secret of the manufacturers of the catalyst core), or the result of incomplete combustion of car oil, the friction reducing additive is molybdenum dithiocarbamate. [10] In addition, this compound reduces fuel consumption, which, at present high costs at gas stations, is an extremely valuable source of savings.

Samples No. 2 and No. 3 come from diesel cars. As a reminder, they were Volkswagen T4 cars with 520000 km and 420000 km mileage. After Table 4 analysis, it can be seen that these are palladium monoliths with a mixture of platinum and palladium. Both of these monoliths came from the same vehicle model, so there is no way to differentiate the catalyst composition. However, platinum was not detected in sample No. 2. This is probably the result of an error, because the sample may have been unrepresentative or the monolith powder was mixed poorly. You can also consider platinum emissions because sample No. 2 came from the car that had the largest number of kilometers and the most ruined monolith - the crushed ceramic block. The element that is found in two of the three samples is iron. It may come from a cut-off of a metal portion of a catalytic reactor shell to extract a monolith. Metal filings could hit inside and contaminate the monolith, pointing to the iron. Strontium, which we find in all the samples, is a

ści platynowców zauważa się zdecydowaną przewagę platyny w stosunku do pozostałych platynowców – palladu i rodu. Świadczy to o tym, że jest to monolit ceramiczny (bardzo duża zawartość Bal – 98,5%). Zaskakujący jest pomiar w analizowanej próbce molibdenu – w pozostałych dwóch próbkach XRF go nie wykrył. Przypuszcza się, że może on być jednym ze składników platynowego monolitu (jego domieszki są elementem tajemnicy handlowej producentów rdzenia katalizatora) bądź efektem niepełnego spalania oleju samochodowego, którego dodatkiem redukującym tarcie jest ditiokarbaminian molibdenu [10]. Dodatkowo związek ten powoduje redukcję zużycia paliwa.

Próbki numer 2 i 3 pochodzą z samochodów z silnikami wysokoprężnymi. Dla przypomnienia były to odpowiednio samochody Volkswagen T4 o przebiegach 520000 km oraz 420000 km. Po analizie tabeli 4 zaobserwować można, że są to monolity palladowe z domieszką platyny i palladu. Oba monolity pochodziły z tego samego modelu pojazdu, dlatego nie ma możliwości, aby różniły się składem katalizatorów. Jednak platyny nie wykryto w próbce nr 2. Prawdopodobnie jest to wynik błędu, ponieważ próbka mogła być nie-reprezentatywna bądź został źle wymieszany proszek monolitu. Można też się zastanowić nad emisją do środowiska platyny, ponieważ próbka nr 2 pochodziła z samochodu, który miał przejechaną największą liczbę kilometrów i najbardziej zniszczony monolit – pokruszony blok ceramiczny. Pierwiastkiem, który znajduje się w dwóch z trzech próbek jest żelazo. Może ono pochodzić z wycięcia fragmentu metalowej obudowy reaktora katalizacyjnego w celu wydobycia monolitu. Opiłki metalu mogły trafić do środka i zanieczyścić monolit, wskazując właśnie żelazo. Natomiast stront,



constituent of two minerals: strocannite ( $\text{SrCO}_3$ ) and celestine ( $\text{SrSO}_4$ ). Probably one of these geological products is a core component, whose composition is covered by trade secrets of ceramic monolith manufacturers. In one publication [11] it can be seen that strontium resources in the form of celestine having an orthorhombic system are used in the ceramic industry. Other elements include Source of the intermediate layer, eg zirconium or niobium, as a component of heat-resistant components. Additionally, based on the information contained in [12], the following oxides are present in the monolith as dopants for the oxidation of flue gases:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ . Unfortunately there is no precise information about the mechanism and limit values of these oxides in the overall balance of the catalyst core.

The measurement showed the highest amount of ceramics from all three monoliths in sample No. 1, representing Bal as 98.5%, 96.8%, and 91.1%, respectively. Sample No.1 has the highest amount of precious metals among the analyzed catalytic reactors. This is certainly related to the source of fuel in the form of gasoline, because the diesel catalysts have a different composition of the fuel mixture and also emit other gases such as sulfur dioxide or a large amount of soot. In addition, sample 3 contains harmful cadmium. There is no information on cadmium in catalysts available from my literature. However, from interviews with the owner of the Warsaw purchase of catalytic reactors, I have been informed that some old catalytic reactors have carcinogenic asbestos. Asbestos was commonly used as an insulating material, a material for refractory fabrics, pipes and roofing.

## 5. LCA as a tool in environmental protection

The Life Cycle Assessment (LCA), which is a life cycle assessment, consists in assessing the full life of a product from its production and processing to production, operation and disposal. This cycle is commonly referred to as "cradle to grave" or "from birth to death". The well-executed life cycle assessment should consist of the following components: raw material acquisition  $\rightarrow$  material production  $\rightarrow$  production  $\rightarrow$  transport  $\rightarrow$  exploitation  $\rightarrow$  elimination. In the LCA analysis, we can perform product impact studies on greenhouse gases, ozone depletion, acidification, eutrophication, smog, pesticides, industrial heavy metals, heavy metals in water, carcinogens, ecotoxicity (terrestrial, freshwater

który odnajdujemy we wszystkich próbkach – jest on składnikiem dwóch minerałów: strocjanitu ( $\text{SrCO}_3$ ) oraz celestynu ( $\text{SrSO}_4$ ). Prawdopodobnie któryś z tych geologicznych wytworów jest komponentem rdzenia, którego skład owiany jest tajemnicą handlową producentów. W jednej z publikacji [11] znaleźć można informację, że surowce strontowe, w postaci celestynów posiadających układ rombowy, wykorzystywane są w przemyśle ceramicznym. Pozostałe pierwiastki są m.in. źródłem warstwy pośredniej, np. cyrkon lub niob, jako składnik żaroodpornych elementów. Dodatkowo na podstawie informacji zawartych w [12] wynika, że następujące tlenki znajdują się w monolicie jako domieszki, których celem jest utlenienie spalin:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ . Niestety brak jest dokładnych informacji dotyczących mechanizmu oraz wartości granicznych tych tlenków w ogólnym bilansie rdzenia katalizatora.

Pomiar wykazał największą ilość ceramiki spośród wszystkich trzech analiz monolitów w próbce nr 1, przedstawiając jako Bal – jest to odpowiednio 98,5%, 96,8% oraz 91,1%. Próbka nr 1 ma największą ilość metali szlachetnych spośród analizowanych reaktorów katalitycznych. Ma to związek ze źródłem paliwa w postaci benzyny, ponieważ katalizatory do Diesla mają inny skład mieszanki paliwowej i emitują inne spaliny, np. dwutlenek siarki czy duża ilość pyłów (sady). Dodatkowo w próbce nr 3 znajduje się szkodliwy kadm. Z dostępnej przeze mnie literaturze brak jest informacji na temat kadmu w katalizatorach. Jednak z przeprowadzanych rozmów z właścicielem warszawskiego skupu reaktorów katalitycznych wynika, że w niektórych starych modelach reaktorów katalitycznych znajduje się kancerogeny azbest, który wykorzystywany był popularnie m.in. jako materiał izolacyjny.

## 5. LCA jako narzędzie w ochronie środowiska

LCA z ang. Life Cycle Assessment, czyli ocena cyklu życia, polega na ocenie pełnego okresu życia wyrobu od momentu jego wydobywania i przetworzenia surowców po produkcję, eksploatację i jego likwidację. Cykl ten zwany jest potocznie jako ocena „od kołyski do grobu” lub „od narodzin do śmierci”. Dobrze wykonana ocena cyklu życia powinna składać się z następujących elementów: pozyskiwanie surowców  $\rightarrow$  wytwarzanie materiałów  $\rightarrow$  produkcja  $\rightarrow$  transport  $\rightarrow$  użytkowanie  $\rightarrow$  likwidacja. W analizie LCA możemy wykonać badania oddziaływania produkcji wyrobów na poszczególne elementy: efekt cieplarniany, zubożenie warstwy ozonowej, zakwaszenie, eutrofizacja, smog, pestycydy, metale ciężkie w przemyśle,

and saltwater) Reduction of mineral resources. [13, 14-15].

Life cycle assessment can be helpful in [14]:

- opportunities for identifying improvement of environmental components in different phases of product manufacturing;
- is one of the options available to decision-makers, eg in planning or prioritizing;
- marketing - help in eco-labeling or environmental statements of products;

LCA analysis was performed using the SimaPro software version 7.3.2. PhD for a single car catalytic converter. Some of the data comes from the CLM Baseline library, others I personally acquired (among others from platinum mining companies in South Africa or companies that produce ceramic monoliths).

Below are the results of the simulation in the form of column charts. Simulation involves the following effects: abiotic depletion in [kg Sb eq], acidification in [SO<sub>2</sub> eq], eutrophication [kg PO<sub>4</sub> eq], global warming (GWP 100) [kg CO<sub>2</sub> eq], ozone layer depletion (ODP) [kg CFC eq], human toxicity [kg 1.4 – DB eq], fresh water aquatic ecotoxicity [kg 1.4 – DB eq], marine aquatic ecotoxicity [kg 1.4 – DB eq], terrestrialecotoxicity [kg 1.4 – DB eq] and photochemical oxidation [kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> eq]. Charts have to be presented in a logarithmic scale because of the huge differences between the various indicators.

LCA simulations for the car catalytic converter have been divided into 4 modules. The first one is the extraction and production of PMGs. It assumes that the input data will be the following processes: platinum extraction, concentration, refining and smelting. Information on the amount of anthropogenic products produced was available: electricity and water consumption, amount of waste water and gases produced (CO<sub>2</sub>). Another module that was specified for analysis purposes is steel and monolith production. Steel is used on the reactor housing, while ceramic monolith is the "heart" of the catalyst on which the PGMS are placed. The obtained data allowed to influence the production process for ceramic monolith in a company located in Poland. Out of the data it is. Consumption of gas, electricity, water, argon emissions, CO<sub>2</sub>, Solids and dusts, ceramic waste and sewage production with the limitations of the SimaPro program could only be used for gas consumption, electricity, CO<sub>2</sub> emissions And waste water production. This is due to the lack of many production processes in LCA libraries,

metale ciężkie w wodzie, substancje rakotwórcze, ekotoksyczność (ładowa, dla wód słodkich i słonych), zmniejszenie surowców mineralnych [13-15].

Ocena cyklu życia może być pomocna w [14]:

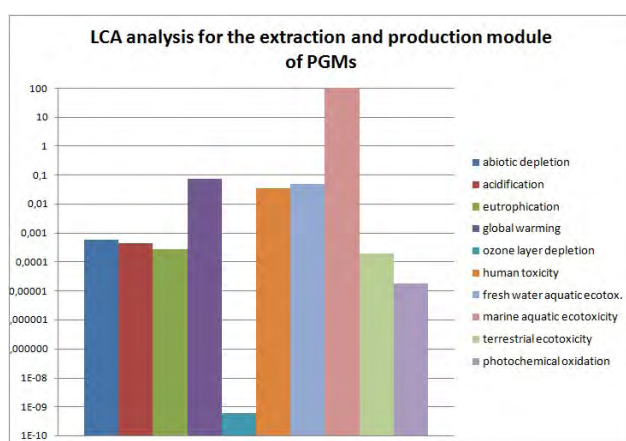
- możliwości identyfikacji poprawy komponentów środowiska w różnych fazach produkcji wyrobów,
- w wyborze opcji dla decydentów, np. w planowaniu czy ustalaniu priorytetów,
- marketingu – pomocna w ekoetykietowaniu lub deklaracjach środowiskowych wyrobów.

Analiza LCA została wykonana przy pomocy programu komputerowego SimaPro wersja 7.3.2. PhD dla pojedynczego samochodowego reaktora katalizacyjnego. Część danych pochodzi z biblioteki CLM Baseline, pozostałe m.in. z firm wydobywających platynowce w RPA czy przedsiębiorstwa produkującego ceramiczne monolity.

Poniżej przedstawiono wyniki symulacji w formie wykresów kolumnowych. Symulacja obejmuje wpływ na następujące oddziaływania: wyczerpywanie surowców mineralnych (abiotic depletion) w [kg Sb eq], zakwaszenie (acidification) w [SO<sub>2</sub> eq], eutrofizacja (eutrophication) [kg PO<sub>4</sub> eq], globalne ocieplenie (global warming GWP 100) [kg CO<sub>2</sub> eq], ubytek warstwy ozonowej (ozone layer depletion ODP) [kg CFC eq], toksyczność dla człowieka (human toxicity) [kg 1,4 – DB eq], ekotoksyczność dla słodkich wód (fresh water aquatic ecotoxicity) [kg 1,4 – DB eq], ekotoksyczność dla słonych wód (marine aquatic ecotoxicity) [kg 1,4 – DB eq], ekotoksyczność łądowa (terrestrialecotoxicity) [kg 1,4 – DB eq] oraz fotochemiczne utlenianie (photochemical oxidation) [kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> eq]. Wykresy zostały przedstawione w skali logarytmicznej ze względu na olbrzymie różnice pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami.

Symulacje LCA dla samochodowego reaktora katalizacyjnego podzielone zostały na cztery moduły. Pierwszy z nich to wydobycie i produkcja platynowców. Założono w nim, że danymi wejściowymi będą następujące procesy: wydobycie platynowców, zateżanie, rafinacja oraz wytapianie. Do dyspozycji były informacje o ilości wytwarzanych antropogenicznych produktów: zużycie prądu i wody, ilość wytwarzanych ścieków i gazów (CO<sub>2</sub>). Kolejny moduł jaki został wyszczególniony na potrzeby analizy to produkcja stali i monolitu. Stal jest wykorzystywana na obudowę reaktora, natomiast monolit ceramiczny to „serce” katalizatora, na którym umieszczone są platynowce. Otrzymane dane pozwoliły na opracowanie oddziaływania procesu produkcji dla monolitu ceramicznego w przedsiębiorstwie zlokalizowanym na terenie Polski. Spośród danych, tj. zużycia gazu,

and if they are already, they are severely limited because they have not been thoroughly researched or the manufacturing processes are located in other countries. One of the basic media for any production is electricity. The power industry in Germany is based in less than 50% on coal, while in Poland more than 80%. In Poland we are dealing with an old technology of electricity production, which is based on hard coal and brown coal.



The diagram shown in Figure 3 illustrates the LCA analysis for the extraction and production of PGMs. The most important parameter on which the analysis was based was the consumption of electricity, which in South Africa, as in Poland, is generated by the burning of coal, and the consumption of water in the extraction and production processes is also taken into account. The chart indicates that the greatest risk is the ecotoxicity of saltwater waters, implicitly in marine and ocean waters – 96964930 kg 1.4 – DB eq (99.8% of total impact). The next threat, but to a much smaller scale, is global warming of 72242.19 kg CO<sub>2</sub> (0.074%) and ecotoxicity of freshwater 46225.71 kg 1.4 – DB eq (0.047%) and human toxicity 33914.34 kg respectively. 1.4 – DB eq (0.35%). Definitely the least impact the extraction and production of PGMs has on ozone layer loss of 0.00055 kg CFC ( $5.7 \cdot 10^{-10}$  %) and photochemical oxidation 16.63 kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $1.7 \cdot 10^{-5}$  %).

prądu, wody, emisji argonu, CO<sub>2</sub>, cząstek stałych i pyłów, produkcji odpadów ceramicznych i ścieków, przy ograniczeniach programu SimaPro, można było wykorzystać tylko zużycie gazu, prądu, emisję CO<sub>2</sub> oraz produkcję ścieków. Spowodowane jest to m.in. brakiem w bibliotekach LCA wielu procesów produkcji, a jeśli już są to mocno ograniczone, ponieważ nie zostały dokładnie zbadane albo procesy wytwórcze zlokalizowane są w innych krajach. Jednym z podstawowych mediów do jakiegokolwiek produkcji jest prąd. Energetyka w Niemczech opiera się w niecałych 50% na węglu, natomiast w Polsce ponad 80%. W Polsce mamy do czynienia z przestarzałą technologią produkcji energii elektrycznej, która oparta jest na węglu kamiennym i brunatnym.

Fig. 3. Results of LCA analysis for the extraction and production module of PGMs [7]

Rys. 3. Wyniki analizy LCA dla modułu wydobycie i produkcja platynowców [7]

Wykres przedstawiony na rysunku 3 ilustruje analizę LCA dla wydobycia i produkcji platynowców. Najważniejszym parametrem, na którym oparto analizę było zużycie prądu, który w RPA, podobnie jak w Polsce, wytwarzany jest poprzez spalanie węgla, dodatkowo uwzględnione zostało zużycie wody w procesach wydobycia i produkcji. Wykres wskazuje, że największe zagrożenie niesie ekotoksyczność dla słonych wód, w domyśle wód morskich i oceanicznych – 96964930 kg 1,4 – DB eq (99,8% całkowitego oddziaływania). Następne zagrożenie, choć już w dużo mniejszej skali, stanowi globalne ocieplenie – 72242,19 kg CO<sub>2</sub> (0,074%) oraz odpowiednio ekotoksyczność dla wód słodkich – 46225,71 kg 1,4 – DB eq (0,047%) i toksyczność dla człowieka – 33914,34 kg 1,4 – DB eq (0,35%). Zdecydowanie najmniejszy wpływ wydobycie i produkcja platynowców ma na ubytek warstwy ozonowej – 0,00055 kg CFC ( $5,7 \cdot 10^{-10}$ %) oraz fotochemiczne utlenianie – 16,63 kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $1,7 \cdot 10^{-5}$ %).

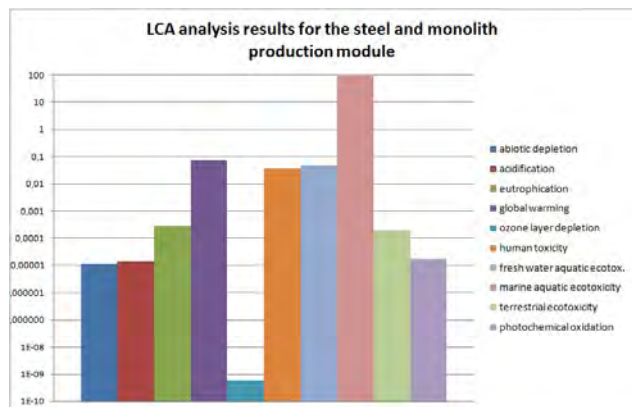


Fig. 4. LCA analysis results for the steel and monolith production module [7]

Rys. 4. Wyniki analizy LCA dla modułu produkcja stali i monolitu [7]

The diagram in Figure 4 shows the ceramic monolith production module. The obtained data from these processes refer to the conditions of production in Poland. The highest impact on ecotoxicity to saltwater waters is 6672460.83 kg 1.4 – DB eq (99.98%), human toxicity 599.60 kg 1.4 – DB eq (0.009%) and ecotoxicity to fresh waters 238.56 kg 1.4 – DB eq (0.0035%). The smallest risk is the ozone layer loss of 0.0000055 kg CO<sub>2</sub> (8.3·10<sup>-11</sup> %) and photochemical oxidation 0.042 kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (6.2·10<sup>-7</sup> %).

Wykres na rysunku 4 przedstawia moduł produkcji monolitu ceramicznego. Uzyskane dane z tych procesów dotyczą warunków produkcji w Polsce. Największe oddziaływanie ma ekotoksyczność dla słonych wód – 6672460,83 kg 1,4 – DB eq (99,98%), toksyczność dla człowieka – 599,60 kg 1,4 – DB eq (0,009%) i ekotoksyczność dla słodkich wód – 238,56 kg 1,4 – DB eq (0,0035%). Najmniejsze zagrożenie stanowi ponownie ubytek warstwy ozonowej – 0,0000055 kg CO<sub>2</sub> (8,3·10<sup>-11</sup>%) oraz fotochemiczne utlenianie – 0,042 kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (6,2·10<sup>-7</sup>%).

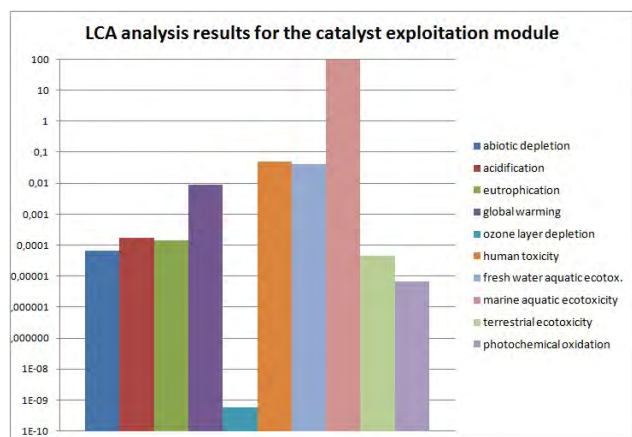


Fig. 5. LCA analysis results for the catalyst exploitation module [7]

Rys. 5. Wyniki analizy LCA dla modułu eksploatacja katalizatora [7]

The column diagram in Figure 5 above shows the catalytic converter operation module. Based on literature, it is assumed that total emissions from catalysts to the environment are 0.004 µg Pt. The results show that the highest hazard is ecotoxicity to saltwater of 0.0013 kg 1.4 – DB eq (99.9%), human toxicity 0.0000007 kg 1.4 – DB eq (0.05%) and Ecotoxicity to freshwater 0.0000006 kg 1.4 – DB eq (0.44%). The lowest risk is the loss of the ozone layer 8.28·10<sup>-15</sup> kg CO<sub>2</sub> (6·10<sup>-10</sup> %) and photochemical oxidation 9.48·10<sup>-11</sup> (6.85·10<sup>-6</sup> %).

Wykres kolumnowy znajdujący się na rysunku 5 przedstawia moduł eksploatacji reaktora katalizacyjnego. Na podstawie literatury założono, że emisja całkowita z katalizatorów do środowiska jest na poziomie 0,004 µg Pt. Otrzymane wyniki wskazują, że największe zagrożenie stanowi ekotoksyczność dla wód słonych wynoszące 0,0013 kg 1,4 – DB eq (99,9 %), toksyczność dla człowieka – 0,0000007 kg 1,4 – DB eq (0,05 %) oraz ekotoksyczność dla wód słodkich – 0,0000006 kg 1,4 – DB eq (0,44%). Natomiast najmniejsze zagrożenie stanowi ubytek warstwy ozonowej – 8,28·10<sup>-15</sup> kg CO<sub>2</sub> (6·10<sup>-10</sup>%) oraz fotochemiczne utlenianie – 9,48·10<sup>-11</sup> (6,85·10<sup>-6</sup>%).

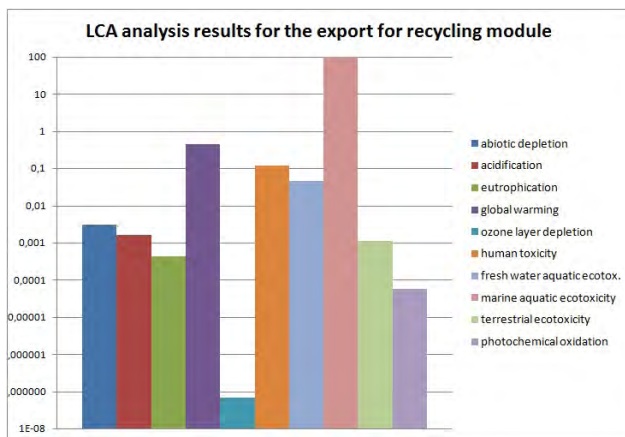


Fig. 6. LCA analysis results for the export for recycling module [7]

Rys. 6. Wyniki analizy LCA dla modułu wywóz na recykling [6]

The diagram presented in Figure 6 is characterized by the last module dealing with the export impact of monoliths in order to recycle PGMs and process steel into steel mills. It was established to export a truck with a capacity of several tons to Germany for a total distance of 1000 km on the assumption of European EURO 4 emission standards. Because the recovery of PGMs from automotive catalytic reactors is carried out, among others. In Germany, I decided to add this module to see how land transport affects the environment. The highest risk is ecotoxicity to saltwater waters 742 kg 1.4 – DB eq (99.4%), global warming 3.27 kg CO<sub>2</sub> (0.44%) and toxicity to humans 0.9 kg 1.4 – DB eq (0.12 %). The smallest impact on the loss of ozone hole is transport 0.0000005 kg CFC (6.64·10<sup>-8</sup> %), photochemical oxidation 0.00042 kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (5.57·10<sup>-5</sup>%) and eutrophication 0.0033 kg PO<sub>4</sub> (0.00044 %).

Wykres przedstawiony na rysunku 6 charakteryzuje ostatni moduł odnoszący się do oddziaływania związanego z wywozem monolitów w celu poddania ich recyklingowi platynowców oraz przerobu stali do hut. Założono wywóz samochodem ciężarowym o pojemności kilku ton do Niemiec, na łączną odległość 1000 km, przy założeniu Europejskich standardów emisji EURO 4. Ponieważ odzysk platynowców z samochodowych reaktorów katalitycznych prowadzony jest m.in. w Niemczech, postanowiono dodać ten moduł, aby sprawdzić, jak transport lądowy wpływa na zagrożenie dla środowiska. Największe zagrożenie to ekotoksyczność dla słonych wód – 742 kg 1,4 – DB eq (99,4 %), globalnego ocieplenia – 3,27 kg CO<sub>2</sub> (0,44%) oraz toksyczność dla człowieka – 0,9 kg 1,4 – DB eq (0,12%). Transport w najmniejszym stopniu wpływa na ubytek warstwy ozonowej – 0,0000005 kg CFC (6,64·10<sup>-8</sup>%), fotochemiczne utlenianie – 0,00042 kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (5,57·10<sup>-5</sup>%) oraz eutrofizację – 0,0033 kg PO<sub>4</sub> (0,00044%).

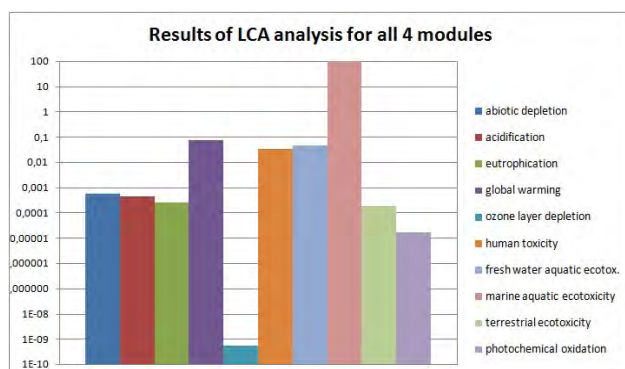


Fig. 7. Results of LCA analysis for all 4 modules [7]

Rys. 7. Wyniki analizy LCA dla wszystkich czterech modułów łącznie [7]

In the graph shown in Figure 7, all four above modules for the automotive catalytic converter are assembled i.e. extraction and production of PGMs, production of steel and ceramic monolith, exploitation of catalyst and transport for recycling

Na wykresie przedstawionym na rysunku 7 zestawiono wszystkie cztery moduły dla samochodowego reaktora katalitycznego, tj. wydobywanie i produkcja platynowców, produkcja stali i monolitu ceramicznego, eksploatacja katalizatora oraz transport w celu

purposes. All these modules significantly affect the environment. Unfortunately, there are a few minor processes to get a complete and pictorial analysis of the product life cycle, because of the lack of data availability, which is often a trade secret of a particular company. From the above available and analyzed modules it is clear that the highest risk is ecotoxicity to saltwater 200449523.7 kg 1.4 – DB eq (99.846%), global warming 144637.20 kg CO<sub>2</sub> (0.072%) and ecotoxicity to fresh waters 92712.3 kg 1.4 – DB eq (0.046%). The smallest impacts were: ozone depletion 0.0011 kg CFC (5.55·10<sup>-10</sup>%), photochemical oxidation 33.32 kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1.66·10<sup>-5</sup> %) and eutrophication 516.49 kg PO<sub>4</sub> (0.00026%).

## 6. Conclusions

Studies carried out with an electron microscope type (SEM-EDS) and manual fluorescence spectrometer XRF were designed to confirm the presence of PGMs exploited in automotive catalysts. Based on the above analysis, it is difficult to assess whether such recovery is economically justified.

The above article presents the results of the sample analysis LCA. It has demonstrated a clear impact of catalysts on various components of the environment from the time of extraction, production, through the operation and export of catalysts for recovery. Simulation of life cycle assessment is a purely explanatory method, requiring a large amount of input data. You can also use quite limited information in the SimaPro library. It can be said that the extraction of PGMs and their production is an extremely energy consuming process. However, the use of catalysts undoubtedly contributed to the reduction of air pollution, among others. Carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides.

Due to the presence of Poland in the European Union, a common European system of precious metal recovery, including platinum, should be created. In addition, the possibility of catalytic PGMs emissions and their migration into the environment should be further explored. Based on the results of the research, decisions should be made to monitor PGMs in waters and in soil.

This article was based on my master's thesis titled "Car catalytic vehicle - life cycle, evaluation of platinum metals groups and methods of their recovery", defended at the Warsaw University of Life Sciences in 2012 under the supervision of prof.

poddania recyklingowi. Wszystkie te moduły znacznie oddziałują na środowisko. Niestety brakuje kilku drobnych procesów, aby otrzymać pełną i obrazową analizę cyklu życia produktu, ze względu na brak możliwości posiadania danych, które często stanowią tajemnicę handlową danego przedsiębiorstwa. Z powyższych dostępnych i przeanalizowanych modułów wynika, że największym zagrożeniem jest ekotoksyczność dla wód słonych – 200449523,7 kg 1,4 – DB eq (99,846%), globalnego ocieplenia – 144637,20 kg CO<sub>2</sub> (0,072%) oraz ekotoksyczność dla słodkich wód – 92712,3 kg 1,4 – DB eq (0,046%). Natomiast najmniejsze oddziaływania to: ubytek warstwy ozonowej – 0,0011 kg CFC (5,55·10<sup>-10</sup>%), fotochemiczne utlenienie – 33,32 kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1,66·10<sup>-5</sup>%) oraz eutrofikacja – 516,49 kg PO<sub>4</sub> (0,00026%).

## 6. Wnioski

Badania przeprowadzone za pomocą mikroskopu elektronowego typu (SEM-EDS) oraz ręcznego spektrometru fluoroscencyjnego XRF miały na celu potwierdzenie występowania platynowców w wyeksploatowanych katalizatorach samochodowych. Na podstawie powyższych analiz trudno jest przeprowadzić ocenę, czy taki odzysk jest ekonomicznie uzasadniony.

W powyższym artykule przedstawiono wyniki przykładowej analizy LCA. Wykazała ona wyraźne oddziaływanie katalizatorów na różne komponenty środowiska od momentu wydobywania, produkcję, poprzez eksploatację i wywóz katalizatorów do odzysku. Symulacja oceny cyklu życia jest metodą wyłącznie pogładową, obciążoną wymogiem posiadania dużej ilości danych wejściowych. Można również wykorzystać dość ograniczone informacje zawarte w bibliotece programu SimaPro. Na jej podstawie można stwierdzić, że wydobywanie platynowców i ich produkcja jest niezwykle energochłonnym procesem. Jednak niewątpliwie stosowanie katalizatorów przyczyniło się do redukcji zanieczyszczeń do powietrza, m.in. tlenków węgla, węglowodorów oraz tlenków azotu.

Ze względu na obecność Polski w Unii Europejskiej powinno stworzyć się wspólny europejski kompleksowy system odzysku cennych metali, w tym platynowców. Ponadto możliwość emisji platynowców z katalizatorów i migracja ich do środowiska powinna być szerzej przebadana. Na podstawie wyników badań powinno podjąć się decyzje o monitoringu platynowców w wodach oraz w glebie.

Artykuł powstał na bazie pracy magisterskiej mojego autorstwa pt. „*Samochodowy reaktor katalizacyjny – cykl życia, ocena zawartości platynowców i metod*

Dr hab. Eng. Andrzej Świątkowski representing the Military Academy of Technology in Warsaw.

*ich odzysku”* obronionej w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w 2012 roku pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Andrzeja Świątkowskiego z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

## References

- [1] Bojanowska M. 2005. Wpływ antropogenicznej platyny na elementy środowiska, *Acta Agrophysica* 5(3), s. 535 – 541.
- [2] [https://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic\\_converter](https://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_converter) [10.05.2016 r. g. 21.00].
- [3] Chodkowska E. M. 2009. Źródła platynowców w żywności pochodzenia zwierzęcego i ich wpływ na zdrowie człowieka, Południowo- Wschodni Oddział Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej z siedzibą w Rzeszowie i Polskie Towarzystwo Gleboznawcze oddział w Rzeszowie zeszyt nr 11, s. 27 – 32.
- [4] Czora M. i Gambuś F. 2012. Samochodowe reaktory katalityczne oraz ich wpływ na środowisko, *Mechanika czasopismo techniczne*, Wyd. Politechniki Krakowskiej, zeszyt 26, s. 41-56.
- [5] Fornalczyk A., Saternus M. 2007. Recykling zużytych katalizatorów samochodowych, *Rudy Metale* nr 6, s. 326 – 332.
- [6] Fornalczyk A., Saternus M. 2011. Porównanie metod odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych, *Rudy Metale* R56, nr 5, s. 259 – 265.
- [7] Trębacz H. 2012. Samochodowy reaktor katalityczny - cykl życia, ocena zawartości platynowców i metod ich odzysku. Praca magisterska, SGGW, Warszawa.
- [8] Chłopek Z. 2002. Ochrona środowiska naturalnego, Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa.
- [9] Sobik. K., Badanie wpływu składowisk odpadów na środowisko gruntowo-wodne na przykładzie wybranych obiektów zlokalizowanych w obrębie zlewni Dunajca. Rozprawa doktorska, AGH, Kraków, 2007, s.20.
- [10] [http://warsztaty.samochodowka.internetdsl.pl/serwishdd/wykaz/oleje\\_m/oleje\\_m.htm](http://warsztaty.samochodowka.internetdsl.pl/serwishdd/wykaz/oleje_m/oleje_m.htm) [18.06.2016 r. g. 22.30].
- [11] Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P. 1991. Surowce ceramiczne, Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- [12] [http://fluid.wme.pwr.wroc.pl/~spalanie/dydaktyka/spalanie\\_wyklad\\_mechanika/URZADZENIA/SPALANIE\\_KATALITYCZNE.PDF](http://fluid.wme.pwr.wroc.pl/~spalanie/dydaktyka/spalanie_wyklad_mechanika/URZADZENIA/SPALANIE_KATALITYCZNE.PDF) [22.05.2016 r. g. 23.30].
- [13] Amatayakul W., Ramnas O. 2001. Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars. *Journal of Cleaner Production* 9 (2001) s. 395 – 403.
- [14] Góralczyk M., Kowalski. Z., Kulczycka J. 2007. Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych, Wyd. PWN, Warszawa.
- [15] Górzyński J. 2007. Podstawy analizy środowiskowej wyrobów i obiektów, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.