

HUBERT TRĘBACZ

Warsaw University of Life Sciences

e-mail: h.trebacz@gmail.com

PIOTR MICHNO

Kielce University of Technology

e-mail: pmichno5@gmail.com

OCCURRENCE OF PLATINUM GROUP METALS IN THE ENVIRONMENT AND THEIR USE

WYSTĘPOWANIE PLATYNOWCÓW W ŚRODOWISKU I ICH ZASTOSOWANIE

Abstract

Monoliths that are part of the automotive catalysts include noble metals: platinum, palladium and rhodium, which acts as a catalyst. During the operation of these devices platinum group elements (PGE) are released into the environment. The characteristics of individual metals belonging to the platinum group are presented in this article. These metals can be found in road sediments as well as in water or food. Platinum resources are constantly shrinking, so one of the ideas is their exploitation from the solar system. This article also presents methods of platinum recovery. The publication provides an overview of the literature on platinum-related issues.

Keywords: platinum group metals, platinum, palladium, rod, osmium, ruthenium, iridium

Streszczenie

Monolity, które są częścią katalizatorów samochodowych, zawierają metale szlachetne: platynę, pallad i rod, które pełnią funkcję katalizacyjne. W trakcie eksploatacji tych urządzeń następuje emisja platynowców do środowiska. Przedstawiono charakterystykę poszczególnych platynowców. Metale te możemy odnaleźć w osadach drogowych, jak i w wodzie czy żywności. Zasoby platynowców stale się kurczą, dlatego jednym z pomysłów jest ich eksploatacja z Układu Słonecznego. Zaprezentowano również metody odzysku platynowców.

W publikacji przedstawiono przegląd literatury dotyczącej zagadnień związanej z platynowcami.

Słowa kluczowe: platynowce, platyna, pallad, rod, osm, ruten, iryd

1. Introduction

Nowadays, no one can imagine in the long run, life without a car. Based on the latest data, more than a billion vehicles (1.2 billion) are traveling on the road, and this number will continue to rise due to increased demand in China and India. According to estimates, in 2035, the number of cars in the world will reach 2 billion. With the development of the automotive industry and increased sensitivity to environmental issues, significant air pollution has been observed. More and more people began complaining about respiratory diseases. Currently, 7 million people die prematurely worldwide due to

1. Wprowadzenie

W dzisiejszych czasach nikt nie wyobraża sobie w dłuższej perspektywie funkcjonowania bez samochodu. Opierając się na najnowszych danych, na świecie po drogach porusza się już ponad miliard aut (1,2 mld) i liczba ta stale będzie rosła, ze względu na zwiększony popyt rynków w Chinach i Indiach. Według szacunkowych prognoz w 2035 r. na świecie liczba aut wyniesie 2 mld. Wraz z rozwojem przemysłu motoryzacyjnego i zwiększonej wrażliwości na zanieczyszczenia związane z ochroną środowiska zaobserwowano znaczne zanieczyszczenie powietrza. Coraz większa liczba osób zaczęła uskarżać się na choroby

air pollution, according to World Meteorological Organization (WMO) data [1].

The use of catalysts in cars has reduced the amount of pollutants (e.g. carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides) by about 90%. New causes of environmental pollution are emerging, which are a major threat to humanity. In recent times, one of the sources is the presence of platinum in the environment, which mainly comes from the operation of catalytic reactors. PGE was found, among others: in road sludge, plants, sewage sludge, etc. Increased platinum group elements prices on the market have increased interest not only in their recovery from catalysts but also in their illegal dismantling during theft. Moreover, the world is faced with the problem of depletion of raw materials in the form of valuable elements, which are an important component of many necessary devices. According to the idea of sustainable development, the needs of the present generation should be satisfied so as not to limit the opportunities for future generations [2–4].

2. Platinum group metals

The platinum group consists of 6 elements, these are: platinum, palladium, rhodium, iridium, ruthenium and osmium. PGE (Platinum Group Elements) content in the earth's crust is estimated at 10⁻⁶% of its content. Platinum group elements with silver and gold is called noble metals. Ruthenium, rhodium and palladium are called light PGE, while osmium, iridium and platinum are heavy platinum group elements. PGE are distinguished by their valuable physical characteristics (Table 1), which undoubtedly include: high melting point, high resistance coefficient and low thermal expansion index. All platinum group elements have a light color similar to silver, while osmium has a blue tint [5].

Table 1. Selected physical properties of PGE [6]

Tabela 1. Wybrane właściwości fizyczne platynowców [6]

Properties	Ruthenium [Ru]	Rhodium [Rh]	Palladium [Pd]	Osmium [Os]	Iridium [Ir]	Platinum [Pt]
Atomic number	44	45	46	76	77	78
Mass	101.07	102.9	106.4	190.2	192.2	195.09
Melting point [°C]	2310	1960	1554	3050	2443	1769
Boiling point [°C]	3900	3730	3125	5500	4500	3825
Density [g·cm ⁻³] at 25°C	12.45	12.41	12.02	22.61	22.65	21.45
Electrical resistance [μΩ·cm] at 0°C	6.71	4.33	9.92	8.12	4.71	9.85
Thermal conductivity [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	106	89	75	89	59	73
Coefficient of thermal expansion [K ⁻¹]	–	8·10 ⁻⁶	11.67·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	–	8.9·10 ⁻⁶

związane z układem oddechowym. Obecnie na podstawie danych Światowej Organizacji Meteorologicznej (WMO) rocznie na świecie przedwcześnie umiera 7 mln osób z powodu zanieczyszczenia powietrza [1].

Stosowanie w samochodach katalizatorów wpłynęło na redukcję ok. 90% zanieczyszczeń (m.in. tlenków węgla, węglowodorów oraz tlenków azotu). Odkrywane są nowe przyczyny skażenia środowiska, które stanowią duże zagrożenie. Jednym z takich źródeł jest stwierdzona obecność platynowców w środowisku, które pochodzą głównie z eksploatacji reaktorów katalitycznych. Platynowce odnaleziono m.in. w osadach drogowych, roślinach, osadach ściekowych itd. Zwiększone ceny platynowców na rynku spowodowały wzrost zainteresowania odzyskiem z katalizatorów, również zwiększył się ich nielegalny demontaż w czasie kradzieży. Ponadto świat zmaga się z problemem wyczerpywania zasobów surowców w postaci cennych pierwiastków, które stanowią ważny składnik wielu niezbędnych urządzeń. Zgodnie z ideą zrównoważonego rozwoju należy zaspokajać potrzeby obecnego pokolenia, aby nie ograniczać możliwości przyszłych pokoleń [2–4].

2. Platynowce

Do grupy platynowców należy sześć pierwiastków, a są to platyna, pallad, rod, iryd, ruten oraz osm. Zawartość PGE (Platinum Group Elements) w skorupie ziemskiej szacuje się na poziomie 10⁻⁶% jej zawartości. Platynowce wraz ze srebrem i złotem określa się mianem metali szlachetnych. Ruten, rod oraz pallad określa się platynowcami lekkimi, natomiast osm, iryd i platyna to platynowce ciężkie. PGE wyróżniają się cennymi parametrami fizycznymi (tabela 1), do których niewątpliwie należą wysoka temperatura topnienia, wysoki współczynnik oporu elektrycznego oraz niski wskaźnik rozszerzalności cieplnej. Wszystkie platynowce posiadają barwę jasną, zbliżoną do barwy srebra, natomiast osm posiada niebieski odcień [5].

Platinum group elements resources are estimated at around 70.000 tons, but over 20 years ago they were only estimated at 20.000 tons. Some sources state that the deposits, whose exploitation could be profitable, amount to about 100.000 tons. In Poland, approximately 90 kg of palladium and platinum concentrate are obtained in the process of processing copper ores in KGHM Polska Miedz S.A. The largest reserves of these metals are located in South Africa (Bushveld complex in Transvaal), Canada (Sudbury, Ontario), Russia (Norilsk, Kola Peninsula) and China [6, 7].

PGE are widely used in many industries from electronics and electrical to medicine and environmental protection.

Platinum group elements are used as components for the construction of sensors in measuring and control apparatus (type II electrodes, resistors for temperature measurement, thermocouples, pH meters). This metal is also found in medicine as a component of cytostatics used in the treatment of certain cancers (cisplatin, carboplatin, oxaliplatin, nedaplatine, lobaplatin, heptaplatin and further clinical trials, ie satraplatin, picoplatin, lipoplatinum and ProLindac) and in the production of medical devices (pacemakers, defibrillators, catheters, pacemakers cerebral and cochlear implants, stents). In addition, Pt is also found as a substitute in platinum black, fuel cells, glass and synthetic fibers, paints, industrial refrigerators, spark plugs, petroleum products (high octane gasoline components, especially lead free), explosives, high quality jewelry components, electronic devices (hybrid systems Integrated and multilayer ceramic capacitors, membranes), photography, or as capital investment for the future (due to its high value close to gold). Of course, catalytic properties in the automotive industry (oxidation of hydrocarbons in the catalytic reactor) and chemical (oxidation of ammonia, sulfuric acid, hydrocyanic acid, vinyl acetate) can not be forgotten [8].

Platinum (Pt) was discovered in 1735 in Colombia by Antonio de Ulloa. Occurs in the native environment or in sulphide and arsenic minerals. With the palladium often accompanied ores of nickel, copper and chromium. Platinum is found in some minerals including: sperrylite ($PtAs_2$) – 23.8–63.0% Pt, bragite (Pt, Pd, Ni)S – 59.1% Pt and 18020.9% Pd, Cooperite (PtS) 80.2–82.5% Pt or gewerite ($PtSb_2$) – 45% Pt. The crude composition of this metal in the form of a native element is: 87.3% Pt, 10% Fe, 0.7%

Szacunkowe zasoby platynowców określone są na około 70 000 ton, jednak ponad 20 lat temu oceniano je tylko na 20 000 ton. Niektóre źródła podają, że złoża, których eksploatacja mogłaby być opłacalna, wynoszą ok. 100 000 ton. W Polsce w procesach przetwarzania rud miedzi w KGHM Polska Miedz S.A. uzyskuje się w ciągu roku ok. 90 kg koncentratu palladu i platyny. Największe zasoby tych metali zgromadzone są w Republice Południowej Afryki (kompleks Bushveld w Transwalu), Kanadzie (Sudbury w prowincji Ontario), Rosji (Norilsk, półwysep Kola) i Chinach [6, 7].

Platynowce mają zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, od urządzeń elektronicznych i elektrycznych, po medycynę czy ochronę środowiska.

Platynowce wykorzystywane są jako składniki do budowy czujników w aparaturze kontrolno-pomiarowej (elektrody II rodzaju, rezystory do pomiaru temperatury, termopary, pH-metry). Stosowane są w medycynie jako składnik leków cytostatycznych stosowanych w terapii niektórych nowotworów (cisplatyna, karboplatyna, oksaliplatyna, nedaplatyna, lobaplatyna, heptaplatyna, następne są w fazie badań klinicznych, tj. satraplatyna, pikoplatyna, lipoplatyna i ProLindac), oraz przy produkcji urządzeń medycznych (rozruszniki serca, defibrylatory, cewniki, stymulatory mózgu czy implanty ślimakowe, stenty). Dodatkowo Pt stosujemy jako substrat w czerni platynowej, ogniwach paliwowych, włóknach szklanych i syntetycznych, farbach, lodówkach przemysłowych, świecach samochodowych, substancjach ropopochodnych (składnik benzyny wysokooktanowej, zwłaszcza bezołowiowej), substancjach wybuchowych, jako składnik wysokogatunkowej biżuterii, w urządzeniach elektronicznych (hybrydowe układy scalone oraz wielowarstwowe ceramiczne kondensatory, memrystory), w fotografii, czy jako lokatę kapitału na przyszłość (ze względu na swoją wysoką wartość zbliżoną do złota). Nie można zapomnieć o właściwościach katalitycznych w procesach przemysłu motoryzacyjnego (utlenienie węgłowodórow w reaktorze katalitycznym) i chemicznego (utlenianie amoniaku, otrzymywanie kwasu siarkowego, kwasu cyjanowodorowego, octanu winylu) [8].

Platyna (Pt) została odkryta w 1735 r. w Kolumbii przez Antonio de Ulloa. Występuje w postaci rodzimej lub w minerałach siarczkowych i arsenowych. Wraz z palladem towarzyszy bardzo często rudom niklu, miedzi i chromu. Platyna występuje w niektórych minerałach, m.in. takich jak: sperrylit ($PtAs_2$) – 23,8–63,0% Pt, bragit (Pt, Pd, Ni)S – 59,1% Pt i 18020,9% Pd, kuperyt (PtS) 80,2–82,5% Pt czy gewersyt ($PtSb_2$) – 45% Pt. Surowy skład tego metalu w postaci pierwiastka

Os, 0.6% Ir, 0.6% Ru, 0.5% Pd, and 0.3% Rh [5]. Mohs hardness is 3.5. The most valuable deposits contain up to 22.3 grams of platinum per tonne of mining excavated, and those rich contain 8 g/t. In Poland in Lower Silesia copper ore content platinum reaches about 1 g/t. This metal has a silvery-white color, is ductile and has valuable properties: it is a gas absorber and is resistant to many chemicals such as water, oxygen and hydrochloric or nitric. With large grinding it dissolves in aqua regia in the presence of chlorine or other halogen. Altogether, 33 platinum isotopes, including 6 stable, are known to date (so far). It is interesting to note that the process of purifying platinum from the moment of its extraction to obtaining the right metal lasts as much as 6 months [7–9].

The second most commonly used platinum group metal is palladium (Pd). It was discovered in 1803 by William Hyde Wollaston in London, while the first deposits were discovered and recognized in South Africa in 1924 and in Canada in 1930 [10]. As the only PGE reacts with nitric acid and is able to absorb hydrogen in quantities of 500 times its volume. Because of its slightly physico-chemical properties and its lower price compared to platinum, this metal is often its cheaper alternative. In addition, due to the inferior mechanical properties of pure palladium, it is present in various forms of alloys together with other elements to improve these parameters. In order to improve the palladium hardness, a mixture of ruthenium and nickel is used. On the other hand, if the resistivity is improved, the best result is the addition of ruthenium, copper and iridium. This metal has 25 isotopes, while the Mohs hardness is 4.75 [8, 10].

The third of the most commonly used elements is rhodium (Rh). It was also discovered by William Hyde Wollaston in the same year as the palladium. It belongs to the group of light PGE (ruthenium), occurs in small amounts in some copper ores and nickel at the level of 10–4 ppm. Mohs hardness is 6. Rhodium has 34 isotopes of silver-gray color, only one is permanent. An important feature of this metal is that it does not react with oxygen, nitric acid or even aqua regia. It is characterized by high hardness and high brittleness. It can also be added that the metal at 400 ppm is in the spent nuclear fuel, but must be stored for up to 20 years, since it contains radioactive elements [11]. Rhodium is also used in electroplating, as the so-called rhodium coating further reduces

rodzimego wynosi 87,3% Pt; 10% Fe; 0,7% Os; 0,6% Ir; 0,6% Ru; 0,5% Pd oraz 0,3% Rh [5]. Twardość w skali Mohsa wynosi 3,5. Najcenniejsze złoża zawierają do 22,3 gramów platyny w tonie urobku górniczego, a te bogate zawierają 8 g/t. W Polsce na Dolnym Śląsku w rudach miedzi ilość platyny sięga ok. 1 g/t. Metal ten charakteryzuje się srebrzystobiałą barwą, jest kowalny i ciągliwy oraz posiada cenne właściwości, a mianowicie jest absorberem gazów i jest odporny na wiele związków chemicznych, np. wodę, tlen oraz kwas solny czy azotowy. Przy dużym rozdrobnieniu ulega natomiast rozpuszczeniu w wodzie królewskiej w obecności chloru lub innego chlorowca. W sumie znanych jest (jak do tej pory) 33 izotopy platyny, w tym 6 trwałych. Ciekawostką jest fakt, że proces oczyszczania platyny od momentu jej wydobycia do otrzymania odpowiedniego metalu trwa aż 6 miesięcy [7–9].

Drugim najczęściej wykorzystywanym metalem z grupy platynowców jest pallad (Pd). Został on odkryty w 1803 roku przez Williama Hyde'a Wollastona w Londynie, natomiast pierwsze złoża odkryto i rozpoznano w Republice Południowej Afryki w 1924 roku oraz w Kanadzie 1930 r. [10]. Jako jedyny z platynowców reaguje z kwasem azotowym oraz jest w stanie pochłaniać wodór w ilościach wynoszących 500-krotność swojej objętości. Ze względu na nieco gorsze właściwości fizyczno-chemiczne oraz niższą cenę w stosunku do platyny jest często jej tańszym zamiennikiem. Ze względu na gorsze właściwości mechaniczne występuje w stopach wraz z innymi pierwiastkami. W celu zwiększenia twardości palladu stosuje się domieszkę rutenu i niklu. Natomiast w przypadku polepszenia rezystywności najlepszy efekt daje zastosowanie dodatku rutenu, miedzi oraz irydu. Metal ten posiada 25 izotopów, natomiast twardość w skali Mohsa wynosi 4,75 [8, 10].

Trzecim z wykorzystywanych pierwiastków jest rod (Rh). Został odkryty również przez Williama Hyde'a Wollastona w tym samym roku, co pallad. Należy do grupy lekkich platynowców (rutenowce), występuje w niewielkiej ilości w niektórych rudach miedzi i niklu na poziomie 10^{-4} ppm. Twardość w skali Mohsa wynosi 6. Rod posiada 34 izotopy o barwie srebrzystoszarej, tylko jeden jest trwały. Ważną jego cechą jest to, że nie reaguje z tlenem, kwasem azotowym czy nawet wodą królewską. Charakteryzuje się dużą twardością i kruchością. Znajduje się w paliwie jądrowym w stężeniu 400 ppm, jednak musi być uprzednio przechowywany 20 lat, ponieważ zawiera w składzie pierwiastki promieniotwórcze [11]. Rod jest stosowany również w galvanotechnice jako tak zwana powłoka rodowa. W spa-

the amount of nitrogen oxides (NO_x) in the vehicle exhaust to the molecular nitrogen (N_2) [11, 12].

The next most commonly used element is osmium (Os). It was discovered in 1803 by Smithson Tennant. It is an iron element and belongs to the group of heavy PGE. Osmium is gray-blue, has 35 isotopes, including 7 stable. Osmium is characterized by being one of the densest elements on Earth (2.6 g/cm^3), and it is very hard (on Mohs scale 7) and at the same time brittle. The most important osmium mineral is Osmiridium (osmium content 74.80% and iridium 25.20%, sometimes containing ruthenium). Osm in combination with air creates toxic OsO_4 oxide. It is used for fibers in electronic lamps (once used in tungsten-filament lamps) as a fixative for microscopic preparations and an electrical contactor, in NMR spectroscopy or as osmium oxide (VIII) for fingerprint detection (dactyloscopy). Os, Ir, Pd and Pt alloys are made of standard weights and units of length (meter). It is estimated that osmium production is less than 1 Mg/year, of which 75 kg was recovered in the US in 2012 [13, 14].

The next platinum is ruten (Ru), which belongs to the group of irons. It was discovered in 1844 by Karl Klaus. Ruten does not have its own minerals, mainly in free state together with other PGE. This element exhibits high hardness (6.5 Mohs) and at the same time it is brittle. In addition, it is characterized by low chemical reactivity. Ruten has found use as an ingredient among others. In the tips of eternal feathers, electrical contacts, hard disks, photovoltaic dyes, enamels for porcelain, in the production of nitrogen fertilizers, phosphors, and together with molybdenum is a superconductor. It also has an important role as an organic catalyst, for example as a catalyst for Grubbs $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, which is used to treat industrial waste water as part of photodegradation of toxic compounds such as phenols or pesticides. In addition, advanced research into the use of ruthenium in medicine as an antimicrobial and anti-cancer drug is being conducted. It should be added that with osmium and iridium it is used for the production of surgical instruments, while in jewelry and dentistry like Pd and Pt have the desired properties. The annual production of ruthenium is about 12 Mg [7, 15].

Irid (Ir) was discovered in 1803 by Smithson Tennant. It is characterized by a Mohs hardness of 6.5. It belongs to heavy platinum group elements, has 32 isotopes, including 2 persistent. This element is used in the production of LEDs and OLEDs, razors, needles, spark plugs, as a component of standard

linach samochodowych redukuje ilość tlenków azotu (NO_x) do postaci cząsteczkowego azotu (N_2) [11, 12].

Następnym pierwiastkiem jest osm (Os). Został on odkryty w 1803 r. przez Smithsona Tennanta. Jest pierwiastkiem z grupy żelazowców i zalicza się go do grupy platynowców ciężkich. Osm przyjmuje barwę szaroniebieską, posiada 35 izotopów, w tym 7 trwałych, jest jednym z najgęstszych pierwiastków na Ziemi ($2,6 \text{ g/cm}^3$), ponadto jest bardzo twardy (w skali Mohsa 7), a równocześnie kruchy. Najważniejszym minerałem osmu jest osmiryd (zawartość osmu 74,80% oraz irydu 25,20%, czasem może zawierać domieszkę rutenu). Osm w połączeniu z powietrzem tworzy toksyczny tlenek OsO_4 . Stosowany jest do włókien w lampach elektronowych (kiedyś w żarówkach – zastąpiony wolframem), jako utrwalacz preparatów mikroskopowych i stycznik elektryczny, w spektroskopii NMR czy jako tlenek osmu (VIII) w kryminalistyce do wykrywania odcisków palców (daktyloskopia). Ze stopu Os, Ir, Pd i Pt wykonuje się standardowe odważniki i jednostki długości (metr). Szacuje się, że wydobycie osmu wynosi poniżej 1 Mg/rok, z czego w USA w 2012 r. wydobyto 75 kg [13, 14].

Kolejnym platynowcem jest ruten (Ru), który należy do grupy żelazowców. Został on odkryty w 1844 r. przez Karla Klause. Nie posiada własnych minerałów, występuje głównie w stanie wolnym razem z innymi platynowcami. Wykazuje się dużą twardością (6,5 w skali Mohsa) i jednocześnie kruchością. Charakteryzuje się małą reaktywnością chemiczną. Stosowany jest jako składnik m.in. w końcówkach wiecznych piór, stykach elektrycznych, dyskach twardych, barwnikach, ogniwach fotowoltaicznych, jako emalia do porcelany, w produkcji nawozów azotowych, luminoforów, a wraz z molibdenem jest nadprzewodnikiem. Pełni on również funkcję katalizatora organicznego, np. jako katalizator Grubbsa $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, który wykorzystywany jest do oczyszczania ścieków przemysłowych jako element metody fotodegradacji toksycznych związków, np. fenoli czy pestycydów. Ponadto prowadzone są zaawansowane badania nad wykorzystaniem rutenu w medycynie jako leku antybakteryjnego oraz antynowotworowego. Należy jeszcze dodać, że wraz z osmem i irydem wykonywane są z niego narzędzia chirurgiczne, natomiast w jubilerstwie i stomatologii podobnie jak Pd i Pt wykazują pożądane właściwości. Roczne wydobycie rutenu wynosi ok. 12 Mg [7, 15].

Iryd (Ir) został odkryty w 1803 r. przez Smithsona Tennanta. Charakteryzuje się twardością 6,5 w skali Mohsa. Należy do platynowców ciężkich, posiada 32 izotopy, w tym 2 trwałe. Pierwiastek ten wykorzy-

weights and units of length (meter) or in medicine as a radioactive sensor used in brachytherapy – cancer treatment. With rhodium, it is used in the manufacture of laboratory instruments (crucibles) and is attributed to its extraordinary properties that inhibit the aging of cells. Iridium black and iridium sponge are used as contact catalysts [16, 17].

Demand for PGE, the costly process of extracting them, and the rarity have affected the rise in the market price. As a result, more and more recycling of these metals has become an important source of their recovery. Combined with highly limited availability, this results in a steady increase in their value as well as increased demand. According to 2010 data, platinum and palladium recovery were calculated at 24.3% and 20.7%, respectively, relative to the total amount of industrial elements used (214.3 Mg Pt and 253.4 Mg Pd) [7].

stywany jest przy produkcji diod LED i OLED, żyłetek, igieł, świec zapłonowych, jako składnik standardowych odważników i jednostek długości (metr) czy w medycynie jako czujnik promieniotwórczy stosowany w brachyterapii – leczenie nowotworów. Wraz z rodem stosuje się go przy produkcji narzędzi laboratoryjnych (tygli) oraz przypisywane mu są nadzwyczajne właściwości powstrzymujące starzenie komórek. Czerń irydowa oraz gąbka irydowa wykorzystywane są jako katalizatory kontaktowe [16, 17].

Popyt, kosztowny proces wydobycia oraz rzadkość występowania wpłynęły na wzrost ceny rynkowej. W związku z tym recykling tych metali jest istotnym źródłem ich uzyskiwania. W połączeniu z wysoce ograniczoną dostępnością powoduje to stały wzrost ich wartości, a także zwiększone zapotrzebowanie. Według danych z 2010 roku odzysk platyny i palladu wyliczono odpowiednio na 24,3% i 20,7% w nawiązaniu do całkowitej ilości zużytych pierwiastków w przemyśle (214,3 Mg Pt i 253,4 Mg Pd) [7].

Table 2. Annual world platinum and palladium mining in 2015 with estimated reserves platinum group metals [18]

Tabela 2. Roczne światowe wydobycie platyny i palladu w 2015 r. wraz z szacunkowymi rezerwami platynowców [18]

Country	Annual platinum group metals mining in 2015 [Mg]		Estimated reserves of platinum group metals [Mg]
	platinum	palladium	
RPA	125	73	63000
Russia	23	80	1100
Zimbabwe	12.5	10	b.d.
USA	3.7	12,5	900
Canada	9.00	24	310
Other countries	4.8	8	800
World (total)	~178	~208	66000

Estimated global platinum group metals resources, whose exploitation is economically justified, have some information about newly discovered resources. One of them is the discovery of platinum in the so-called. Platinum sands. These are the sands of marine crust located in Good News Bay, Alaska. They contain native platinum of 15 g/m³ [19].

Another source of these precious metals, though at first glance, is the idea of the science fiction series is to acquire platinum from the solar system. Detailed research on chondrites has been conducted. This is a type of meteorite, from which we can distinguish three groups: olivine-bronchodon chondrites (H), olivine-hyperthermia chondrites (L), and olivine-pigeonite chondrites (interchangeably amphoteric) [20].

Table 3 shows the comparison of PGM content in three planes: minerals in the solar system, crust and

Do oszacowanych światowych zasobów platynowców, których eksploatacja jest ekonomicznie uzasadniona, trafiają informacje o nowo odkrytych zasobach. Jednym z nich jest zasób platynowców w tzw. piaskach platynonośnych. Są to piaski morskich złóż okrucowych w zatoce Good News na Alasce. Zawierają one platynę rodzimą w ilości 15 g/m³ [19].

Kolejnym źródłem tych cennych metali, choć na pierwszy rzut oka pomysłem z cyklu science fiction, jest pozyskanie platynowców z Układu Słonecznego. Przeprowadzono szczegółowe badania nad chondrytami zwyczajnymi. Jest to rodzaj meteorytów, spośród których możemy wyróżnić 3 grupy: chondryty oliwinowo-bronzytowe (H), chondryty oliwinowo-hiperstenowe (L) oraz chondryty oliwinowo-pigeonitowe (LL), zwane zamiennie amfoterytami [20].

earth deposits. As can be seen, the content of PGM in chondrites is more than 700 times higher than in the earth's crust. The most valuable source of the platinum group is the LL chondrites. Chondrites from the L group, the least wealthy of the chondrites, even contain 400 times more PGM than the earth's crust.

Tabela 3 przedstawia porównanie zawartości platynowców w trzech płaszczynach: minerały w układzie słonecznym, skorupie i złożach ziemskich. Jak można zauważyć zawartość PGM w chondrytach jest ponad 700-krotnie wyższa niż w skorupie ziemskiej. Najbardziej cennym źródłem platynowców są chondryty z grupy LL. Chondryty z grupy L, najmniej zasobne w platynowce spośród chondrytów, zawierają nawet 400 razy więcej PGM niż skorupa ziemska.

Table 3. Statement of platinum in selected objects [21]

Tabela 3. Zestawienie platynowców w wybranych obiektach [21]

	Pd [ppm]	Pt [ppm]	Others PGM [ppm]	PGM [ppm]	
Ordinary chondrites	Group H	2.517	4.504	6.474	13.495
	Group L	1.685	1.738	4.295	7.718
	Group LL	4.575	7.016	9.236	20.827
The earth's crust	0.010	0,005	0.004	0.019	
Earth deposits	1.5–8.6	1.8–10.4	0.5–3.0	3.8–22.0	

Table 4. Estimated time of depletion of PGM [21]

Tabela 4. Szacunkowy czas wyczerpania zasobów platynowców [21]

	Pd	Pt	Others PGM
Production [Mg/a]	216.945	213.103	78.126
6 Hebe [years]	162 446 681	295 870 142	1 160 0131 181
433 Eros [years]	141 076	220 247	790 914
11 Parthenope [years]	59 525 105	108 415 273	425 105 211
	39 850 965	41 837 289	282 006 717
	108 179 618	168 889 211	606 485 984
Earth [years]	115	169	128

Valuable resources of platinum in the solar system would be enough to meet our needs for hundreds of thousands (Eros) and even hundreds of millions of years (Hebe or Parthenope). The author [21] points out that in the publication of the discussion there were three selected asteroids, but the asteroid belt contains thousands of similar bodies and millions of smaller ones, whose decks are practically inexhaustible. The author [21] mentions that besides these metals, the cosmos is also rich in iron, nickel or cobalt.

That's why they are not surprised by the news of the "space investment" of famous film director James Cameron or co-creator of Google's Larry Page search engine. They are one of the founders of Planetary Resources, a company dedicated to extracting platinum from asteroids flying close to Earth.

Cenne zasoby platynowców w Układzie Słonecznym wystarczyłyby na zaspokojenie naszych potrzeb na kolejne setki tysięcy (Eros), a nawet setki milionów lat (Hebe czy Parthenope). Autorka [21] wskazuje, że w publikacji rozważania dotyczyły trzech wybranych planetoid, jednak pas planetoid zawiera tysiące podobnych ciał oraz miliony mniejszych, których pokłady praktycznie są niewyczerpane. Autorka [21] wspomina, że oprócz tych metali, kosmos jest również bogaty w żelazo, nikiel czy kobalt.

Dlatego nie dziwią doniesienia ze świata o „kosmicznej inwestycji” reżysera filmowego Jamesa Camerona czy współtwórcy wyszukiwarki internetowej Google Larry'ego Page'a. Są oni jednymi z założycieli firmy Planetary Resources, której celem jest wydobycie platynowców z asteroid przelatujących blisko Ziemi.

Table 5. PGM resources of selected asteroids and earth deposits [21]

Tabela 5. Zasoby PGM wybranych planetoid i złóż ziemskich [21]

Orb	Resources					
	Group	Mass	Pd [Mg]	Pt [Mg]	Others PGM [Mg]	PGM [Mg]
6 Hebe	H	$1.4 \cdot 10^{16}$	$3.52 \cdot 10^{10}$	$6.31 \cdot 10^{10}$	$9.06 \cdot 10^{10}$	$1.89 \cdot 10^{11}$
433 Eros	LL	$6.69 \cdot 10^{12}$	$3.07 \cdot 10^7$	$4.69 \cdot 10^7$	$6.18 \cdot 10^7$	$1.39 \cdot 10^8$
11 Parthenope	H	$5.13 \cdot 10^{15}$	$1.29 \cdot 10^{10}$	$2.31 \cdot 10^{10}$	$3.32 \cdot 10^{10}$	$6.92 \cdot 10^{10}$
	L		$8.65 \cdot 10^9$	$8.92 \cdot 10^9$	$2.2 \cdot 10^{10}$	$3.96 \cdot 10^{10}$
	LL		$2.35 \cdot 10^{10}$	$3.6 \cdot 10^{10}$	$4.74 \cdot 10^{10}$	$1.07 \cdot 10^{11}$
Earth deposits	–	–	$2.5 \cdot 10^4$	$3.6 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$7.1 \cdot 10^4$

Looking at Table 5, it can be stated that on the smallest of the analyzed asteroids, Eros 433, platinum content ($4.69 \cdot 10^7$) and palladium ($3.07 \cdot 10^7$) is more than 1000 times higher than Pt ($3.6 \cdot 10^4$) and Pd ($2.5 \cdot 10^4$). The other celestial bodies, on the other hand, contain more than one million times more PGM than the Earth's present deposits.

3. Car catalytic converters

The development of motorization has undoubtedly contributed to improving the comfort of life. However, over time, the environmental impact of road transport has begun to be observed. One of them is all kinds of emissions: fumes, metals, rubbers from car tires, etc. After the obligatory use of catalytic converters to reduce emissions, a new problem has arisen. Although air pollution has decreased (pollution reduction by about 90%), the appearance along communication lines, so far not detected, platinum group metals began to be observed. Catalysts in the operation of a motor vehicle are exposed to high temperatures, rapid changes in oxidation-reducing conditions, mechanical abrasion and erosion. This results in cracking and crushing of the monolith, followed by the penetration of the active layer particles (containing PGM) along with the exhaust gases into the environment. PGM settles in the dust of the streets, soil, plants, and during precipitation they go to water and then to sewage. Based on the studies, the emission of PGM to the environment from catalysts in the exhaust gases is 6–102 ng/km Pt, 12–264 ng/km Pd and 4–66 ng/km Rh in the case of cars with spark engines (petrol) and in diesel engines 110–812 ng/km Pt, 27–217 ng/km Pd and 26–184 ng/km Rh. Platinum emissions increase with vehicle speed and flue gas temperature

Przyglądając się tabeli 5, można stwierdzić, że na najmniejszej z analizowanych planetoid, czyli Erosie 433 zawartość platyny ($4,69 \cdot 10^7$) oraz palladu ($3,07 \cdot 10^7$) jest wyższa o ponad tysiąc razy od ziemskich złóż Pt ($3,6 \cdot 10^4$) oraz Pd ($2,5 \cdot 10^4$). Natomiast pozostałe ciała niebieskie zawierają ponad milion razy więcej PGM niż obecne złoża ziemskie.

3. Samochodowe reaktory katalityczne

Rozwój motoryzacji przyczynił się niewątpliwie do poprawy komfortu życia. Jednak z czasem zaobserwowano szkodliwe skutki dla środowiska w związku z transportem drogowym. Jednym z nich są wszelkiego rodzaju emisje spalin, metali, gumy ze ścierania opon samochodowych itd. Po obowiązkowym zastosowaniu reaktorów katalitycznych służących do ograniczenia emisji spalin, powstał nowy problem. Choć zmniejszyło się zanieczyszczenie powietrza spalinami (redukcja zanieczyszczeń o ok. 90%), to zaczęto obserwować pojawienie się wzdłuż ciągów komunikacyjnych dotąd niestwierdzonych platynowców. Katalizator w trakcie eksploatacji pojazdu mechanicznego narażony jest na działanie wysokiej temperatury, szybkich zmian warunków utleniająco-redukcujących, mechaniczne ścieranie oraz erozję. Skutkuje to pękaniem i kruszeniem monolitu, a następnie przedostaniem się cząstek warstwy aktywnej (zawierającej platynowce) wraz z spalinami do środowiska. Platynowce osadzają się w kurzu ulicznym, glebie, roślinach i w czasie opadów atmosferycznych trafiają do wód, a następnie ścieków. Na podstawie badań emisja platynowców do środowiska z katalizatorów w gazach spalinowych wynosi 6–102 ng/km Pt, 12–264 ng/km Pd i 4–66 ng/km Rh w przypadku samochodów z silnikami iskrowymi (benzynowymi), a w samochodach z silnikiem samoczynnym (Diesel) 110–812 ng/km Pt, 27–217 ng/km

rise, the lowest average emission of $0.012 \mu\text{g}/\text{km}^{-1}$ was recorded at $80 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ and the highest $0.09 \mu\text{g}/\text{km}^{-1}$ at $130 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. It has also been found that double the higher PGM emissions show automobiles compared to cars with spark engines [1, 7, 22].

Contamination	Spark ignition [%]	Self-ignition [%]
CO	83	17
CH	25	75
NO _x	86	14

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_x) and hydrocarbons (C_mH_n) 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 [23]. That is why since 1993, European emission standards have been introduced, limiting the production of new cars sold in the European Union. These regulations make a distinction by type of engine, namely petrol and diesel engines.

A catalytic converter commonly referred to as a catalytic converter or converter is a part of the vehicle's exhaust system responsible for reducing the amount of harmful substances. The average three-way catalytic converter (TWC) used in petrol cars is built on the following components [17]:

- reactor core made of honeycomb ceramic or metal monolith,
- an intermediate layer that is a PGM carrier,
- a catalytically active layer, composed of PGM, applied to the intermediate layer,
- sealing and heat insulating layer,
- heat-resistant corrosion-resistant stainless steel reactor housing.

A monolith called a catalytic block has structures called "Honeycomb" and is the most important component of the car exhaust system. It has an intermediate and active layer on it. Because of the material from which the monolith is made, two basic types can be distinguished: ceramic and metal. The first one is made from cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), a

Pd i $26\text{--}184 \text{ ng}/\text{km Rh}$. Emisja platyny wzrasta wraz z prędkością pojazdu i przyrostem temperatury spalin, najniższą średnią emisję $0,012 \mu\text{g}/\text{km}^{-1}$ zarejestrowano przy prędkości $80 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, a najwyższą $0,09 \mu\text{g}/\text{km}^{-1}$ przy prędkości $130 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. Stwierdzono również, że dwukrotnie większą emisję platynowców wykazują samochody z silnikiem samoczynnym w porównaniu do samochodów z silnikami iskrowymi [1, 7, 22].

Table 6. Share of pollutant emissions from spark ignition and compression ignition engines [2]

Tabela 6. Udział emisji zanieczyszczeń z silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym [2]

Od 1975 roku w USA, 1989 w Niemczech i 1993 w krajach Unii Europejskiej wprowadzono ograniczenie emisji tlenku węgla (CO), tlenków azotu (NO_x) i węglowodorów (C_mH_n) poprzez nakaz stosowania reaktorów katalitycznych w układzie wydechowym samochodów. Za prekursora badań pierwszych katalizatorów uznano francuskiego inżyniera mechanika Eugene Houdry, którego badania pomogły Johnny'emu J. Mooney'owi i Carlowi D. Keith w produkcji pierwszego reaktora katalitycznego w 1973 roku [23]. Dlatego od 1993 roku wdrażano europejskie standardy emisji spalin, wprowadzając ograniczenia dla nowo wyprodukowanych samochodów sprzedawanych na terenie Unii Europejskiej. Regulacje te dokonują podziału ze względu na rodzaj silnika, a mianowicie na silniki benzynowe i wysokoprężne.

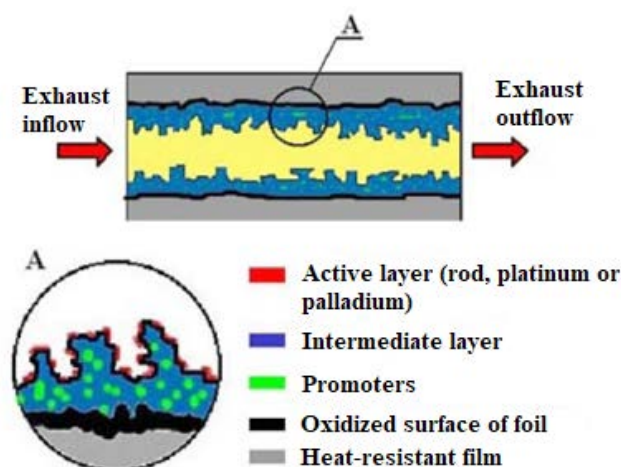
Reaktor katalityczny, zwany potocznie katalizatorem lub konwerterem, jest częścią układu wydechowego pojazdu odpowiedzialnym za zmniejszenie ilości szkodliwych substancji. Przeciętny trójfunkcyjny katalizator (TWC) stosowany w samochodach benzynowych zbudowany jest z następujących elementów [17]:

- rdzenia reaktora wykonanego z monolitu ceramicznego lub metalowego o strukturze plastra miodu,
- warstwy pośredniej, będącej nośnikiem platynowców,
- warstwy aktywnej katalitycznie, złożonej z platynowców, naniesionej na warstwę pośrednią,
- warstwy uszczelniającej i izolującej cieplnie,
- żaroodpornej obudowy reaktora ze stali odpornej na korozję.

Monolit zwany blokiem katalitycznym przyjmuje konstrukcje tzw. „plastra miodu” i jest najważniejszym elementem systemu oczyszczania spalin samochodowych. To na nim umieszczona jest warstwa pośrednia

crystalline magnesium oxide (MgO) alumina (Al_2O_3) alumina and silica (SiO_2) [24]. In contrast, in the publication [25] the average chemical composition of the monolith was 50% SiO_2 , 50% Al_2O_3 , 36% and MgO 14%. An important parameter of this reactor element is also the number of small tubules per unit of cross-sectional area, i.e. 1 inch² (in Poland the reference unit is cm²) and is 350–1600 inch² [17]. Its total surface is comparable to the surface of the football field. In turn, the metal block consists of heat-resistant steel foil with a thickness of 0.03 mm to 0.07 mm [4, 17]. Most often, the heat resistant steel is made of chrome-nickel steel with aluminum. The material from which the catalyst carrier is made must meet a number of criteria, including: to be resistant to high temperature fluctuations, to be durable, easy to form tubing, to cause flow resistance, to have adequate channel wall area (inch) and to be available and relatively inexpensive to produce. It is precisely from this element that further proper operation of the catalyst depends. Frequent and sudden changes in exhaust temperature, fatigue, and clogging of the channels by carbon black cause a significant reduction in work. Consequently, the capacity to clean up the exhaust gas is reduced, causing the engine to choke and increase fuel consumption, which ultimately leads to a forced visit to a car mechanic. Obviously, this involves a great deal of replacement costs for the entire reactor or depending on the condition of the housing to replace only the catalytic converter.

Another element of the reactor is the intermediate layer. This element is the result of too small monolith specific surface to deposit the active layer in PGM form (Figure 1).



i aktywna. Ze względu na materiał, z którego monolit jest wykonany, wyróżnić można dwa podstawowe rodzaje: ceramiczny i metalowy. Pierwszy z nich produkuje się z kordierytu ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), czyli krystalicznej masy z tlenku magnezu (MgO), tlenku glinu (Al_2O_3), zwanego korundem, oraz krzemionki (SiO_2) [24]. Natomiast w publikacji [25] przedstawiono przeciętny procentowy skład chemiczny monolitu: SiO_2 50%, Al_2O_3 36% oraz MgO 14%. Ważnym parametrem tego elementu reaktora jest również liczba małych kanalików przypadająca na jednostkę pola przekroju poprzecznego, czyli 1 cal² (w Polsce jednostką odniesienia jest cm²) i wynosi 350–1600 cal² [17]. Jego całkowita powierzchnia jest porównywalna z powierzchnią boiska do piłki nożnej. Z kolei blok metalowy składa się z folii ze stali żaroodpornej o grubości 0,03–0,07 mm [4, 17]. Najczęściej stal żaroodporna wykonana jest ze stali chromowo-niklowej z dodatkiem aluminium. Materiał, z którego został wykonany nośnik katalizatora, musi spełniać wiele kryteriów, m.in. być odporny na duże wahania temperatury, być trwały, łatwy w formowaniu kanalików, powodować opory przepływu, posiadać odpowiednią powierzchnię ścianek kanałów (cal) oraz być dostępny i względnie tani w produkcji. To właśnie od tego elementu zależy dalsza poprawna eksploatacja katalizatora. Częste i nagłe zmiany temperatury spalin, zmęczenie materiału oraz zatykanie kanalików przez sadzę powoduje znaczne ograniczenie pracy. W konsekwencji zmniejsza się zdolność do oczyszczania spalin, powodując „dławienie” się silnika samochodu oraz zwiększenie poboru paliwa, co w ostateczności doprowadza do przymusowej wizyty u mechanika samochodowego. Wiąże się to oczywiście z niemałym wydatkiem związanym z wymianą całego reaktora bądź, w zależności od stanu obudowy, wymianą tylko bloku katalitycznego.

Kolejnym elementem reaktora jest warstwa pośrednia. Ten element jest wynikiem zbyt małej powierzchni właściwej monolitu do osadzenia warstwy aktywnej w postaci platynowców (rys. 1).

Fig. 1. Monolithic canals with close-up [26]

Rys. 1. Kanaliki monolitu wraz ze zbliżeniem [26]

The intermediate layer consists of two main components: aluminum oxide (Al_2O_3) and cerium oxide (CeO_2) and zirconium (Zr) or lanthanum (La) [1, 17]. Their role is primarily to prevent the aging of the reactor. It should be noted that lanthanum belongs to the so-called group. Rare earth metals. Their main monopolist is China, which produces 97% of global demand [27].

The next catalyst component is a catalytically active layer in the form of PGM. This is the most expensive and most valuable and desirable element among all components of a catalytic converter. The noble metal coating is located on the intermediate layer. PGMs used as active substances are platinum, palladium and rhodium. Three-function catalysts (TWCs) are most commonly found in the following combinations: Pt and Rh, Pd and Rh or Pt, Pd and Rh [28]. Their properties make it very effective in transforming harmful combustion products. As for the individual PGM content in the catalysts, the literature available and the interviews with the purchasers are divergent. Some sources report 1.0–2.0 g/dm³ [17], other 1.42–1.76 g/dm³ [4], or 1.0–1.8 g/dm³ [22] and 1.1–2.8 g/dm³ [1], yet others indicate a value of 2 kg/dm³ [29], but as the authors conclude, a mean value of 2 g/dm³ of noble metals is assumed [4, 30]. However, in conversation with the owner of one of the Warsaw buy-out points of catalytic reactors I was informed that in some models there are as much as 8 g/dm³ of palladium alone in compression ignition engines. According to media reports, the theft of catalysts from cars with diesel prevails. The victims were mainly owners of cars with high suspension, not only at night in car parks at blocks or houses, but also at guarded car parks. Press reports pointed out that the problem is not only in Poland, but also in Europe and worldwide. In Great Britain, Germany or the United States.

Each of the three PGM has specific tasks to perform. Rod accelerates the reduction of nitrogen oxides (NO_x) to molecular nitrogen (N_2) at 200–300°C. The remaining oxygen binds with carbon monoxide (CO) molecules to form carbon dioxide (CO_2) molecules. The other elements, platinum and palladium, are responsible for the oxidation of carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (C_mH_n) in the presence of free oxygen [17, 26]. It should also be mentioned that the catalyst fully starts operating at temperatures of 250°C to 800°C, approximately 90 seconds after starting the vehicle [24]. Of course, there is no need to remind us that CO_2 emissions are

Warstwa pośrednia składa się z dwóch głównych składników: tlenku glinu (Al_2O_3) i tlenku ceru (CeO_2) oraz domieszek w postaci cyrkonu (Zr) czy lantanu (La) [1, 17]. Ich rolą jest przede wszystkim zapobieganie starzeniu się reaktora. Trzeba zaznaczyć, że lantan należy do grupy tzw. metali ziem rzadkich. Ich głównym monopolistą są Chiny, które produkują 97% światowego zapotrzebowania [27].

Następnym składnikiem katalizatora jest warstwa aktywna katalitycznie w postaci platynowców. Jest to najdroższy oraz najbardziej wartościowy i pożądany element spośród wszystkich komponentów konwertera katalitycznego. Powłoka zawierająca metale szlachetne znajduje się na warstwie pośredniej. Platynowcami stosowanymi jako substancje aktywne są platyna, pallad i rod. Katalizatory trójfunkcyjne (TWC) najczęściej występują w następujących kombinacjach: Pt i Rh, Pd i Rh lub Pt, Pd i Rh [28]. Ich właściwości umożliwiają dużą skuteczność w transformacji szkodliwych produktów spalania. Jeśli natomiast chodzi o poszczególne zawartości platynowców w katalizatorach, to dostępna literatura, jak i wywiady z osobami zajmującymi się skupem reaktorów są rozbieżne. Niektóre źródła donoszą o wartościach 1,0–2,0 g/dm³ [17], inne 1,42–1,76 g/dm³ [4] lub 1,0–1,8 g/dm³ [22] oraz 1,1–2,8 g/dm³ [1], jeszcze inne wskazują na wartości 2 kg/dm³ [29], ale, jak podają ostatecznie autorki, przyjmuje się średnią wartość 2 g/dm³ metali szlachetnych [4, 30]. Jednak w rozmowie z właścicielem jednego z warszawskich punktów skupu wyeksploatowanych reaktorów katalitycznych poinformowany zostałem, że w niektórych modelach jest aż 8 g/dm³ samego palladu w silnikach o zapłonie samoczynnym. Z doniesień medialnych wynika, iż przeważa kradzież katalizatorów z aut z dieslami. Ofiarami padali głównie właściciele samochodów z wysokim zawieszeniem, nie tylko w nocy na parkingach przy blokach czy domach, ale również na parkingach strzeżonych. Doniesienia prasowe wskazywały, że problem nie tylko dotyczy obszaru Polski, ale obserwowany jest w całej Europie, jak i na świecie, m.in. w Wielkiej Brytanii, Niemczech czy Stanach Zjednoczonych.

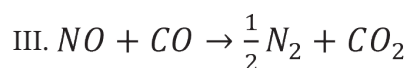
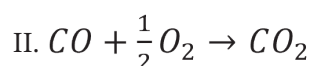
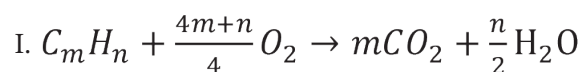
Każdy z trzech platynowców ma szczególne zadania do wykonania. Rod przyspiesza redukcję tlenków azotu (NO_x) do postaci cząsteczkowego azotu (N_2) w temperaturze 200–300°C. Pozostały tlen wiąże się z cząsteczkami tlenku węgla (CO), tworząc cząsteczki dwutlenku węgla (CO_2). Natomiast pozostałe pierwiastki – platyna i pallad – odpowiedzialne są za reakcję utlenienia tlenku węgla (CO) i węglowodorów (C_mH_n) przy obecności wolnego tlenu [17, 26]. Należy

not welcome in terms of air quality. This compound is considered to be one of the causes of a greenhouse effect.

Another element of the catalytic reactor is the insulating and sealing layers in mat form. Their task is to ensure durability and maximum extension of the catalyst lifetime. However, they must be characterized by a variety of features, including the fulfillment of the respective tasks, including: corrosion-resistant (acid outlet gas), low thermal capacity and low conductivity, high temperature resistance and their high amplitudes, align the coefficients of thermal expansion between the casing and the monolith and have a low exhaust gases permeability. Depending on the type of catalytic unit and catalyst operating conditions, the following types of mat are used: standard fire protection mat, hybrid mat, fire mat and non-fire mat. The standard fireproof mat includes ceramic aluminosilicate fibers with an organic binder and vermiculite, which has the ability to expand under heat [17].

The last component of the catalyst is its housing. It is made of high quality chrome steel or chromium-nickel alloy with aluminum. It should be characterized primarily by corrosion resistance, as this element is exposed to direct contact with water during precipitation and salt when snowing. In addition, it securely mounts the monolith and protects it from mechanical damage. The shape of the casing specific to each catalyst is designed to properly distribute the incoming gases [17, 26].

Here are three reaction steps in TWC catalysts, thanks to the use of platinum in the catalytic treatment of automotive exhaust gas [31].

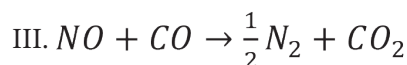
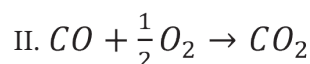
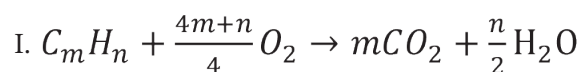


również wspomnieć, że katalizator w pełni rozpoczyna swoją pracę w temperaturze od 250°C do 800°C, a więc mniej więcej po 90 sekundach od uruchomienia pojazdu [24]. Nie trzeba oczywiście przypominać, że emisja CO₂ nie jest mile widziana w aspekcie ochrony jakości powietrza atmosferycznego. Związek ten uważany jest za jedną z przyczyn efektu cieplarnianego zwanego naprzemiennie efektem szklarniowym.

Kolejnym elementem są warstwy izolujące i uszczelniające w postaci mat. Ich zadaniem jest zapewnienie trwałości oraz maksymalne wydłużenie żywotności katalizatora. Muszą jednak charakteryzować się różnorodnymi cechami wraz ze spełnianiem odpowiednich zadań, m.in.: być odporne na korozję (kwaśny odczyn gazów wylotowych), posiadać niską pojemność cieplną oraz niską przewodność, wytrzymałość na działanie wysokich temperatur oraz ich duże amplitudy, wyrównywać współczynniki rozszerzalności cieplnej pomiędzy obudową a monolitem oraz posiadać małą przepuszczalność gazów wylotowych. W zależności od rodzaju bloku katalitycznego i warunków pracy wykorzystywane są następujące rodzaje mat: standardowa mata przeciwogniowa, mata hybrydowa, mata przeciwogniowa oraz nieprzeciwogniowa. Standardowa mata przeciwogniowa zawiera w swoim składzie ceramiczne włókna glinokrzemianowe wraz ze spoiwem organicznym oraz wermikulitem, który posiada zdolność do rozszerzania się pod wpływem ciepła [17].

Ostatnim już składnikiem to obudowa. Wykonana jest ze stali wysokogatunkowej chromowej lub chromowo-niklowej z dodatkiem aluminium. Charakteryzować powinna się odpornością na korozję, ponieważ element ten narażony jest na bezpośredni kontakt z wodą w czasie opadów atmosferycznych oraz z solą w czasie odśnieżania dróg. Dodatkowo mocuje stabilnie monolit i chroni go przed uszkodzeniami mechanicznymi. Specyficzny dla każdego katalizatora kształt obudowy ma za zadanie w odpowiedni sposób rozprowadzać dopływające gazy [17, 26].

Poniżej przedstawiono trzy etapy reakcji, jakie zachodzą w katalizatorach trójfunkcyjnych TWC, dzięki wykorzystaniu platynowców w procesie katalitycznego oczyszczania spalin samochodowych [31].



4. Platinum group metals in the environment

Although the history of the catalyst is not long, because the device has been in the US since the 1970s, and in the European Union since the 1990s, there have been some disturbing scientific articles around the world about encountering PGM in various components of the environment. While the advantages of using catalysts are obvious to the environment (according to the EPA, the reduction of emissions by 90%), on the other hand, information on the anthropogenic platinum in the environment has slightly outweighed its advantages because platinum was detected in marine and freshwater, food of plant and animal origin as well as street dust and dust in our homes. The search for the source of the emission began and it was found that a catalytic vehicle was considered to be a significant offender, because the device is exposed to large temperature differences, sudden changes in oxidation-reducing conditions and normal mechanical abrasion, resulting in dusting of the catalysts [32]. Research results [28] on platinum content in samples from road sludge and plants along communication lines from the regions of Austria, Belgium, Sweden, Germany, and the United Kingdom show an increase of 3–6 times in 10 years. Large-scale studies have therefore been undertaken to demonstrate that, depending on the type, manufacturer, and age of the catalyst, each device emits a certain amount of platinum particles, for example, the TWC reactor is rated at $0.002\text{--}0.06\ \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$. Additionally, it has been demonstrated during the study that, as the vehicle speed increases, the amount of emitted platinum particles increases in the environment. In addition, cars with a compression-ignition engine show twice as much dust from a reactor than a spark ignition. Although the traces of platinum released into the environment are metallic and oxidized, of 1% to 10% of platinum can be absorbed by the body [8, 28].

Please note that vehicle mounted devices are not the only PGM emitters for the environment. Platinum compounds are also, as mentioned above, used as medicines for oncological treatment. According to the study, after eight years, trace amounts of platinum are detected in the urine. In addition, it has been proved by the example of German hospitals that a patient oncology unit is able to release 330 g of Pt from the body each day and about 12 g of a patient from a community hospital. In total, in 1996 it gave an emissions of 28.6 kg Pt [5]. Polish legislation does not regulate the amount of PGM

4. Platynowce w środowisku

Choć historia katalizatora nie jest długa, ponieważ urządzenie funkcjonuje w USA od lat 70., a w krajach Unii Europejskiej od lat 90. XX wieku, od pewnego czasu na całym świecie zaczęły pojawiać się niepokojące artykuły naukowe o napotkaniu platynowców w różnych komponentach środowiska. Jakkolwiek zalety wykorzystania katalizatorów są oczywiste dla środowiska (według EPA ograniczenie emisji o 90%), to z drugiej strony informacje o antropogenicznej platynie w środowisku przychyliły nieco jej atuty, ponieważ platynowce zaczęto wykrywać w wodach morskich i słodkich, glebie, żywności pochodzenia roślinnego, jak i zwierzęcego oraz kurzu ulicznym, jak i w kurzu w naszych domach. Zaczęto poszukiwać źródła emisji i stwierdzono, że za istotnego winowajcę uznaje się samochodowy reaktor katalityczny, gdyż urządzenie to narażone jest na duże różnice temperatur, nagłe zmiany warunków utleniająco-redukujących oraz normalny proces mechanicznego ścierania, czego wynikiem jest pylenie z katalizatorów [32]. Wyniki badań naukowych [28] na zawartość platyny w próbkach pochodzących z osadów drogowych oraz roślin wzdłuż ciągów komunikacyjnych z okolic Austrii, Belgii, Szwecji, Niemiec oraz Wielkiej Brytanii wskazują na wzrost wahający się 3–6-krotnie na przestrzeni 10 lat. Dlatego też podjęto badania na szeroka skalę, w których wykazano, że w zależności od rodzaju, producenta oraz wieku katalizatora każde urządzenie emituje pewną ilość cząstek platyny, np. dla reaktora TWC przyjmuje się zakres emisji na poziomie $0,002\text{--}0,06\ \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$. Dodatkowo udowodniono w czasie badań, że wraz ze zwiększeniem prędkości pojazdu wzrasta ilość emitowanych cząstek platyny do środowiska. Ponadto samochody z silnikiem o zapłonie samoczynnym wykazują dwukrotnie większe pylenie z reaktora niż pojazdy z zapłonem iskrowym. Pomimo tego że wydostające się śladowe ilości platyny do środowiska występują w formie metalicznej oraz utlenionych cząstek, to od 1% do 10% platyny może być wchłaniane przez organizmy [8, 28].

Należy pamiętać, że urządzenia montowane w pojazdach nie są jedynymi emitarami platynowców do środowiska. Związki platyny są również, jak wspomniano wyżej, wykorzystywane jako leki w leczeniu onkologicznym. Według badań po ośmiu latach w moczu wykrywalne są śladowe ilości platyny. Ponadto udowodniono na przykładzie niemieckich szpitali, że pacjent oddziału onkologicznego jest w stanie rocznie wydalić z organizmu 330 g Pt, natomiast pacjent ze szpitala komunalnego około 12 g Pt.

entering the sewage system. Also in EU legislation there is no regulation in this area. Another source of platinum in the environment is the chemical industry. It is used for the production of sulfuric acid, ammonia oxidation to nitric acid, and hydrogenation and dehydrogenation of chemical intermediates as substrates for manufacture. Dyes, rubber, pesticides or plastics. As a side effect of production are huge amounts of industrial waste water. A study conducted in 1998 shows that effluents from jewelry factories contained up to 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Pt, while urban sewage from large cities showed values of 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Pt and small towns of 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Pt [5].

The above only indicates selected PGM emission sources for the environment. In recent years research has begun on the content of platinum, among others. In plants, soil, animals and street dust. The author [33] cites the results of studies from various materials on platinum content. In plants it ranges from 1.6–19.1 ng/g (grass), 80–320 ng/g (grain) and 3.0–6.4 ng/g (moss). In the soil the ranges are: 0.5–330 ng/g platinum, while in river sediments up to 9.6 ng/g rhodium. Regarding the value in street dust it is 7.3–504 ng/g Pt [33]. In addition, the authors report results showing that the TWC catalyst at 140 km/h emits 120 ng/m³ Pt, 0.3 ng/m³ Pd and 20 ng/m³ Rh. In one publication [34], the authors concluded that catalysts of different manufacturers have different platinum emissions into the environment [34].

Another interesting, though similar publication, as above, is a review of the content of platinum in various materials from the Polish territory (Białystok). The results [32] show that in the soil in Australia the average platinum content is at the following level: 153 ng/g Pt, 100 ng/g Pd and 25 ng/g Rh. For comparison, in Austria, these doses are much lower at 16.8 ng/g Pt, 3.8 ng/g Pd and 1 ng/g Rh. Studies of Białystok street sediments showed the following values: 72.5 ng/g Pt, 37.5 ng/g Pd and 13 ng/g Rh. Analysis of road sediments from Australia showed 229.6 ng/g Pt, 150 ng/g Pd and 45 ng/g Rh. Based on this data, platinum and rhodium in street dust are three times higher and palladium is four times higher in Australia than in Poland. In addition, analyzes were also carried out on the dust in the tunnels in Białystok and the levels were 13.7 ng/g Pt, 13.5 ng/g Pd, 4 ng/g Rh, whereas measurements in the grass along communication lines indicated 8.5 ng/g Pt, 1.7 ng/g Pd and 0.65 ng/g Rh. As can be seen from the PGM values, they are present in all of the analyzed sample types. However, in relation to the measurement of soil and street dust,

Łącznie w 1996 roku dało to emisję w postaci 28,6 kg Pt [5]. Polskie akty prawne nie normują ilości platynowców wprowadzanych do kanalizacji. Również w prawodawstwie unijnym nie ma regulacji w tym zakresie. Kolejnym źródłem platyny w środowisku jest przemysł chemiczny. Wykorzystywana jest ona do produkcji kwasu siarkowego, utleniania amoniaku do kwasu azotowego oraz reakcji hydrogenacji i dehydrogenacji półproduktów chemicznych, będących substratem do wytworzenia m.in. barwników, gumy, pestycydów czy tworzyw sztucznych. Efektem ubocznym produkcji są olbrzymie ilości ścieków przemysłowych. Z badań przeprowadzonych w 1998 roku wynika, że ścieki pochodzące z zakładów jubilerskich zawierały do 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Pt, natomiast analizy ścieków miejskich z dużych miast wykazały wartości na poziomie 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Pt, a z małych miejscowości w wysokości 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Pt [5].

Powyżej wskazano jedynie wybrane źródła emisji platynowców do środowiska. W ostatnich latach rozpoczęto badania na zawartość platynowców m.in. w roślinach, glebie, zwierzętach oraz kurzu ulicznym. Autorka [33] przytacza wyniki badań z różnych materiałów na zawartość platynowców. W roślinach waha się ona na poziomie 1,6–19,1 ng/g (trawa), 80–320 ng/g (zboża) oraz 3,0–6,4 ng/g (mchy). W glebie zakresy są następujące: 0,5–330 ng/g platyny, natomiast w osadach rzecznych do 9,6 ng/g rodu. Odnośnie wartości w kurzach ulicznych jest to 7,3–504 ng/g Pt [33]. Dodatkowo autorzy publikacji przedstawili wyniki badań wskazujące, że katalizator TWC przy prędkości 140 km/h emituje 120 ng/m³ Pt, 0,3 ng/m³ Pd oraz 20 ng/m³ Rh. W jednej z publikacji [34] autorzy na podstawie analiz stwierdzili, że katalizatory różnych producentów mają niejednakową emisję platynowców do środowiska [34].

Kolejną interesującą, choć podobną publikacją jak powyżej, jest artykuł przeglądowy dotyczący zawartości platynowców w różnych materiałach pochodzących ze środowiska, również z rejonu Polski (Białystok). W pracy [32] przytoczono wyniki wskazujące, że w glebie w Australii średnie zawartości platynowców są na następującym poziomie: 153 ng/g Pt, 100 ng/g Pd oraz 25 ng/g Rh. Dla porównania w Austrii dawki te są dużo niższe: 16,8 ng/g Pt, 3,8 ng/g Pd oraz 1 ng/g Rh. Badania osadów ulicznych z Białegostoku wskazały następujące wartości: 72,5 ng/g Pt, 37,5 ng/g Pd oraz 13 ng/g Rh. Analiza osadów drogowych z Australii wykazała 229,6 ng/g Pt, 150 ng/g Pd i 45 ng/g Rh. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że wartości platyny i rodu w kurzu ulicznym są trzykrotnie wyższe,

the differences between countries are significant. This may be due to the fact that Australia has previously introduced a requirement for the use of catalysts in cars than in the European Union [9].

Another alarming signal is the article stating platinum presence along the coast of Ghana. It follows that platinum is already present in the seas and oceans at mean levels of 0.036 $\mu\text{g/L}$ Pt, 0.054 $\mu\text{g/L}$ Pd and 0.003 $\mu\text{g/L}$ Rh [35]. The authors undoubtedly point to anthropogenic factors in the broadly understood automotive industry, emissions from ships and illegal discharges of untreated sewage into waters.

Most commonly used PGM detection techniques include: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP MS), adsorption voltamperometry (AdSV) and atomic electrothermal absorption spectrometry (ETAAS) [36].

The issue of PGM emissions to the environment was explored by researchers in the late 1980s and continues to this day. At first it was suspected that PGM was not a threat. However, after some time, platinum content was confirmed in both vegetable and animal foods. In one of the publications, the author [37] indicates that increased platinum content was observed in Germany even in vegetables, including eggplants, beetroots, onions, cabbage, carrots and tomatoes. The article mentions an interesting experience. Mussels were mated with the addition of road sediment and these organisms were very well absorbed by PGM, in particular platinum. Taxes on ectomycidae are also included in fish bodies, eg eels. PGM is primarily deposited in intestines, kidneys, liver and bile. In turn, does not find the content of PGM in the blood and muscle. As a statistical survey of Australian citizens daily with food feeds into the body 1.4 μg of platinum. Platinum, palladium and rhodium are collected and accumulated in living organisms comparable to copper but much easier than lead. In addition, most mobile with PGM is palladium. The above mentioned human values may not be high, but it is highly likely that in the future the amount of PGM in the environment will increase, leading to higher concentrations in the organism [36, 37].

All kinds of studies analyzing the impact on individual environmental components and later on the impact on human health have shown that PGM also has a detrimental effect on humans as well. Mostly these are inter alia allergenic activities, but they can also cause excessive damage to the hearing or internal organs. Platinum with long-term exposure and high

a palladu nawet czterokrotnie wyższe w Australii niż w Polsce. Dodatkowo analizy wykonano również na kurzu znajdującym się w tunelach w Białymstoku i otrzymano poziomy: 13,7 ng/g Pt, 13,5 ng/g Pd, 4 ng/g Rh, a pomiary w trawie wzdłuż ciągów komunikacyjnych wskazały na 8,5 ng/g Pt, 1,7 ng/g Pd oraz 0,65 ng/g Rh. Jak można zauważyć po wartościach platynowców, są one obecne we wszystkich z analizowanych typów próbek. Jednak w stosunku do pomiarów gleby i kurzu ulicznego różnice pomiędzy krajami są znaczące. Może się to wiązać z faktem, że w Australii wcześniej wprowadzono nakaz używania katalizatorów w samochodach niż w krajach Unii Europejskiej [9].

Następnym niepokojącym sygnałem jest artykuł stwierdzający obecność platynowców wzdłuż wybrzeża Ghany. Wynika z niego, że platynowce oznaczają się już w morzach i oceanach na średnich poziomach 0,036 $\mu\text{g/L}$ Pt, 0,054 $\mu\text{g/L}$ Pd oraz 0,003 $\mu\text{g/L}$ Rh [35]. Autorzy wskazują niewątpliwie na czynniki antropogeniczne w postaci szeroko rozumianego przemysłu samochodowego, emisji ze statków oraz nielegalnych zrzutów nieoczyszczonych ścieków do wód.

Najczęściej stosowanymi technikami wykrywania platynowców są m.in.: spektroskopia mas z jonizacją w plazmie indukcyjnej sprzężonej (ICP-MS), adsorpcyjna voltamperometria inwersyjna (AdSV) oraz atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS) [36].

Problem emisji platynowców do środowiska zainteresował badaczy pod koniec lat 80. XX wieku i trwa po dziś dzień. Początkowo podejrzewano, że platynowce nie stanowią zagrożenia. Jednak po pewnym czasie potwierdzono zawartość platynowców w żywności zarówno pochodzenia roślinnego, jak i zwierzęcego. W jednej z publikacji autorka [37] wskazuje, że w Niemczech zaobserwowano podwyższone zawartości platynowców nawet w warzywach, m.in.: bakłażanach, burakach, cebuli, kapuście, marchwi oraz pomidorach. W artykule wspomniano o interesującym doświadczeniu. Zanurzono małże wraz z dodatkiem osadu drogowego i okazało się, że organizmy te bardzo dobrze absorbują platynowce, w szczególności platynę. Podatne na kumulację platynowców w swoich organach są również ryby, np. węgorz. PGM odkłada się przede wszystkim w jelitach, nerkach, wątrobie i żółci. Z kolei nie odnajduje się zawartości platynowców we krwi oraz mięśniach. Jak wykazały badania, statystyczny obywatel Australii dziennie wraz z pokarmem wprowadza do organizmu 1,4 μg platyny. Platyna, pallad oraz rod pobierane i akumulowane są w organizmach żywych porównywalnie jak miedź,

doses may possibly have carcinogenic and teratogenic effects – as demonstrated in mouse studies. This metal excreted in the urine leads to kidney damage and the platinum salts are strong allergens. In addition, according to the World Health Organization (WHO), palladium ions are among the most potent allergens among all metals [9].

5. Conclusions

PGM accompanies us in many aspects of life. The extraction and production of these metals is an extremely energy consuming process. They should be used in a sustainable way, primarily due to their catalytic properties, used in automotive reactors. Definitely cheaper and less radical methods are to reduce their consumption and recycling compared to extraction from the Solar System, since recovery of 2 Mg of exhausted catalyst brings 1 kg of pure platinum to prevent the extraction and processing of 150 Mg of ore and 400 Mg of waste rock.

ale znacznie łatwiej niż ołów. Ponadto najbardziej mobilnym z platynowców jest pallad. Może wyżej wymienione wartości oznaczone u ludzi nie są duże, ale wysoce prawdopodobne jest, iż w przyszłości ilość platynowców w środowisku ulegnie zwiększeniu, co w konsekwencji prowadzić będzie do wyższych ich stężeń w organizmach [36, 37].

Wszelkiego rodzaju badania analizujące oddziaływanie na poszczególne komponenty środowiska, a w późniejszym etapie wpływ na zdrowie człowieka, wykazały, że platynowce posiadają szkodliwe działanie również na człowieka. Przeważnie są to działania m.in. alergizujące, ale mogą spowodować w nadmiarze również uszkodzenie słuchu czy narządów wewnętrznych. Platyna przy długotrwałym narażeniu i wysokich dawkach może mieć prawdopodobnie działanie nowotworowe i teratogenne – tak wykazały badania na myszach. Metal ten wydalany z moczem prowadzi do uszkodzenia nerek, zaś sole platynowców są silnymi alergenami. Ponadto według doniesień Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) jony palladu zaliczane są do najmocniejszych alergenów wśród wszystkich metali [9].

5. Wnioski

Platynowce towarzyszą nam w wielu aspektach życia. Wydobycie tych metali oraz ich produkcja jest niezmiernie energochłonnym procesem. Należy je wykorzystywać w zrównoważony sposób, przede wszystkim ze względu na swoje właściwości katalityczne, wykorzystywane w samochodowych reaktorach. Zdecydowanie tańszymi metodami i mniej radykalnymi są ograniczenia ich zużycia oraz recykling w porównaniu z wydobyciem z Układu Słonecznego, ponieważ odzysk 2 Mg wyeksploatowanych katalizatorów przynosi 1 kg czystej platyny, co zapobiega wydobyciu i przerobieniu 150 Mg rudy oraz 400 Mg skały płonnej.

References

- [1] <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>>, [13.03.2017 r., g. 21.00].
- [2] Chłopek Z., *Ochrona środowiska naturalnego*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2002.
- [3] Fornalczyk A., Saternus M., *Recykling zużytych katalizatorów samochodowych*, „Rudy i Metale” 2007, nr 6, s. 326–332.
- [4] Fornalczyk A., Saternus M., *Zużyte katalizatory samochodowe jako źródło platynowców*, „Rudy i Metale” 2009, nr 2, s. 59–67.
- [5] Gworek B., Mocka A., *Obieg pierwiastków w przyrodzie*, t. 1, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2001, s. 14–17.
- [6] Kucharski M., *Recykling metali nieżelaznych*, Wydawnictwo Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków 2010.
- [7] Bogda A., Kabała C., Karczewska A., Szopka K., *Zasoby naturalne i zrównoważony rozwój*, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2010.
- [8] Godlewska-Żyłkiewicz B., Pyrzyńska K., *Platynowce – zastosowanie i metody oznaczania*, Małamut, Warszawa 2012.
- [9] Dubiella-Jackowska A., Polkowska Ż., Namieśnik J., *Platinum Group Elements: A challenge for Environmental analytics*, “Polish Journal of Environmental Studies” 2007, Vol. 16, No. 3, pp. 329–345.

- [10] Warmuz A., *Pallad*, „Rudy i Metale” 2011, nr 6, s. 296–303.
- [11] <<http://www.rochoet.com/rhodium.html>>, [13.03.2017 r., g. 20.15].
- [12] <<https://en.wikipedia.org/wiki/Rhodium>> [14.03.2017 r., g. 18.00].
- [13] <<https://en.wikipedia.org/wiki/Osmium>> [13.03.2017 r., g. 20.10].
- [14] Stolarski J.K., *Osm – właściwości, otrzymywanie i zastosowanie*, „Rudy i Metale” 2006, R. 51, nr 8, s. 488–491.
- [15] <<https://en.wikipedia.org/wiki/Iridium>>, [13.03.2017 r., g. 20.00].
- [16] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2016, <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>>, [31.05.2017 r., g. 22.30].
- [17] Mizerski W., Szamałek K., *Geologia i surowce mineralne oceanów*, PWN, Warszawa 2009.
- [18] <https://en.wikipedia.org/wiki/Ordinary_chondrite>, [12.03.2017 r., g. 19.00].
- [19] Łuszczek K., *Poszukiwania nowych zasobów surowców w układzie słonecznym*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011.
- [20] Fuć P., Merksiz J., *Możliwości recyklingu samochodowych reaktorów katalitycznych*, Materiały II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej nt.: „Problemy recyklingu”, Rogów 2002, s. 162–167.
- [21] <https://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_converter>, [13.03.2017 r., g. 20.00].
- [22] Kasedorf J., *Gaźniki i katalizatory, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2002*.
- [23] Amatayakul W., Ramnas O., *Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars*, “Journal of Cleaner Production” 2001, 9, pp. 395–403.
- [24] <<http://www.mototechnika.republika.pl/pliki/katalizatory.html>>, [22.03.2017 r., g. 16.00].
- [25] Fogler T., *Ziemia rzadkie*, „National Geographic Polska” 2011, nr 11 (146), s. 84–91.
- [26] Bojanowska M., *Wpływ antropogenicznej platyny na elementy środowiska*, „Acta Agrophysica” 2005, 5(3), s. 535–541.
- [27] Amatayakul W., Ramnas O., *Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars*, “Journal of Cleaner Production” 2001, 9, pp. 395–403.
- [28] Fornalczyk A., *Zużyte katalizatory samochodowe*, „Recykling” 2010, 12 (120).
- [29] Lautenschläger K.H., Schröter W., Wanninger A., *Nowoczesne kompendium chemii*, PWN, Warszawa 2007.
- [30] Dubiella-Jackowska A., *Wykorzystanie wyników badań wód atmosferycznych oraz powierzchniowych do oceny oddziaływania transportu drogowego na środowisko*, praca doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2008.
- [31] Balcerzak M., *Metale szlachetne w środowisku naturalnym i metody ich oznaczania*, „Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych” 2009, nr 40, s. 13–21.
- [32] Bocca B., Gómez M.M., Laserna J., *Platinum – group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces*, “The Science of the Total Environment” 2010, No. 257, pp. 1–15.
- [33] Adokoh C.K., Essumang D.K., *Deposition of platinum – group metals in sediment and water bodies along the coastal belt of Ghana*, “Maejo International Journal of Science and Technology” 2011, 5 (03), pp. 331–349.
- [34] Malejko J., Leśniewska B., Godlewska-Żyłkiewicz B., *Czy metale szlachetne są szlachetne, czyli o biodostępności platyny i palladu*, „Wiadomości Chemiczne” 2007, Polskie Wydawnictwo Chemiczne, s. 86–115.
- [35] Chodkowska E.M., *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, z. 11, 2009, s. 27–32.
- [36] Fornalczyk A., Saternus M., *Porównanie metod odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych*, „Rudy i Metale” 2011, R. 56, nr 5, s. 259–265.
- [37] Góralczyk M., Kowalski Z., Kulczycka J., *Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych*, PWN, Warszawa 2007.
- [38] <http://fluid.wme.pwr.wroc.pl/~spalanie/dydaktyka/spalanie_wyklad_mechanika/URZADZENIA/SPALANIE_KATALITYCZNE.PDF>, [22.03.2017 r., g. 19.30].
- [39] <<http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm%20market%20reports/pgm%20market%20report%20november%202015.pdf>>, [13.03.2017 r., g. 20.10].
- [40] Palacios M.A., Gómez M.M., Moldovan M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Laserna J., Lucena P., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Boca B., Schramel P., Lustig S., Zischka M., Wass U., Stenbom B., Luna M., Saenz J.C., Santamaria J., Torrens J.M., *Platinum-group elements quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces*, Sci. Total Environ., 257, 2000, pp. 1–15.