

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Materiałowej

Rozprawa doktorska

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

mgr Rafał Zawisz

promotor: dr hab. inż. Agnieszka Fornalczyk, prof. Pol. Śl.
promotor pomocniczy z Pol. Śl.: dr inż. Joanna Willner
promotor pomocniczy przemysłowy: dr inż. Anna Niemczyk-Wojdyła

Katowice, 2023 rok

PODZIĘKOWANIA

Pragnę serdecznie podziękować osobom, które miały wpływ na powstanie niniejszej rozprawy doktorskiej. Dzięki Waszemu wsparciu udało się przebrnąć przez ten intensywny czas w moim życiu i podsumować go w formie pracy doktorskiej.

Szczególne podziękowania kieruję do Pani Profesor Agnieszki Fornalczyk, która zainspirowała mnie do rozpoczęcia badań i wspierała na każdym etapie doświadczeniem, wskazówkami oraz bardzo szeroką wiedzą. Dziękuję za cierpliwość i wyrozumiałość oraz inspirację w wyborze nowych kierunków badawczych.

Równie gorąco dziękuję Pani Doktor Annie Niemczyk-Wojdyła, bez której nie udałooby się osiągnąć rezultatu tej pracy, i której pomoc jest nieoceniona. Jako mój opiekun przemysłowy wniosła wkład, który umożliwił połączenie teorii z praktyką przemysłową. Dziękuję za dążenie do celu w chwilach wątpliwości i wsparcie w działaniach pod presją czasu.

Chciałbym również serdecznie podziękować Pani Doktor Joannie Willner za inne spojrzenie na problem badawczy, uwagi i wskazanie alternatywnych ścieżek dla badań.

Dziękuję moim Rodzicom za wiarę i wsparcie emocjonalne w chwilach zwątpienia. Szczególnie dziękuję Tacie, za uwagi edytorskie, merytoryczne i wiele rozważań akademickich, w których miał okazję poczuć się jak za swoich studenckich czasów.

„Last but not least” – moi współpracownicy i najbliżsi, na których zawsze mogłem liczyć: podczas testów, tworzenia dokumentacji, czy w sytuacjach stresu, gdy mieliście ochotę mnie wysłuchać, serdecznie dziękuję!

Jeszcze raz serdecznie dziękuję wszystkim za Waszą nieocenioną pomoc i wsparcie w tej największej w moim życiu podróży naukowej. Bardzo się cieszę i pamiętam, że ta praca nie powstałaby bez Waszego wsparcia.

Abstrakt

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

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

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

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

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

Abstract

The studies have been focused on processing and recycling of spent car catalysts, and more specifically the ceramic material, i.e. cordierite, which is the basic component of ceramic car catalysts. The main goal of the research is to develop an effective method of processing cordierite to obtain the material with attractive sorption properties. Cordierite, unlike classical materials with sorption properties, is characterized by a poorly developed specific surface area (below 1.0 m²/g). In addition, it is a material with an exceptional chemical and temperature resistance. Its surface activation in ordinary laboratory conditions requires at least several hours of treatment in an environment of hot and concentrated, strong inorganic or organic acids. The harsh chemical regime significantly reduces the potential benefits from the recycling process of spent cordierite according to the literature methods.

The studies have presented and developed an effective, environmentally friendly method of surface activation of cordierite based on the use of the electromagnetic mill to process cordierite. Different processing conditions in the electromagnetic mill were used. The variable parameters were the time of the processing of cordierite samples in the electromagnetic mill and the methods of activation: the dry method, i.e. without the use of a liquid phase, and the wet method with the use of water (first option) or 10% oxalic acid (second option) as the liquid phase. Cordierite after surface activation in the electromagnetic mill were tested as a adsorbent for the purification of used, contaminated transformer oils. The sorption's test results confirmed that the cordierite adsorbent obtained by the wet method with the use of 10% oxalic acid and 100-second processing time in the electromagnetic mill (sample M/II₁₀₀) exhibited the highest sorption efficiency. For this adsorbent, a significant improvement in transformer oil performance parameters was achieved, comparable to the sorption efficiency of commercial absorbers - Fuller's earth and activated alumina. The research confirmed that the use of electromagnetic mill is a critical factor for improving the sorption properties of cordierite. A sample of cordierite which was devoid of processing in the electromagnetic mill did not exhibit sorption efficiency.

The cordierite samples were studied using the following physicochemical analyzes: the grain characteristics by IPS-U analyzer; the specific surface area by BET method and the chemical surface composition analysis by SEM-EDS method. The obtained physicochemical characteristics of the cordierite samples were affected by the method of activation in the electromagnetic mill. Sample M/II₁₀₀ exhibited the lowest degree of grain size dispersion, the smallest average grain size (about 0.062 mm), the highest increase in porosity (more than 110-fold) and the specific surface area (more than 245-fold). The SEM-EDS analysis confirmed that activation in the electromagnetic mill using wet method with 10% oxalic acid resulted in the changes of the elemental surface composition, i.e. increase in the silicon content, and decrease in the aluminum and magnesium content.

The studies have also determined the changes in the specific surface area of cordierite after processing in the electromagnetic mill over time, resulting from the changes in the selected parameters, i.e. the grain size and the grain shape of the cordierite samples. The developed models and relationships were an useful tool for better insight in the process of the surface activation of the cordierite samples over times while processed in the electromagnetic mill.

The studies have provided the basis of the knowledge about the environmentally friendly method of spent cordierite processing, the effective surface activation of cordierite and the changes in physicochemical properties of cordierite after the treatment in electromagnetic mill along with the examination of selected factors affecting the process of surface activation.

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie	9
1. Przegląd literaturowy.....	11
1.1. Definicja pojęcia katalizatora w chemii	11
1.2. Katalizatory samochodowe.....	13
1.2.1. Ogólny przegląd typów katalizatorów w motoryzacji.....	13
1.2.2. Budowa trójfunkcyjnego konwertera katalitycznego	20
1.2.2.1. Ogólna charakterystyka.....	20
1.2.2.2. Monolityczny rdzeń konwertera katalitycznego - struktura i właściwości	23
1.2.2.2.1. Monolity ceramiczne.....	24
1.2.2.2.2. Monolity metalowe	26
1.2.2.2.3. Różnice we właściwościach monolitów ceramicznych i metalowych.....	27
1.2.2.3. Warstwa pośrednia - washcoat.....	29
1.2.2.4. Warstwa katalityczna - platynowce	30
1.2.3. Starzenie konwertera katalitycznego	31
1.3. Rynek platynowców	32
1.4. Rynek katalizatorów samochodowych	37
1.4.1. Normy emisji spalin	37
1.4.2. Liczebność, wiek i stan techniczny pojazdów	39
1.4.3. Postęp technologiczny w zakresie systemów napędowych pojazdów	42
1.4.4. Zasoby platynowców i uwarunkowania polityczno-gospodarcze.....	44
1.5. Gospodarka zużytymi katalizatorami samochodowymi	46
1.5.1. Regulacje prawne	47
1.5.2. Uwarunkowania rynkowe	47
1.5.3. System recyklingu.....	49
1.5.4. Korzyści z recyklingu.....	51
1.6. Metody recyklingu odpadowych katalizatorów samochodowych	53
1.6.1. Metody pirometalurgiczne.....	54
1.6.2. Metody hydrometalurgiczne.....	56

1.6.3. Zagospodarowanie odpadowego kordierytu	59
1.7. Wysokoenergetyczny młyn elektromagnetyczny i jego potencjał aplikacyjny w technologiach przyjaznych środowisku	63
1.7.1. Teoretyczne podstawy wysokoenergetycznego mielenia	63
1.7.2. Młyn elektromagnetyczny - budowa i zasada działania	65
1.7.3. Spektrum zastosowań młyna elektromagnetycznego	69
1.8. Gospodarka o obiegu zamkniętym w zakresie olejów transformatorowych	72
1.8.1. Regulacje prawne	72
1.8.2. Właściwości oleju transformatorowego	73
1.8.3. Starzenie mineralnego oleju transformatorowego.....	75
1.8.4. Diagnostyka mineralnego oleju transformatorowego.....	80
1.8.5. Regeneracja mineralnego oleju transformatorowego.....	81
2. Cel i zakres pracy badawczej	84
3. Część eksperymentalna	87
3.1. Materiały i odczynniki	87
3.2. Analizy fizykochemiczne materiałów.....	87
3.3. Metoda badawcza	89
3.3.1. Chemiczna obróbka próbki odpadowego materiału katalitycznego	89
3.3.2. Fizykochemiczna aktywacja materiału kordierytowego	92
3.3.2.1. Aktywacja z użyciem młyna elektromagnetycznego.....	92
3.3.2.1.1. Metoda na sucho.....	93
3.3.2.1.2. Metoda na mokro	93
3.3.2.2. Aktywacja bez użycia młyna elektromagnetycznego.....	94
3.3.3. Testy skuteczności sorpcyjnej materiału kordierytowego na potrzeby regeneracji przepracowanego oleju transformatorowego.....	95
3.3.3.1. Etap I testów sorpcyjnych	96
3.3.3.2. Etap II testów sorpcyjnych	97
3.3.3.3. Etap III testów sorpcyjnych	98
3.3.4. Oznaczenia parametrów użytkowych próbek oleju transformatorowego	98
3.3.4.1. Oznaczenie barwy	98
3.3.4.2. Oznaczenie liczby kwasowej	99
3.3.4.3. Oznaczenie zawartości wody metodą Karla Fischera	100
3.3.4.4. Oznaczenie napięcia przebicia	101
3.3.4.5. Oznaczenie współczynnika strat dielektrycznych tg δ i rezystywności	102

3.3.4.6. Oznaczenie napięcia powierzchniowego	103
3.3.4.7. Oznaczenie temperatury zapłonu	103
4. Wyniki i dyskusja	105
4.1. Przygotowanie odpadowego materiału katalitycznego do badań właściwych w młynie elektromagnetycznym	105
4.1.1. Chemiczna obróbka próbki odpadowego materiału katalitycznego	107
4.2. Dobór podstawowych warunków aktywacji materiału kordierytowego w młynie elektromagnetycznym.....	110
4.2.1. Cel aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym	110
4.2.2. Warunki aktywacji w młynie elektromagnetycznym	112
4.2.2.1. Parametry ustalone	112
4.2.2.2. Parametry zmienne	114
4.2.2.3. Konfiguracja parametrów w poszczególnych testach aktywacyjnych	117
4.3. Testy zdolności sorpcyjnych próbek materiału kordierytowego aktywowanych w młynie elektromagnetycznym	120
4.3.1. Etap I testów sorpcyjnych	124
4.3.2. Etap II testów sorpcyjnych	128
4.3.3. Etap III testów sorpcyjnych	132
4.4. Fizykochemiczna analiza złoża kordierytowego aktywowanego.....	142
4.4.1. Charakterystyka celów badawczych i zakresu analiz	142
4.4.2. Charakterystyka ziarnowa złóż kordierytu aktywowanego	143
4.4.3. Charakterystyka teksturalna i składu powierzchniowego	148
4.5. Analiza zmian powierzchni właściwej w czasie dla próbek kordierytu przetwarzanych w młynie elektromagnetycznym.....	154
4.5.1. Analiza danych pomiarowych BET na potrzeby estymacji zmian powierzchni właściwej w czasie.....	156
4.5.2. Analiza wpływu ziarnistości na zmiany powierzchni właściwej w czasie.....	157
4.5.2.1. Wykaz oznaczeń, przyjętych założeń oraz normalizacji	157
4.5.2.2. Wyznaczenie $S(t)$, $dS(t)$ oraz $BV_i(t)$	159
4.5.2.3. Analiza wpływu zmian wielkości ziaren w czasie na zmianę powierzchni właściwej	162
4.5.2.4. Analiza współczynnika zmiany kształtu ziaren w czasie.....	163
4.5.3. Zestawienie porównawcze wpływu różnych czynników decydujących o zmianie powierzchni właściwej kordierytu w czasie przy aktywacji w młynie elektromagnetycznym.....	167

5. Podsumowanie i wnioski ogólne.....	170
Bibliografia.....	184
RÉSUMÉ DOKTORANTA.....	199

WPROWADZENIE

W niniejszej pracy zaproponowano, rozwinięto i zweryfikowano eksperymentalnie koncepcję zagospodarowania zużytych katalizatorów samochodowych¹ opartą na pogłębionym recyklingu badanego odpadu. Dotychczasowe rozwiązania w zakresie przetwórstwa zużytych katalizatorów samochodowych ukierunkowane były na efektywny odzysk platynowców (PGM z angielskiego Precious Group Metals tj. Pt, Pd, Rh), stanowiących surowiec o krytycznym znaczeniu dla gospodarki. Platynowce zajmują jednakże niewielki udział (poniżej 1%) w całkowitej masie odpadowego katalizatora. Główny udział masowy i objętościowy stanowi monolityczny nośnik/rdzeń ceramiczny lub metaliczny. Pozostałość z masy katalitycznej po procesach pirometalurgicznego lub hydrometalurgicznego odzysku platynowców stanowi odpad, którego składowanie obciąża środowisko naturalne. Skala tego problemu jest ogromna biorąc pod uwagę wielkość rynku pojazdów spalinowych i wydłużającą się średnią wieku samochodów na drogach UE i innych krajów. Potrzeba zrównoważonego przetwórstwa zużytych katalizatorów samochodowych uwzględniająca konieczność efektywnego odzysku i zagospodarowania innych komponentów poza platynowcami została zauważona w publikacjach z ostatnich lat. Kordieryt będący głównym i powszechnie stosowanym materiałem ceramicznym w katalizatorach samochodowych charakteryzuje się wyjątkową odpornością chemiczną i wysoką wytrzymałością temperaturową na przetwarzanie. Materiał ten, należy również do materiałów słabo porowatych o ubogo rozwiniętej powierzchni właściwej, co odróżnia go od klasycznych adsorbentów, które z reguły są wysoce porowate i posiadają silnie rozwiniętą powierzchnię właściwą. Dotychczasowe propozycje literaturowe w zakresie aktywacji powierzchniowej i przetwarzania odpadowego kordierytu, wskazują na metody wysoce energochłonne i wymagające stosowania stężonych, mocnych alkaliów lub kwasów. Pomniejsza to znacząco bilans potencjalnych korzyści wynikających z realizacji procesu recyklingu wskazanymi w literaturze metodami.

Zaproponowana w pracy metoda, jest metodą innowacyjną, opierającą się na zastosowaniu młyna elektromagnetycznego na potrzeby aktywacji powierzchniowej i modyfikacji fizykochemicznej kordierytu z odpadowego katalizatora w celu przekształcenia go

¹ Używane w tytule i części literaturowej pracy słowo „katalizator” zostało odniesione do terminologii motoryzacyjnej i jest zamiennie używane z bardziej precyzyjnym określeniem „konwerter katalityczny”. W części badawczej pod terminem „katalizator” należy rozumieć monolit ceramiczny z powłoką katalityczną i fazą aktywną katalitycznie bez uwzględnienia obudowy metalicznej i mat izolacyjnych.

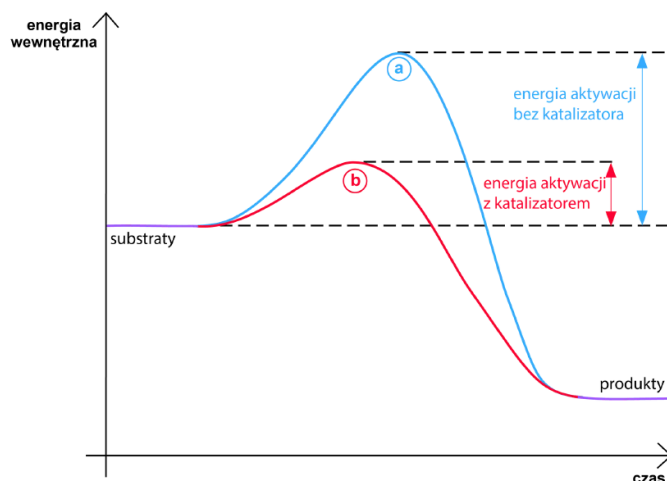
w materiał o rozwiniętych właściwościach sorpcyjnych i potwierdzonej skuteczności sorpcyjnej. W pracy przyjęto tezę, że przetwarzanie w młynie elektromagnetycznym przy odpowiednim doborze warunków fizykochemicznych realizacji procesu i parametrów pracy młyna umożliwi przekształcenie kordierytu do postaci aktywnej sorpcyjnie złoża. Przedstawione w pracy rozwiązanie stanowi przyjazną dla środowiska alternatywę w zakresie efektywnego zagospodarowania odpadowego katalizatora samochodowego i pozwoli na maksymalizację wartości dodanej z procesu recyklingu.

1. PRZEGLĄD LITERATUROWY

1.1. Definicja pojęcia katalizatora w chemii

Pojęcie katalizator ma kilka znaczeń, nie zawsze ze sobą tożsamych. Inna jest definicja katalizatora w nauce. Jeszcze inne jest znaczenie katalizatora w motoryzacji, gdzie potocznie jest utożsamiany z częścią samochodową, a ściślej z elementem układu wydechowego umożliwiającą redukcję szkodliwych spalin.

W chemii katalizator oznacza substancję chemiczną, która dodana w niewielkich ilościach do układu reagentów powoduje wzrost szybkości reakcji chemicznej [1]–[4]. Przyspieszenie przebiegu reakcji zachodzi dzięki zmianie ścieżki kinetycznej reakcji chemicznej na taką, która charakteryzuje się niższą energią aktywacji w stosunku do reakcji, w której katalizator nie bierze udziału (Rys. 1) [1], [3]. Katalizator nie zmienia stanu równowagi chemicznej [1]–[3], ale uczestniczy w reakcji tworząc nietrwałe połączenia przejściowe z reagentami, a na ostatnim etapie zostaje odtworzony [2]. Odtworzenie katalizatora może być całkowite lub częściowe, co związane jest z jego dezaktywacją.



Rys. 1. Przebieg reakcji (a) bez katalizatora, (b) z katalizatorem

Istnieją dwa główne typy katalizatorów [4], [5], [6]:

- homogeniczne, które znajdują się w tej samej fazie co reagenty,
- heterogeniczne, które występują w innej fazie niż reagenty.

Katalizator heterogeniczny składa się z aktywnego składnika lub kilku komponentów tworzących fazę aktywną naniesionych na nośnik. Nośnikiem zwykle jest materiał o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, którego głównym zadaniem jest zapewnienie dobrej

dyspersji fazy aktywnej i poprawienie właściwości komponentów aktywnych (np. stabilności termicznej). Najczęściej jako nośniki stosuje się α - i γ -tlenki glinu, krzemionkę, glinokrzemiany amorficzne, zeolity, tlenek magnezu, węgiel aktywny i węgiel krzemu, nieorganiczne krzemiany lub glinokrzemiany naturalne, np. ziemię okrzemkową, pumeks oraz polimery organiczne [5], [6].

Aktywne działanie katalizatora ulega z czasem zmniejszeniu i często może dojść do jego całkowitej dezaktywacji. Podstawowe rodzaje dezaktywacji katalizatorów przedstawiono na Rys. 2 [6]. Ogólnie można przyjąć, że procesy dezaktywacji katalizatorów zachodzą głównie w wyniku następujących mechanizmów [5], [6]:

- zatrucia polegającego na utracie aktywności poprzez silną chemisorpcję trucizn na centrach aktywnych katalizatora,
- pokrycia powierzchni katalizatora nieaktywnymi substancjami powstającymi w reakcjach ubocznych,
- procesów związanych z przemianami temperaturowymi lub chemicznymi w katalizatorze. Dotyczy to spiekania komponentów katalizatora lub porów katalizatora, co może spowodować zmniejszenie powierzchni właściwej i liczby centrów aktywnych.



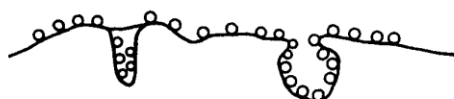
Selektywne zatrucie centrów aktywnych katalizatorów



Pokrycie powierzchni katalizatora depozytem węglowym



Spiekanie komponentów katalizatora



Spiekanie porów katalizatora

Rys. 2. Podstawowe rodzaje dezaktywacji katalizatorów (o - centrum aktywne, • - centrum zatrute) [6]

1.2. Katalizatory samochodowe

1.2.1. Ogólny przegląd typów katalizatorów w motoryzacji

Rozwój motoryzacji i postępujący w ostatnich dekadach szybki przyrost liczby samochodów wiąże się z problemem dużej emisji zanieczyszczeń ze spalin samochodowych. W celu przeciwdziałania temu, polityka wielu państw w zakresie ochrony środowiska i czystości powietrza ukierunkowana jest na implementację coraz bardziej rygorystycznych norm czystości spalin. To z kolei powoduje, że producenci samochodów są uwrażliwieni na ekologiczne rozwiązania i postęp w zakresie projektowania pozasilnikowych systemów oczyszczania spalin w układzie wydechowym silnika.

Pojęcie katalizator samochodowy jest potoczną nazwą stosowaną przez użytkowników aut odnoszącą się do konwertera (inaczej reaktora lub też dopalacza katalitycznego) [7], [8]. Urządzenie to jest częścią układu wydechowego samochodu umożliwiającą pogłębioną redukcję spalin, dzięki czemu pojazd może spełniać rygorystyczne normy emisji spalin [7], [8]. Katalizator samochodowy zawiera w swojej budowie substancje aktywne (w języku chemicznym zwane katalizatorem), które pobudzają składniki spalin do reakcji ze sobą. W wyniku takich, wymuszonych, reakcji następuje przemiana toksycznych związków spalin na związki mniej uciążliwe (lub w ogóle nieuciążliwe) dla środowiska.

Katalizatory spalin samochodowych zostały wprowadzone na rynek w połowie lat 70-tych XX wieku, początkowo jako katalizatory utleniające tlenek węgla (II) (CO) i węglowodory (HC), a następnie jako katalizatory trójfunkcyjne, tzw. TWC (z ang. *three-way catalyst*), umożliwiające jednoczesne usuwanie ze spalin tlenku węgla (II) (CO), węglowodorów (HC) oraz tlenków azotu (NO_x) [9], [10]. Po raz pierwszy wyposażono w te urządzenia pojazdy w USA w 1975 roku, natomiast dopiero 10 lat później zastosowano je w Europie (w Niemczech w 1984 roku) [9], [10].

W przemyśle motoryzacyjnym stosowane są różne rozwiązania projektowe w zakresie konstrukcji katalizatorów. Budowa katalizatora jest uzależniona od typu silnika (silnik o zapłonie iskrowym lub silnik samozapłonowy, tzw. dieslowski), jakości i składu stosowanego paliwa (np. benzyna vs. olej napędowy), składu surowych spalin emitowanych przez silnik, a także wymogów, jakie pojazd musi spełniać w zakresie przepisów ograniczających emisje (w Europie – normy czystości spalin Euro X) [7], [11]. W miarę wprowadzania kolejnych zmian w przepisach narzucających na producentów silników coraz większe ograniczenia w zakresie szkodliwych emisji, systemy oczyszczania spalin stają się coraz bardziej złożone, a zarazem wielofunkcyjne. Na budowę katalizatorów samochodowych mają też wpływ nowo

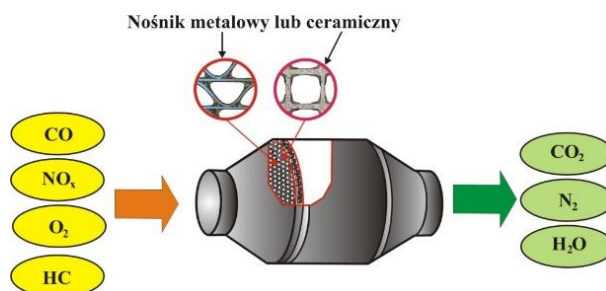
opracowywane i wdrażane do powszechnego stosowania technologie oraz modyfikacje konstrukcyjne [12].

Przy silnikach o zapłonie iskrowym (pojazdy benzynowe) najczęściej stosuje się konwertery katalityczne trójfunkcyjne z nośnikiem ceramicznym lub metalicznym [7], [8], [13], [14] (Rys. 3). Spaliny wydane przez współczesne silniki benzynowe (z zapłonem iskrowym) zawierają około 1% objętościowy składników szkodliwych (Rys. 4), w tym głównie: tlenek węgla, tlenek azotu, węglowodory, a także śladowe ilości cząstek stałych (sadzy) [15], [16]. Jak wspomniano powyżej, trójfunkcyjny konwerter katalityczny spełnia w układzie wylotowym silnika następujące zadania [8], [17]:

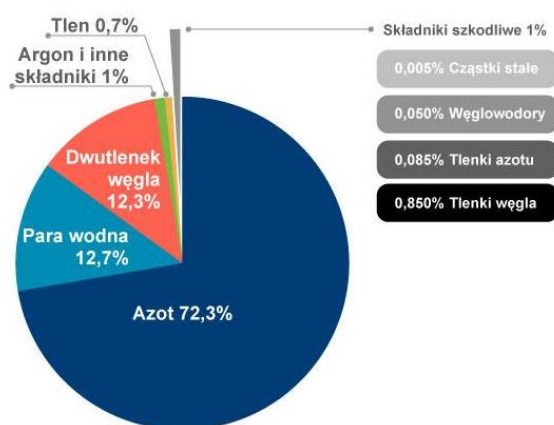
- usunięcie ze spalin tlenku węgla (CO) i węglowodorów (HC) w procesie utleniania,
- usunięcie ze spalin tlenków azotu (NO_x) w procesie redukcji.

Reakcje utleniania przebiegają w konwerterze katalitycznym tym intensywniej, im więcej tlenu jest w spalinach. Inaczej jest z tlenkami azotu (NO_x). Są one usuwane ze spalin w reakcji redukcji, czyli rozpadu/redukcji tlenków azotu (NO_x) na azot i tlen. Jest to reakcja odwrotna do utleniania. Niska zawartość tlenu powoduje, że w trójfunkcyjnym konwerterze są korzystne warunki dla reakcji redukcji tlenków azotu [8], [17].

W praktyce katalizator trójfunkcyjny pracuje wydajnie tylko dla ściśle ustalonej proporcji mieszanki paliwowo-powietrznej, wyrażonej przez tzw. współczynnik lambda λ [8], [18]. Współczynnik λ określa ilość tlenu w mieszance paliwo-powietrznej do teoretycznej ilości tlenu potrzebnej do całkowitego spalania paliwa. Przykładowo, wartość $\lambda > 1$ oznacza, że w mieszance paliwowo-powietrznej jest więcej tlenu niż jest to teoretycznie potrzebne do spalania paliwa (w terminologii motoryzacyjnej, jest to mieszanka uboga – w domyśle w paliwo) [8], [18]. Z kolei wartość $\lambda < 1$ oznacza, że w mieszance paliwowo-powietrznej jest mniej tlenu niż jest to potrzebne do spalania paliwa (potocznie mówi się, że jest to mieszanka bogata – w domyśle w paliwo) [8], [18]. Optymalne usunięcie wszystkich zanieczyszczeń, zarówno CO, HC jak i NO_x przez konwerter trójfunkcyjny zachodzi, gdy silnik zasilany jest mieszanką paliwo-powietrzną o składzie bliskim stechiometrycznemu (wąski przedział wartości, tzw. okno lambda $\lambda \sim 1,00$) [8], [18]. Poza odpowiednim składem mieszanki paliwowo-katalitycznej trójfunkcyjny konwerter katalityczny efektywnie katalizuje konwersję szkodliwych składników spalin przy zachowaniu odpowiednich warunków temperaturowych. Optymalnym zakresem temperatur pracy dla trójfunkcyjnego konwertera katalitycznego jest zakres od 400°C do 800°C [7], [8]. Konwerter trójfunkcyjny jest najbardziej wielofunkcyjnym rozwiązaniem w zakresie redukcji szkodliwych emisji ze względu na możliwość katalizowania reakcji utleniająco-redukujących w jednym układzie katalitycznym. Szczegółowa charakterystyka jego budowy została podjęta w rozdziale 1.2.2.



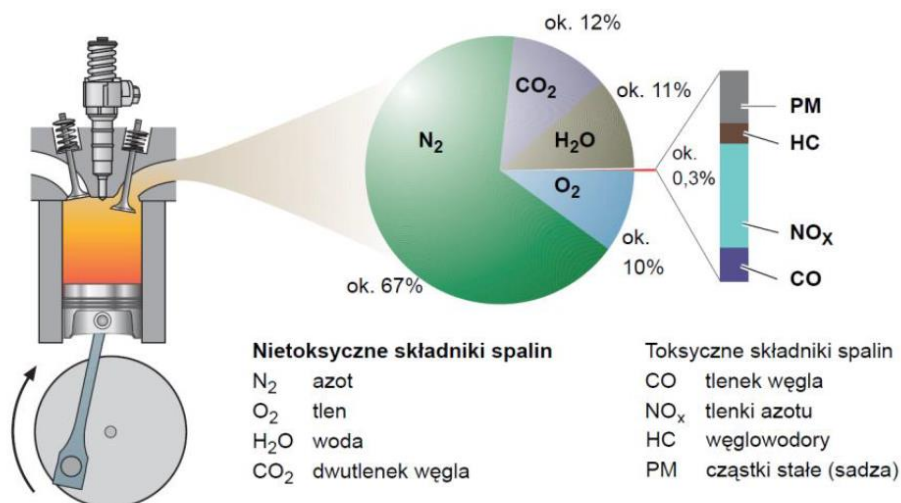
Rys. 3. Schemat ideowy konwertera trójfunkcyjnego z nośnikiem metalowym lub ceramicznym [14]



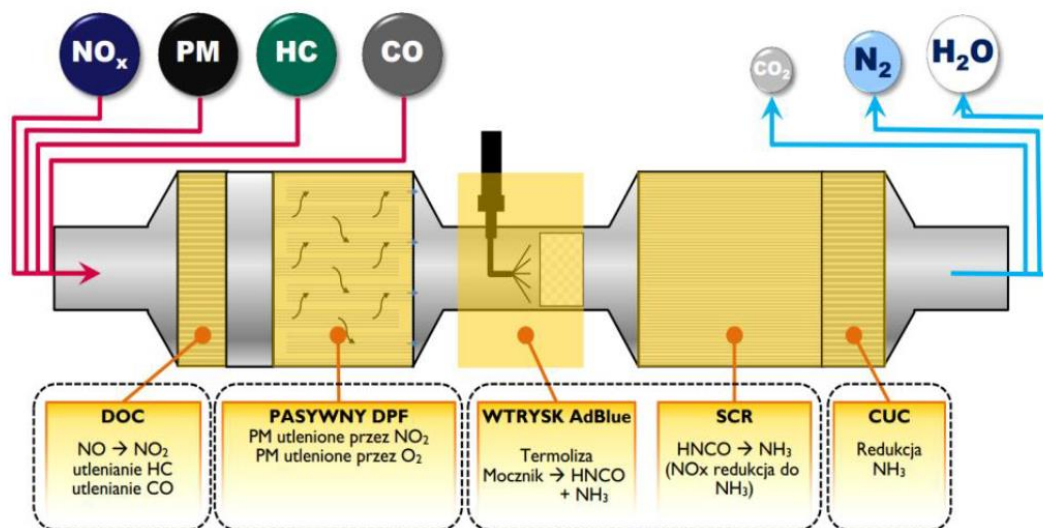
Rys. 4. Skład gazów wylotowych z silnikiem z zapłonem iskrowym [16]

Pojazdy z silnikiem samozapłonowym (tzw. silniki Diesla) ze względu na inny mechanizm działania silnika wymagają innych rozwiązań w zakresie katalitycznych układów redukcji emisji szkodliwym spalin [19]. Silniki Diesla znacznie różnią się konstrukcyjnie od silników z zapłonem iskrowym. Wymagają innego rodzaju paliwa, innej mieszanki paliwowo-powietrznej (silnik pracuje w zakresie mieszanek ubogich, tzw. $\lambda > 1$), wyższego ciśnienia i temperatury [19]. Ma to wpływ na konstrukcję pozasilnikowego systemu oczyszczania spalin. W dodatku parametry pracy silników Diesla zmieniają się w szerokim zakresie i skład spalin pochodzących z tych silników jest różny i bardzo złożony. Spaliny wydalone przez silniki dieslowskie zawierają około 0,3% objętościowych składników szkodliwych (Rys. 5) [19], [20], [21]. Poważnym problemem przy spalaniu paliw w silniku Diesla jest emisja cząstek stałych, tzw. "sadzy Diesla" [22]. Dla silników Diesla charakterystyczne jest to, że ilość emitowanych cząstek stałych jest odwrotnie proporcjonalna do ilości emitowanego NO_x [22]. Oznacza to, że wszelkie zmiany konstrukcji silnika, które prowadzą do zmniejszenia emisji cząstek stałych, jednocześnie wzmagają emisję NO_x i odwrotnie. W tego rodzaju pojazdach konwertery trójfunkcyjne (TCW) nie znajdują zastosowania. W nowoczesnych pojazdach dieslowskich pozasilnikowy system oczyszczania spalin składa się z trzech zintegrowanych ze sobą układów (Rys. 6) [13], [20], [21], [23]:

utleniający reaktor katalityczny (DOC – Diesel Oxidation Catalyst), filtr cząstek stałych (DPF – Diesel Particulate Filter) oraz układ selektywnej redukcji katalitycznej (SCR – Selective Catalytic Reduction). Charakterystykę poszczególnych elementów tego układu przedstawiono w Tabeli 1.



Rys. 5. Skład gazów wylotowych z silnika Diesla [21]



Rys. 6. Pozasilnikowy układ oczyszczania spalin w nowoczesnych silnikach dieslowskich [21]

Tabela 1. Charakterystyka poszczególnych elementów układu oczyszczania spalin w silniku dieslowskim

skrót	składowe układu oczyszczania spalin w silniku dieslowskim
DOC	<p>Diesel Oxidation Catalyst – utleniający reaktor katalityczny [13], [24]</p> <p>Silnik Diesla użytkowany jest w zakresie mieszanek paliwowo-powietrznych ubogich, a przy nadmiarze tlenu w spalinach nie jest możliwa katalityczna redukcja NO_x przy zastosowaniu jednego trójfunkcyjnego reaktora katalitycznego. Z tego powodu w silnikach Diesla stosowany jest utleniający reaktor katalityczny DOC, który odpowiada jedynie za reakcje utleniania zawartych w spalinach substancji, głównie węglowodorów oraz tlenku węgla. DOC działa utleniająco również na inne związki zawarte w gazach wylotowych przyczyniając się także do zwiększenia stężenia tlenku azotu (IV), przez utlenianie tlenku azotu (II).</p> <p>Nośnik DOC wykonywany jest najczęściej z materiałów ceramicznych – powszechnie stosowany jest kordieryt (Rys. 7), rzadziej zbudowany jest z metalu. Zwykle ma kształt walcowaty. Nośnik DOC ceramiczny cechuje się budową plastra miodu i pokrywany jest aktywnymi katalitycznie związkami opartymi o pierwiastki silnie utleniające, przede wszystkim platyną i palladem [23]. Nośnik oddziela się warstwą izolującą i umieszcza w metalowej obudowie. Wraz z wiekiem i użytkowaniem silnika reaktor DOC ulega starzeniu, a skuteczność jego działania zmniejsza się.</p>
DPF	<p>Diesel Particulate Filter – filtr cząstek stałych [25]</p> <p>W układzie DPF cząstki stałe osadzają się na filtrze, a następnie są dopalane w różnego rodzaju procesach regeneracji. Do najpopularniejszych należą filtry typu flow-through (tzw. filtry przepływowe) (Rys. 8a) oraz filtry typu wall-flow z przepływem przez ściankę i z naprzemiennie zaślepienymi kanałami (Rys. 8b). W motoryzacji zdecydowanie większą popularnością cechuje się filtr typu wall-flow ze względu na większą skuteczność działania. Filtry tego typu zbudowane są z ceramicznego materiału, zazwyczaj węglika krzemu SiC (Rys. 9) [26]. Na rynku zamienników układów oczyszczania spalin dominują filtry metalowe typu flow-through cechujące się gorszą skutecznością działania, ale większą odpornością mechaniczną. Użycie filtra z aktywną katalitycznie fazą jest najbardziej skutecznym sposobem usuwania cząstek stałych ze spalin. W tym przypadku ścianki filtra ceramicznego utworzone z SiC pokryte są warstwą pośrednią tlenków Al₂O₃ i CeO₂ wraz z osadzonymi na niej cząstkami platyny, która utlenia sadzę.</p> <p>Cząstki stałe zawarte w spalinach osadzają się na ściankach filtra, których porowatość umożliwia przepływ gazów. Ich nadmierna ilość wpływa na zwiększenie oporów przepływu, które mierzone są przez czujniki różnicy ciśnienia przed i za filtrem. W chwili wystąpienia zbyt dużej różnicy ciśnień (nadmierna ilości cząsteczek stałych) rozpoczyna się proces regeneracji. Proces ten zachodzi</p>

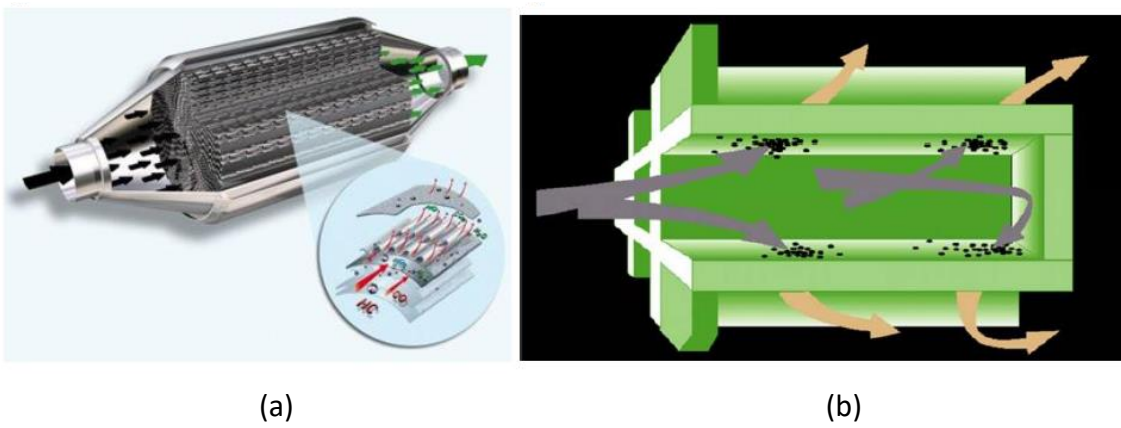
	w warunkach zwiększenia temperatury gazów wylotowych, bowiem do utleniania się sadzy wymagana jest temperatura powyżej 550°C (dla filtrów z warstwą katalityczną około 400°C).
--	--

Tabela 1. (ciąg dalszy) Charakterystyka poszczególnych elementów układu oczyszczania spalin w silniku dieslowskim

skrót	składowe układu oczyszczania spalin w silniku dieslowskim
SCR	<p>Selective Catalytic Reduction – układ katalitycznej redukcji tlenków azotu [24], [27]</p> <p>Układ SCR jest pozasilnikowym układem stosowanym do zmniejszenia emisji tlenków azotu z silników dieslowskich. W tym rozwiązaniu do spalin wtryskiwany jest 32,5% roztwór mocznika noszący handlową nazwę AdBlue. Na skutek termolizy z roztworu wydziela się amoniak, który w obecności katalizatora redukuje tlenki azotu do azotu i wody. Układ SCR zbudowany jest z nośnika ceramicznego, zazwyczaj w postaci dwutlenku tytanu, i z fazy aktywnej katalitycznie dyspergowanej na nośniku, którą stanowi mieszanina tlenków metali przejściowych (takich jak tlenki wanadu, molibdenu lub wolframu). Układ SCR jest zwykle oddalony od silnika ze względu na brak wymogów temperaturowych występujących dla DOC i DPF. Za układem umieszczony jest reaktor nieprzereagowanego amoniaku, nazywany układem CUC (z ang. <i>Clean-Up Catalyst</i>). Nieprzereagowany amoniak jest także składnikiem toksycznym i jego stężenie w spalinach jest limitowane w niektórych grupach pojazdów.</p>



Rys. 7. Zdjęcie ceramicznego nośnika katalizatora DOC w silniku dieslowskim [23]



Rys. 8. Typy filtrów cząstek stałych DPF w silniku dieslowskim : (a) – flow-through, (b) – wall-flow [21]



Rys. 9. Zdjęcie filtra cząstek stałych DPF z nośnikiem ceramicznym [26]

1.2.2. Budowa trójfunkcyjnego konwertera katalitycznego

1.2.2.1. Ogólna charakterystyka

W zakresie budowy konwertera katalitycznego można wyszczególnić podstawowe składowe, to jest [8], [13]:

- monolit ceramiczny lub metaliczny o strukturze plastra miodu złożony z tysięcy drobnych kanalików przepływowych, którymi przepływają gazy spalinowe,
- porowata powłoka, tzw. washcoat, wyściełająca ścianki kanalików przepływowych monolitu,
- metale z grupy platynowców aktywne katalitycznie, które zdyspergowane są na powłoce washcoata,
- warstwa uszczelniająca i izolująca monolit,
- stalowa obudowa.

Budowę typowego konwertera katalitycznego przedstawiono na Rys. 10. Współczesne konwertery posiadają rdzeń w postaci monolitu ceramicznego lub metalicznego, który jest strukturą składającą się z bardzo dużej ilości kanalików przepływowych stanowiących powierzchnię kontaktu fazy aktywnej katalitycznie z gazami spalinowymi [13].

Monolity (zarówno metalowe, jak i ceramiczne) mają słabo rozwiniętą powierzchnię właściwą, niewystarczającą do nanoszenia fazy aktywnej katalitycznie [7]. Ścianki kanalików monolitu są pokryte cienką powłoką, tzw. washcoatem, zawierającą głównie wysoce porowaty trójtlenek glinu (faza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), dzięki czemu powierzchnia czynna monolitu znacznie wzrasta [7]. Powłoka washcoata stanowi fazę dyspergującą dla aktywnych katalitycznie platynowców: palladu, platyny lub rodu [7]. Platyna i pallad przyspieszają procesy utleniania, natomiast rod – redukcję NO_x . Budowę pojedynczego kanału katalitycznego w przekroju poprzecznym przedstawiono graficznie na Rys. 11.

Obudowa konwertera katalitycznego posiada zazwyczaj kształt puszki lub rury. Jest połączona z układem wydechowym samochodu i służy do przeprowadzania gazów spalinowych przez rdzeń konwertera katalitycznego, gdzie odbywa się proces redukcji szkodliwych związków. Obudowa reaktora katalitycznego wykonana jest z wysokogatunkowych stali chromowych lub chromoniklowych [8]. Charakteryzuje ją dobra odporność na korozję, procesy utleniające oraz wysoka rozszerzalność termiczna [8]. Obudowa posiada podwójne ścianki, pomiędzy którymi znajduje się warstwa izolująca akustycznie i termicznie [8].

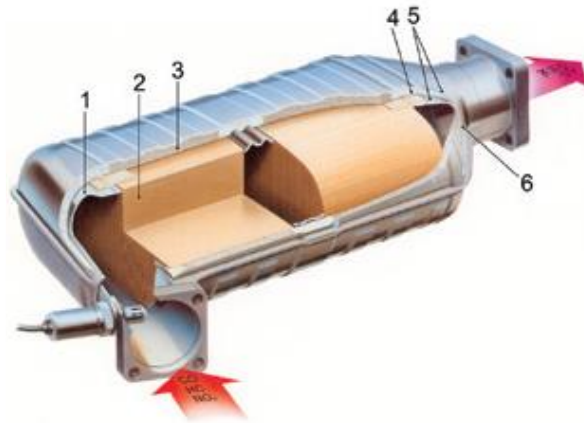
Dodatkowym elementem konwertera katalitycznego są materiały izolacyjne i uszczelniające (Rys. 12) stosowane głównie w celu wydłużenia czasu trwałości konwertera katalitycznego [28]. Przy projektowaniu mat uszczelniająco-izolacyjnych bierze się pod uwagę docelowe zadania i właściwości, które ten materiał powinien spełniać, to jest [7], [28]:

- dobre uszczelnienie monolitu względem obudowy i zapewnienie elastycznej osłony chroniącej monolit przed uderzeniami i mechanicznymi uszkodzeniami,
- kompensacja różnic w rozszerzalności cieplnej obudowy i monolitu,
- kompensacja tolerancji wymiarów zewnętrznych monolitu,
- odporność na korozję,
- odporność na działanie wysokich temperatur,
- odporność na erozję ze względu na duże przepływy i pulsację ciśnienia gazów wylotowych,
- mała przepuszczalność gazów wylotowych,
- niska przewodność i pojemność cieplna.

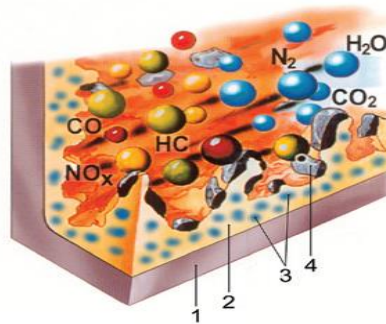
W zależności od rodzaju monolitu oraz warunków pracy reaktora katalitycznego stosuje się następujące typy mat izolacyjno-uszczelniających [7]:

- standardowa mata przeciwogniowa,
- mata przeciwogniowa o zmniejszonej zawartości wermikulitu,
- mata nieprzeciwogniowa,
- mata hybrydowa.

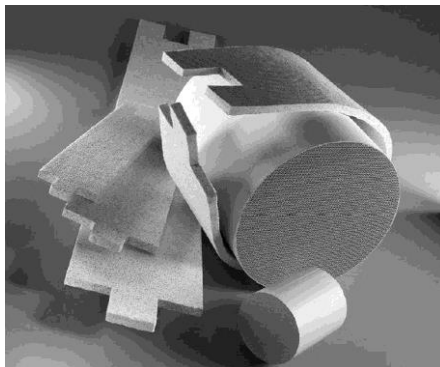
Standardowa mata przeciwogniowa składa się z glinokrzemianowych włókien ceramicznych, spoiwa organicznego i materiału rozszerzającego się pod wpływem ciepła – wermikulitu. Stosowana jest powszechnie do reaktorów, w których montowane są monolity ceramiczne [7]. Mata przeciwogniowa o zmniejszonej zawartości wermikulitu składa się z tych samych składników co mata standardowa, ale zawartość wermikulitu jest mniejsza, a włókna ceramiczne czystsze. Efektem jest lepsze dostosowanie materiału do pracy w wysokich temperaturach oraz lepsza odporność na erozję [7]. Mata nieprzeciwogniowa nie zawiera wermikulitu i stosuje się w niej specjalne włókna polikrystaliczne o dużej zawartości tlenku glinu. Zachowuje sprężystość w temperaturach przekraczających 1000°C. Cechuje się małym i równomiernym naciskiem w całym zakresie temperatur pracy reaktora, a także dobrą odpornością na erozję [7]. Mata hybrydowa składa się z dwóch warstw: maty nieprzeciwogniowej, która styka się z monolitem i maty przeciwogniowej od strony obudowy. W ten sposób uzyskuje się dobrą wytrzymałość na wysokie temperatury i niskie maksymalne naciski [7].



Rys. 10. Budowa typowego konwertera katalitycznego: 1 – odcinek dolotowy spalin, 2 – rdzeń (monolityczne podłoże), 3 – warstwa ochronna, 4 – warstwa izolacyjna, 5 – obudowa, 6 – odcinek wylotowy [8]



Rys. 11. Budowa pojedynczego kanału katalitycznego monolitu w przekroju poprzecznym: 1 – ścianka kanału z monolitu ceramicznego lub metalowego, 2 – powłoka rozwijająca powierzchnię właściwą, tzw. washcoat, 3 – dodatki modyfikujące katalizator (np. CeO_2 - ZrO_2), 4 – platynowce aktywne katalitycznie (Pt, Pd, Rh) [8]



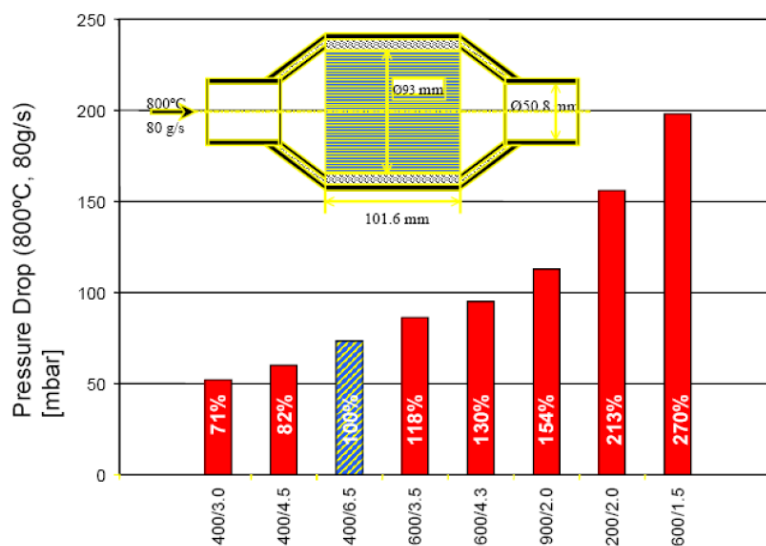
Rys. 12. Mata uszczelniająco-izolacyjna otaczająca rdzeń konwertera katalitycznego [28]

1.2.2.2. Monolityczny rdzeń konwertera katalitycznego - struktura i właściwości

Monolit ceramiczny lub metaliczny stanowiący rdzeń konwertera katalitycznego zbudowany jest z tysięcy kanalików przepływowych o małym przekroju poprzecznym, które ułożone są równolegle zgodnie z kierunkiem przepływu spalin. W przekroju poprzecznym monolit tworzy strukturę zbliżoną do plastra miodu. Kanaliki są oddzielone od siebie cienkimi ściankami, tak, aby zapewnić bardzo wysoką gęstość ich upakowania i tym samym zwiększać powierzchnię kontaktu między katalizatorem, a gazami spalinowymi. Wielkościami charakterystycznymi dla monolitu są [29], [30]:

- liczba kanalików przypadająca na jednostkę powierzchni przekroju, która jest określana w jednostce cal kwadratowy i oznaczana wskaźnikiem cpsi (z ang. cells per square inch),
- grubość ścianek, która w przypadku monolitów ceramicznych jest opisywana w tysięcznych częściach cala, natomiast w przypadku monolitów metalowych w setnych częściach milimetra.

Ilość kanalików przypadająca na jednostkę powierzchni monolitu (cps) i grubość ścianek rozdzielających kanaliki mają bezpośredni wpływ na pracę konwertera. Im więcej kanalików, tym większa jest powierzchnia pracy, co zwiększa efektywność katalizatora, ale przy wzroście oporów przepływu spalin (Rys. 13) [29]–[31]. Wówczas istotnym parametrem okazuje się grubość ścianek monolitu. Jeśli jest mała, to opory są mniejsze, spada masa monolitu i rośnie jego bezwładność cieplna, a katalizator szybciej się nagrzewa [29]–[31]. Znalezienie kompromisu pomiędzy tymi wartościami nie jest proste, a jednym z docelowych zadań jest otrzymanie równomiernego przepływu spalin przez monolit [32]. Utrzymaniu równomiernego przepływu spalin umożliwia bardziej równomierny rozkład temperatur. Zmniejsza to ryzyko lokalnego przegrzewania i dezaktywacji konwertera katalitycznego [32].



Rys. 13. Spadek ciśnienia dla monolitów o różnej charakterystyce ilości kanalików i grubości ścianek [31]

1.2.2.2.1. Monolity ceramiczne

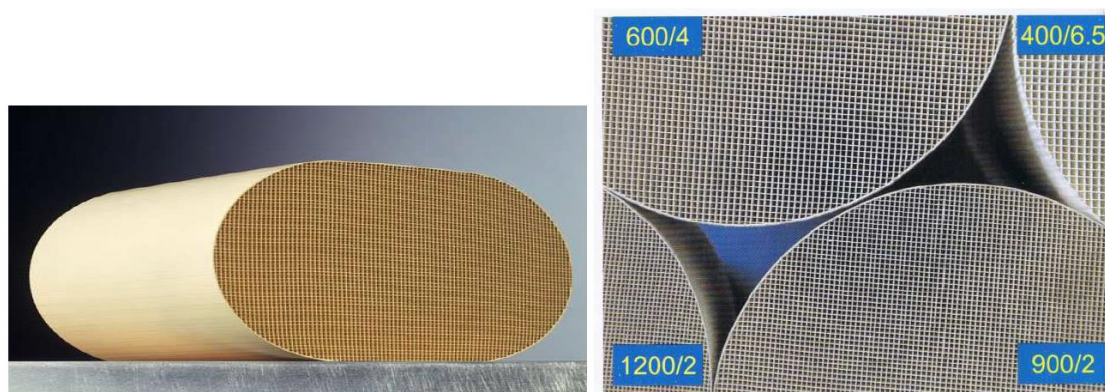
Materiałem stosowanym do produkcji monolitów ceramicznych jest syntetyczny kordieryt ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) składający się głównie z tlenków krzemu, glinu i magnezu [30]. Z reguły zawartość głównych tlenków w kordierycie kształtuje się na poziomie: 48-52% tlenek krzemu (SiO_2), 32-36% tlenek glinu (Al_2O_3) oraz 8-14% tlenku magnezu (MgO) [29], [30]. Dokładny skład chemiczny może się różnić w zależności od metody produkcji. Materiał ten posiada wiele cennych właściwości fizykochemicznych, co sprawia, że znajduje powszechne zastosowanie jako nośnik konwerterów katalitycznych. W Tabeli 2 zestawiono podsumowanie najważniejszych właściwości użytkowych kordierytu [29], [33].

Monolity ceramiczne są z reguły cylindryczną bryłą. W przekroju poprzecznym najbardziej popularnym kształtem monolitu ceramicznego jest owal, ale zdarzają się również monolity o przekroju okrągłym (Rys. 14) [30], [33]. Pojedyncze kanaliki monolitów ceramicznych mają najczęściej przekrój kwadratowy (Rys. 15a), ale mogą mieć również przekrój prostokątny, trójkątny lub sześciokątny (Rys. 15b), co spotyka się jednak rzadziej [29], [30], [33]. Kształt i struktura przestrzenna monolitu są formowane poprzez wyciskanie w specjalnych formach pod dużym ciśnieniem [33]. Produkowane są monolity o grubości ścianek rzędu tysięcznej części cala, oraz liczbie kanalików przypadających na 1 cal kwadratowy pola przekroju poprzecznego od 350 do 1600 (Rys. 14) [29], [30], [28]. Typowo stosowana struktura to np. 400/6,5, co oznacza 400 kanalików na 1 cal kwadratowy i grubość ścianki 0,0065 cala, jednak coraz częściej wykorzystuje się struktury o cieńszych ściankach, jak 400/4 lub 600/4 [30].

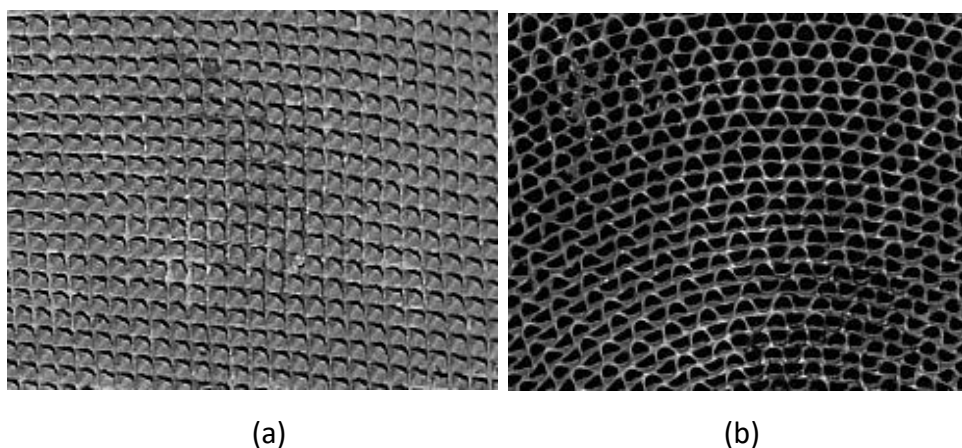
Tabela 2. Ogólna charakterystyka właściwości użytkowych syntetycznego kordierytu [29], [33]

parametr	ocena właściwości użytkowych
odporność chemiczna	<ul style="list-style-type: none"> – bardzo odporny na działanie kwasów i zasad, a także na działanie wysokich temperatur, – jest często stosowany w produkcji wytrzymałych materiałów ceramicznych
twardość	<ul style="list-style-type: none"> – na poziomie 9,0 w skali Mohsa, co oznacza, że jest jednym z najtwardszych materiałów ceramicznych, – może być trudny do obróbki mechanicznej, co wymaga stosowania specjalnych narzędzi
stabilność termiczna	<ul style="list-style-type: none"> – bardzo wysoka stabilność termiczna, co oznacza, że jest odporny na wysokie temperatury (nawet w zakresie 1700°C), – jest idealnym materiałem do produkcji elementów wysokotemperaturowych
niska rozszerzalność termiczna	<ul style="list-style-type: none"> – bardzo niska rozszerzalność termiczna, co oznacza, że jego objętość nie zmienia się wraz ze zmianami temperatury, – jest często stosowany do produkcji elementów izolacyjnych, które muszą utrzymywać swoje wymiary w wysokich temperaturach
izolacyjność elektryczna	<ul style="list-style-type: none"> – bardzo dobra izolacyjność elektryczna, – jest często stosowany do produkcji izolatorów elektrycznych i innych elementów elektronicznych
odporność na zużycie	<ul style="list-style-type: none"> – wysoka odporność na zużycie, co czyni go idealnym materiałem do produkcji narzędzi tnących, elementów maszyn i elementów, które podlegają intensywnemu zużyciu
kruchość	<ul style="list-style-type: none"> – jest dość kruchy i może łatwo pęknąć lub ulec uszkodzeniu podczas uderzenia lub zginania
przewodność cieplna	<ul style="list-style-type: none"> – niska przewodność cieplna w porównaniu z innymi materiałami ceramicznymi, co oznacza, że przewodzi ciepło słabiej, – problematyczny w niektórych zastosowaniach, gdzie wymagane jest szybkie przewodzenie ciepła

odporność mechaniczna	<ul style="list-style-type: none"> – dobre właściwości mechaniczne na ściskanie i tarcie, – mała wytrzymałość na zginanie, co oznacza, że może łatwo pękać podczas zginania
cena	– stosunkowo drogi materiał



Rys. 14. Monolity ceramiczne o różnej gęstości upakowania kanałków [28]

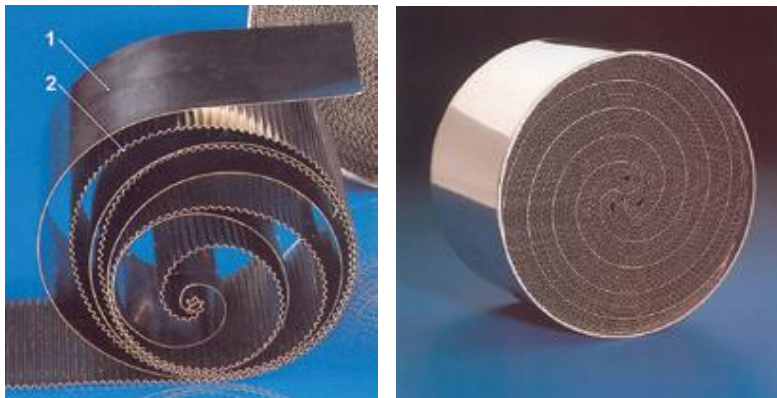


Rys. 15. Struktura kanałków monolitu: (a) – ceramiczny z kanałkami o przekroju kwadratowym, (b) – metalowy z kanałkami o przekroju trójkątnym [33]

1.2.2.2.2. Monolity metalowe

Materiałem stosowanym do produkcji monolitów metalowych są bardzo cienkie folie wykonane ze stali żaroodpornej, np. chromowo-niklowej z dodatkiem aluminium [30], [33]. Metalowy monolit jest formowany przez zwijanie dwóch warstw folii o różnej strukturze: płaskiej oraz uformowanej faliście (Rys. 16) [8], [30], [33]. Blachy są lutowane lub zgrzewane na powierzchniach styku, bądź (rzadziej) łączone za pomocą nitów i szpilek. Pojedyncze kanałki monolitów metalowych mają najczęściej przekrój trójkątny (Rys. 15b) [33]. Grubość ścianek wynikająca z rodzaju zastosowanej folii wynosi zwykle od 0,03 do 0,07 mm. Najczęściej

stosowane struktury mają od 400 do 600 kanalików na 1 cal kwadratowy pola przekroju poprzecznego monolitu (Rys. 17) [30], [28].



Rys. 16. Formowanie monolitu metalowego przy użyciu folii płaskiej (1) i falistej (2) [8]



Rys. 17. Przykłady monolitów metalowych [28]

1.2.2.2.3. Różnice we właściwościach monolitów ceramicznych i metalowych

Właściwości monolitu mają zasadniczy wpływ na eksploatację konwertera katalitycznego. Ważnymi parametrami monolitu z punktu widzenia użytkownika konwertera katalitycznego są [29], [30]:

- opory przepływu spalin,
- wytrzymałość mechaniczna,
- bezwładność cieplna (czyli podatność na zmiany temperatury),
- współczynnik przewodzenia ciepła, powierzchnia właściwa, maksymalna temperatura pracy.

W Tabeli 3 przedstawiono zestawienie wybranych właściwości monolitów ceramicznych i metalowych, które wpływają na parametry użytkowe konwertera katalitycznego [8], [29], [30], [33], [34].

Tabela 3. Charakterystyka porównawcza parametrów monolitów ceramicznych i metalowych [8], [29], [30], [33], [34]

parametr	jednostka miary	monolity	
		metalowe	ceramiczne
liczba kanalików	[1/in ²]	500	400
długość	[m]	0,1	0,1
jednostkowa powierzchnia	[m ² /m ³]	3700	2100
zawartość metali szlachetnych	[g/dm ³]	1,76	1,76
średnica hydrauliczna	[mm]	0,88	1,12
współczynnik przewodzenia ciepła	[J/m × s]	14	1,675
ciepło właściwe	[J/kg × K]	500	1089
gęstość materiału monolitu	[kg/m ³]	7300	2500

Zaletą konwerterów metalicznych w stosunku do ceramicznych są między innymi [8], [29], [30], [33], [34]:

- dobra przewodność cieplna i niska pojemność cieplna, dzięki czemu szybciej nagrzewają się do temperatury pracy i szybciej odprowadzają ciepło,
- większa możliwa ilość kanalików przepływowych i mniejsza grubość ścianek kanalików przepływowych na 1 cal kwadratowy pola przekroju poprzecznego monolitu,
- mniejsze opory przepływu spalin,
- wyższa odporność na uszkodzenia mechaniczne (np. wstrząsy, pękanie, kruszenie).

Natomiast zaletami konwerterów ceramicznych w porównaniu z metalicznymi są [8], [29], [30], [33], [34]:

- mała rozszerzalność termiczna, dzięki czemu monolity ceramiczne są bardziej odporne na zmianę wymiarów i deformację kształtu,
- łatwiejsze przyleganie (adhezja) warstwy katalitycznej z washcoatem do powierzchni ceramicznej,
- niższa podatność na utlenianie i korozję,
- z reguły lżejsze niż metalowe,

- niższa cena rynkowa.

1.2.2.3. Warstwa pośrednia - washcoat

Monolity mają słabo rozwiniętą powierzchnię właściwą poniżej $1 \text{ m}^2/\text{g}$ wg analizy BET, co uniemożliwia osadzenie warstwy aktywnej katalitycznie [30]. W celu zwiększenia powierzchni właściwej ścianki monolitu pokrywa się cienką porowatą warstwą tlenków nieorganicznych, stanowiącą tzw. washcoat [29], [30], [33]. Powłoka musi posiadać następujące właściwości użytkowe [29], [30], [33]:

- wykazywać dobrą adhezję do ścianek monolitu,
- mieć dużą porowatość umożliwiającą wystarczająco duże rozwinięcie powierzchni właściwej dla zapewnienia dobrego kontaktu gazów spalinowych ze składnikami aktywnymi katalitycznie,
- umożliwić efektywne zdyspergowanie składników aktywnych katalitycznie,
- zapobiegać reakcjom w fazie stałej między podłożem a substancjami katalitycznymi,
- nie reagować z podłożem i substancjami katalitycznymi,
- zachowywać odporność termiczną.

Naniesienie warstwy pośredniej na monolit zwiększa jego powierzchnię do wielkości rzędu $25\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}$ wg analizy BET [35]. Grubość warstwy washcoata wynosi około $10 - 30 \text{ }\mu\text{m}$ na ściankach i $60 - 150 \text{ }\mu\text{m}$ w narożach kanalików monolitu [36].

Głównym składnikiem washcoata (około 90% udziału wagowego) jest porowata forma tlenku glina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (z powierzchnią właściwą $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$) z dodatkiem innych tlenków, tj.: CeO_2 , ZrO_2 , NiO , BaO , CaO i La_2O_3 , których obecność polepsza parametry użytkowe katalizatora [25], [35]–[38].

Ważną funkcją dodatków tlenkowych jest stabilizacja termiczna fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w celu przeciwdziałania przemianie fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, która z kolei jest nieporowata (z powierzchnią właściwą $5 \text{ m}^2/\text{g}$) [35], [37]–[40]. Przemiana fazowa w odmianę $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ rozpoczyna się w temperaturze powyżej 900°C , a taką z łatwością osiąga się w konwerterze [40]. Dodatek stabilizatora powoduje wzrost temperatury przemiany fazowej do około $1250\text{-}1300^\circ\text{C}$ [36], [39]. Jest to prosty sposób przedłużenia trwałości użytkowej konwertera. Rola dodatków tlenkowych nie ogranicza się tylko do stabilizacji termicznej, ponieważ wzmacniają też działanie katalityczne i hamują spiekanie metali.

Inną ważną funkcją dodatków jest aktywny udział w „gospodarce” tlenem zawartym w spalinach [8], [36], [38]. Tlenek ceru (CeO_2), który jest powszechnie stosowanym dodatkiem washcoata, posiada bowiem zdolność magazynowania tlenu z mieszanki paliwowo-powietrznej „ubogiej” i uwalniania tlenu w warunkach mieszanki „bogatej”. Przeciwdziała to

tym samym konsekwencjom gwałtownych zmian składu mieszanki paliwowo-powietrznej. Ponadto, tlenek ceru spełnia inne pożądane zadania, tj. [8], [36], [38]:

- promotor reakcji między CO i H₂O,
- promotor reakcji między NO i CO,
- stabilizator termiczny γ -Al₂O₃,
- stabilizator dyspersji platynowców na warstwie pośredniej.

Spośród dodatków dwutlenek cyrkonu (ZrO₂) ma właściwości aktywujące działanie CeO₂ [38]. Washcoat zawierający roztwory stałych tlenków CeO₂-ZrO₂ cechuje się wysoką wydajnością magazynowania tlenu i stabilnością termiczną oraz zwiększoną aktywnością przy usuwaniu CO i NO_x [38].

1.2.2.4. Warstwa katalityczna - platynowce

Metale szlachetne z grupy platynowców, tj. platyna, pallad, rod stanowią fazę aktywną katalizatora trójfunkcyjnego [36], [37]. Wykazują zróżnicowaną aktywność w reakcjach unieszkodliwiania spalin.

Rod przyspiesza reakcje redukcji NO_x znajdujących się w spalinach [36], [41], [39]. Aktywność rodu w stosunku do NO powoduje łatwą dysocjację NO, a powstające cząsteczki azotu (N₂) desorbują z powierzchni reaktora już przy temperaturze 200-300°C. Uwolniony w tej reakcji tlen łączy się z cząsteczkami tlenku węgla (CO), w wyniku czego tworzone są cząsteczki dwutlenku węgla (CO₂).

Platyna i pallad są aktywne katalitycznie w reakcjach utleniania CO i HC, przekształcając je do CO₂ i H₂O [10], [36], [41]. Pallad charakteryzuje się najniższą temperaturą na początku działania zwłaszcza w reakcji utleniania HC, co jest istotne szczególnie przy rozruchu zimnego silnika. Jest też bardziej odporny na termiczną dezaktywację przez spiekanie [10], [36], [41]. Platyna wykazuje dobre właściwości utleniające w stosunku do HC nasyconych i parafinowych [10], [36], [41]. Ponadto bardziej korzystne jest zestawienie platyny z rodem w konwerterze katalitycznym, niż palladu z rodem. Pallad może bowiem tworzyć z rodem stopy PdRh, które zmniejszają wysoką aktywność rodu w reakcji redukcji NO_x [10], [36], [41]. Platyna jest powszechnie stosowanym metalem w katalizatorach. Jednak z uwagi na ryzykownie duże wahania cen platyny odnotowane w historii giełdy surowców, jednym z trendów było dążenie do zastąpienia części platyny palladem [42], [43].

Producenci katalizatorów na przestrzeni lat stosowali różne kombinacje we wzajemnej proporcji pomiędzy metalami wchodzącymi w skład fazy aktywnej. Zmiany w charakterystyce fazy aktywnej katalizatorów są sprzężone z postępem naukowo-technicznym w katalizie, uwarunkowaniami cenowo-ekonomicznymi, polityką surowcową i regulacjami prawnymi w

zakresie redukcji szkodliwych emisji. Niemniej jednak w uproszczeniu można stwierdzić, że średnia zawartość platynowców w trójfunkcyjnym katalizatorze dla współczesnych pojazdów wynosi około 2 g/kg masy katalizatora, przy czym zawartości poszczególnych metali kształtują się na poziomie: platyna ~0,3-1,0 g, pallad ~0,2-0,8 g, rod ~0,05-0,1 g w przeliczeniu na 1 kg katalizatora [36].

1.2.3. Starzenie konwertera katalitycznego

Trwałość katalizatorów samochodowych jest oceniana na pomiędzy 120 000 a 150 000 km [42]. Wraz ze wzrostem liczby przejechanych kilometrów zmniejsza się aktywność konwertera katalitycznego, co powoduje między innymi [8], [44]:

- podwyższenie temperatury początku pracy konwertera,
- obniżanie wartości współczynników konwersji dla poszczególnych składników szkodliwych spalin (wzrost emisji z układu wylotowego silnika).

Zmniejszenie zdolności konwertera katalitycznego w zakresie oczyszczania spalin może być efektem zajścia następujących zjawisk [8], [38], [44]–[48]:

- utrata warstwy aktywnej na wskutek erozyjnego działania spalin,
- redukcja powierzchni aktywnej katalizatora wskutek spiekania warstwy aktywnej z washcoatem, nadtapiania i łączenia się metali warstwy aktywnej w większe cząstki,
- przegrzania konwertera katalitycznego, prowadzącego do pęknięcia i topnienia wkładu katalitycznego (Rys. 18). Temperatura pracy ceramicznego konwertera katalitycznego nie powinna przekraczać 800°C, a metalowego konwertera katalitycznego 950°C. Do przegrzania dochodzi wskutek nieprawidłowości w procesie spalania w komorach spalania silnika, tzn. kiedy nie cała mieszanka paliwowo-powietrzna ulega spalaniu. Niespalona mieszanka dopala się w konwerterze katalitycznym silnie zwiększając jego temperaturę z możliwością przekroczenia zakresu temperaturowego bezpiecznego dla ceramicznego lub nawet metalowego wkładu katalitycznego.
- mechaniczne uderzenie prowadzące do uszkodzenia ceramicznego monolitu katalitycznego (Rys. 19) oraz zwiększenie nieszczelności maty otaczającej ceramiczny monolit katalityczny,
- stopniowe zatrucie fazy aktywnej katalizatora,
- odkładanie zanieczyszczeń na powierzchni aktywnej katalitycznej, co powoduje utrudniony kontakt pomiędzy spalinami i warstwą aktywną.



Rys. 18. Pęknięcia i nadtopienia ceramicznego konwertera wskutek przegrzania [8]

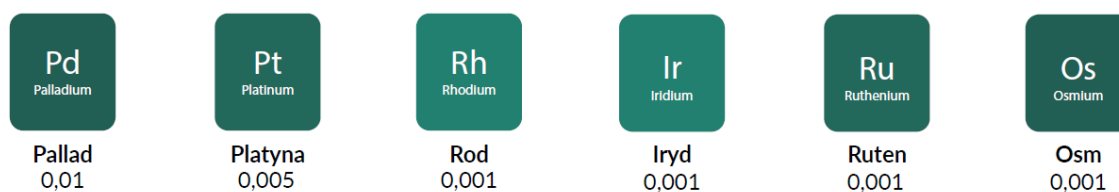


Rys. 19. Uszkodzenie ceramicznego konwertera wskutek uderzenia [8]

1.3. Rynek platynowców

Metale szlachetne z grupy platynowców, tj. platyna, pallad i rod, mają kluczowe znaczenie dla przemysłu motoryzacyjnego. Dzięki zastosowaniu tych metali jako fazy aktywnej katalitycznie osiągnięto w katalizatorach samochodowych znaczącą poprawę w efektywności oczyszczania spalin [13], [42], [49]. Jednocześnie podejmowane próby zamiany platynowców na tańszy i łatwiej dostępny substytut katalityczny, który posiadałby porównywalną z platynowcami efektywność katalityczną, jak dotąd nie przyniosły oczekiwanego rezultatu [50]–[53].

Platynowce są metalami najrzadziej występującymi na ziemi (Rys. 20) [54]. Tworzą nieliczne minerały metali rodzimych i związki z innymi metalami przejściowymi (np.: miedź, rtęć, nikiel i srebro), metaloidami (np.: antymon, arsen i tellur) oraz niemetalami (np.: selen i siarka) [54].



Rys. 20. Stężenia platynowców w skorupie ziemskiej (w ppm) [54]

Przemysł wydobywczy platynowców jest mało zdywersyfikowany geograficznie [55]. Największymi producentami platynowców są Republika Południowej Afryki i Rosja, a znacznie mniejszymi są Stany Zjednoczone, Kanada i Zimbabwe [55].

Z raportu rynkowego „PGM market report May 2022” Johnson Matthey [55] wynika, że średnie roczne wydobycie palladu w skali globalnej w ciągu okresu lat 2017-2021 kształtowało się na poziomie 208 ton (Tabela 4). Rynek wydobywczy palladu jest zdominowany przez dwóch kluczowych producentów Rosję i RPA, zajmujących łącznie ponad 75% udziałów w globalnym wydobyciu palladu. W przypadku platyny średnie roczne wydobycie w okresie czasu 2017-2021 osiągnęło poziom około 183 ton (Tabela 5). Kluczowym producentem platyny jest RPA zajmujące ponad 70% udziałów w globalnym wydobyciu. Z kolei rod, będący jeszcze rzadszym surowcem niż platyna i pallad, jest wydobywany na dużo mniejszą skalę. Średnie roczne wydobycie rodu odniesione do okresu 2017-2021 wynosiło nieco ponad 22 tony (Tabela 6). Głównym producentem rodu jest RPA zajmujące około 80% udziałów w globalnym wydobyciu.

Ubogie zasoby naturalne, wysokie koszty wydobycia, niezdywersyfikowane geograficznie złoża, monopolistyczna polityka producentów surowców, korupcja i niestabilność polityczna w regionach wydobycia są poważnymi barierami ograniczającymi rozwój i nakłady inwestycyjne w przemysł wydobywczy PGM [56]. Skomplikowaną sytuację na rynku wydobywczym PGM jeszcze bardziej pogorszyła inwazja wojenna Rosji na Ukrainę w 2022 roku. Stwarza to poważne ryzyko dla globalnej podaży PGM w najbliższych latach, jeśli weźmie się pod uwagę fakt, że Rosja jest kluczowym na świecie dostawcą i wydobywcą palladu oraz znaczącym producentem platyny i rodu.

Platynowce (PGM) są metalami szczególnie cennymi rynkowo ze względu na szereg unikatowych właściwości fizycznych, dzięki którym znajdują zastosowanie w wielu zaawansowanych dziedzinach technologii, takich jak: kataliza, elektronika i medycyna [43], [55], [56]. Komisja Europejska od 2011 roku zalicza PGM do grupy tzw. surowców krytycznych (z ang. Critical Raw Materials), czyli surowców o dużym ryzyku wystąpienia niedoboru dostaw i o dużym znaczeniu dla gospodarki europejskiej [57], [58]. Ostatnio, Stany Zjednoczone również rozważają zakwalifikowanie PGM, jako krytyczne surowce dla sektora energetycznego, rozpatrując ich strategiczną rolę w przyszłej gospodarce dekarbonizacyjnej

[59]. Rozwój nowoczesnych technologii i postęp technologiczny jest limitowany dostępem do surowców z grupy platynowców [56]–[58].

Rynek katalizatorów samochodowych jest sektorem, który w największym stopniu wykorzystuje metale z grupy platynowców, a w szczególności pallad, platynę i rod [43], [55], [60]. Ponad 80% globalnego popytu na pallad generuje przemysł motoryzacyjny [43], [55] (Tabela 4). Zapotrzebowanie na ten metal jest w znacznie mniejszym stopniu w elektronice do produkcji kondensatorów i hybrydowych układów scalonych (około 6% globalnego popytu) [55]. Inne dziedziny generujące popyt na pallad to, między innymi, medycyna (produkcja koron, mostków, narzędzi chirurgicznych), chemia (ze względu na zdolność do pochłaniania wodoru jako katalizator reakcji uwodornienia) [55]. Rod w dominującej mierze wykorzystywany jest do produkcji katalizatorów samochodowych. Blisko 90% globalnego zapotrzebowania na rod jest generowane przez motoryzację [43], [55] (Tabela 6). Z kolei w przypadku platyny najważniejszymi sektorami tworzącymi zapotrzebowanie jest motoryzacja i jubilerstwo, które łącznie stanowią około 60% globalnego popytu [55] (Tabela 5). W przemyśle motoryzacyjnym popyt na platynę utrzymuje stabilną pozycję na poziomie sięgającym 40% [55]. Z kolei w przemyśle jubilerskim zapotrzebowanie na platynę wykazuje tendencje spadkowe i w 2022 roku stanowiło około 21% globalnego popytu [55]. Pozostałe dziedziny kształtujące popyt na platynę to chemia, medycyna, produkcja szkła, elektronika [55]. Na rynku inwestycji PGM, a szczególnie platyna i pallad, są wykorzystywane jako lokata kapitałowa, co stanowi szczególnie interesującą opcję w okresach niestabilnej sytuacji gospodarczej [55]. Z danych jasno wynika, że dominującym użytkownikiem palladu, rodu i platyny w skali globalnej jest przemysł motoryzacyjny a największe zapotrzebowanie jest na potrzeby produkcji katalizatorów samochodowych.

Charakterystyczną cechą rynku PGM jest to, że zapotrzebowanie gospodarcze na PGM jest wyższe od poziomu wydobycia i produkcji PGM z surowców naturalnych, inaczej mówiąc globalny popyt na PGM przekracza podaż pierwotną generowaną przez przemysł wydobywczy PGM [43], [55]–[57]. Na przestrzeni 2017-2021 lat produkcja palladu, platyny i rodu z przemysłu wydobywczego zaspakajała odpowiednio około 64% globalnego zapotrzebowania na pallad, ponad 75% globalnego zapotrzebowania na platynę i około 68% zapotrzebowania na rod [55] (Tabele 4 – 6). Samo wydobycie PGM nie zapewnia wystarczającej podaży. Lukę między wysokim popytem globalnym a uboższą podażą z przemysłu wydobywczego PGM wypełnia podaż wtórna, czyli produkcja PGM z surowców wtórnych (tj., z recyklingu zużytych materiałów i produktów zawierających PGM) [43], [55], [56]. W okresie lat 2017-2021 roczna produkcja PGM z surowców wtórnych utrzymywała się na stabilnym poziomie, a w przypadku palladu i rodu zachowywała trend wzrostowy [55] (Tabele 4 – 6). W 2021 roku około odzysk PGM z surowców wtórnych zaspakajał odpowiednio około 33% światowego zapotrzebowania

na pallad, 24% globalnego zapotrzebowania na platynę, 36% światowego zapotrzebowania na rod [55] (Tabele 4 - 6).

Produkcja wtórna PGM jest czynnikiem zmniejszającym deficyt globalny na PGM [43]. Odzysk PGM z surowców wtórnych ma duże znaczenie dla utrzymania stabilnej gospodarki zasobami PGM, co jest szczególnie istotne ze względu na duże ryzyko podażowe jakie charakteryzuje przemysł wydobywczy PGM.

Głównym źródłem wtórnym PGM jest motoryzacja, a ściślej przetwórstwo zużytych katalizatorów samochodowych [43], [55], [56] (Tabele 4 – 6). Na przestrzeni lat 2017-2022 w przypadku platyny około 67% łącznej podaży wtórnej pochodziło z recyklingu z przemysłu motoryzacyjnego, 29% z jubilerstwa, a pozostałość z branży elektryczno-elektronicznej [55]. Z kolei w przypadku palladu w przybliżeniu 85% całkowitej podaży wtórnej wnosił recykling z motoryzacji, 15% pochodziło z przetwórstwa z branży elektryczno-elektronicznej, a pozostałość z jubilerstwa [55]. W przypadku rodu rynkowym źródłem podaży wtórnej jest wyłącznie przemysł motoryzacyjny [55].

Tabela 4. Zestawienie poziomu produkcji i zapotrzebowania na platynę w latach 2017-2022 [55]

PALLAD						
rok	2017	2018	2019	2020	2021	2022
PRODUKCJA Z SUROWCÓW PIERWOTNYCH						
подаж pierwotna, tony	201,3	218,5	221,0	191,7	211,3	-
PRODUKCJA Z SUROWCÓW WTÓRNYCH - RECYKLING						
подаж wtórna, tony	88,9	96,8	105,9	97,8	104,6	99,9
PODAŻ ŁĄCZNIE, tony	290,2	315,3	326,9	289,5	315,9	-
ZAPOTRZEBOWANIE						
motoryzacja, tony	262,0	274,8	300,2	264,5	259,4	261,6
inne branże łącznie, tony	50,6	47,2	55,8	45,1	54,7	54,0
POPYT ŁĄCZNIE, tony	312,6	322,0	356,0	309,6	314,1	315,6
BILANS	- 22,4	- 6,7	- 29,1	- 20,1	+ 1,8	-

Tabela 5. Zestawienie poziomu produkcji i zapotrzebowania na platynę w latach 2017-2022 [55]

PLATYNA						
rok	2017	2018	2019	2020	2021	2022
PRODUKCJA Z SUROWCÓW PIERWOTNYCH						
podaż pierwotna, tony	191,6	190,5	187,5	153,5	192,7	-
PRODUKCJA Z SUROWCÓW WTÓRNYCH - RECYKLING						
podaż wtórna, tony	63,1	64,4	65,1	53,0	51,6	50,6
PODAŻ ŁĄCZNIE, tony	254,7	254,9	252,6	206,5	244,3	-
ZAPOTRZEBOWANIE						
motoryzacja, tony	95,3	87,5	80,7	63,9	73,1	87,7
inne branże łącznie, tony	152,8	157,2	179,6	160	136,9	123,9
POPYT ŁĄCZNIE, tony	248,1	244,7	260,3	223,9	210,0	211,6
BILANS						
	+ 6,6	+10,2	-7,7	-17,4	+34,3	-

Tabela 6. Zestawienie poziomu produkcji i zapotrzebowania na rod w latach 2017-2022 [55]

ROD						
rok	2017	2018	2019	2020	2021	2022
PRODUKCJA Z SUROWCÓW PIERWOTNYCH						
podaż pierwotna, tony	23,6	23,5	23,2	19,0	23,8	-
PRODUKCJA Z SUROWCÓW WTÓRNYCH - RECYKLING						
podaż wtórna, tony	9,6	10,3	11,1	10,5	11,5	10,9
PODAŻ ŁĄCZNIE, tony	33,2	33,8	34,3	29,5	35,3	-
ZAPOTRZEBOWANIE						
motoryzacja, tony	25,8	28,0	32,2	29,8	29,4	29,9
inne branże łącznie, tony	6,3	4,9	4,1	2,4	2,8	3,8

POPYT ŁĄCZNIE, tony	32,1	32,9	36,3	32,2	32,2	33,7
BILANS	+ 1,1	+ 0,9	- 2,0	- 2,7	+ 3,1	-

1.4. Rynek katalizatorów samochodowych

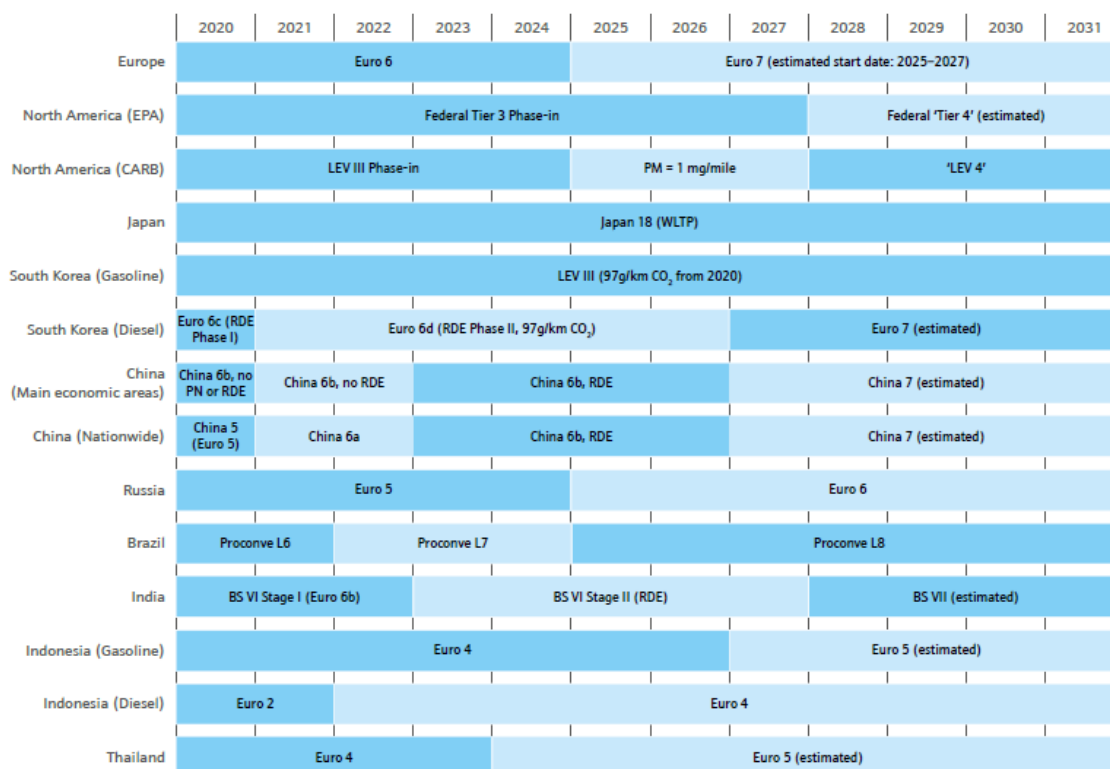
Ważnymi czynnikami kształtującymi rynek katalizatorów samochodowych są:

- normy emisji spalin,
- liczebność, wiek i stan techniczny pojazdów,
- postęp technologiczny w motoryzacji w zakresie systemów napędowych,
- dostępność surowców, w tym szczególnie platynowców,
- ekonomiczno-gospodarcze uwarunkowania.

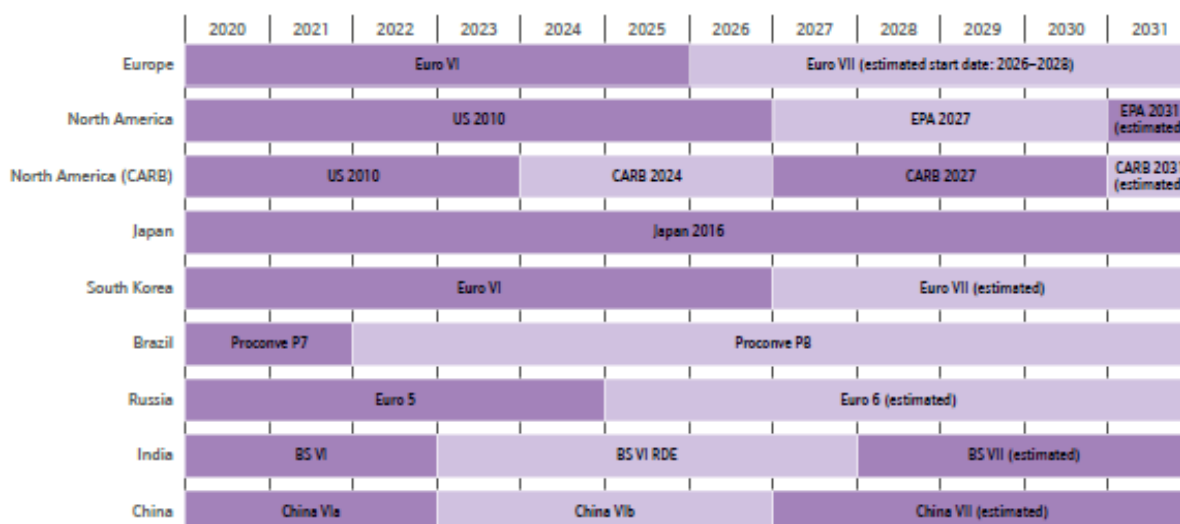
1.4.1. Normy emisji spalin

W celu ograniczenia emisji spalin samochodowych tworzone są uregulowania prawne określające górne granice zawartości poszczególnych toksycznych składników w gazach wydechowych. Kolebką regulacji emisyjnych w zakresie spalin samochodowych były Stany Zjednoczone, które w 1970 roku wprowadziły po raz pierwszy ustawę o czystości powietrza oraz powołały EPA (Environmental Protection Agency), tj. agencję federalną określającą normy emisji zanieczyszczeń [61]. Pierwsze katalizatory samochodowe zostały wprowadzone na rynek amerykański w 1974 roku przez firmę General Motors [61].

Wzorem modelu amerykańskiego, począwszy od końca lat 70-tych XX wieku, regulacje w zakresie emisji spalin były wprowadzane w innych częściach świata, m.in.: w Japonii, Kanadzie, Australii, Europie [61]. Regulacje w zakresie poziomów dopuszczalnej emisji różnią się w poszczególnych krajach i zależą od polityki ekologicznej danego państwa [55], [62], [63]. Zaobserwowanym w skali globalnej trendem na przestrzeni kilku dekad jest stałe podnoszenie wymogów emisyjnych [62], [63]. Systematyczne zaostrzanie norm emisyjnych stanowi wyzwanie dla przemysłu motoryzacyjnego. Z reguły limity w zakresie emisji spalin są uzależnione od typu pojazdu [55], [62], [63]. Zestawienie aktualnie obowiązujących norm emisyjnych dla różnych krajów z uwzględnieniem podziału na typ pojazdu przedstawiono na Rys. 21 i Rys. 22 [55].



Rys. 21. Normy emisji spalin ze źródeł motoryzacyjnych na świecie dla pojazdów o masie całkowitej nie przekraczającej 3,5 tony [55]



Rys. 22. Normy emisji spalin ze źródeł motoryzacyjnych na świecie dla pojazdów o masie całkowitej powyżej 3,5 tony [55]

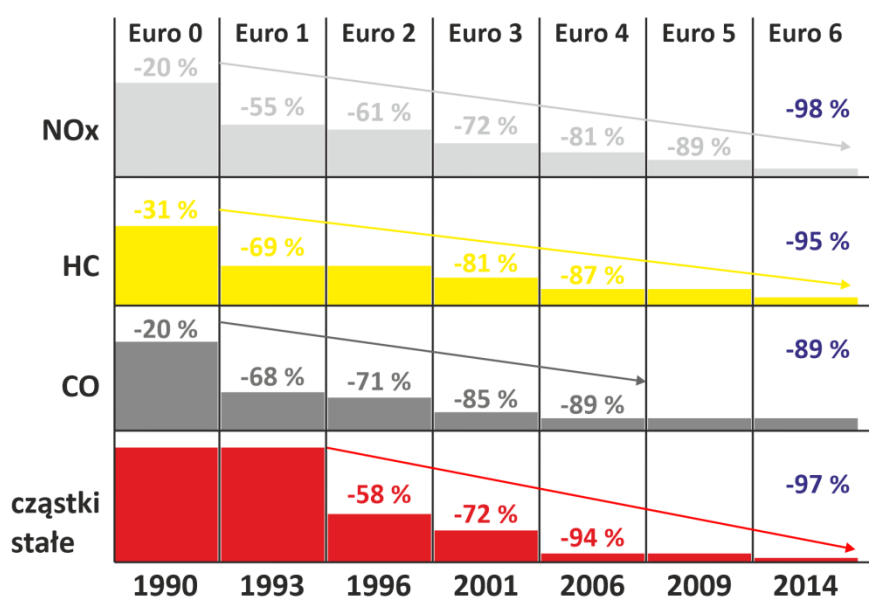
W krajach europejskich obowiązek wyposażenia pojazdów w katalizator samochodowy wprowadzono z początkiem lat 90-tych XX wieku [62]. Polska – podobnie jak i inne kraje UE – od wielu lat wdraża mechanizmy kontroli i redukcji emisji zanieczyszczeń ze źródeł motoryzacyjnych [64]. W Polsce podstawowymi regulacjami w zakresie ograniczenia emisji

spalin są unijne dyrektywy powszechnie zwane normami Euro [65]. U progu lat 90-tych XX wieku wprowadzono normę Euro 0, która zapoczątkowała system regulacji emisji Euro funkcjonujący do dziś. Pierwszym kamieniem milowym w historii norm Euro była wprowadzona na przełomie lat 1992/1993 norma Euro 1 [65], [66].

Aktualnie obowiązującą wersją normy jest Euro 6, która weszła w życie w 2014 roku i w międzyczasie doczekała się kilku nowelizacji: Euro 6c (2018 rok), Euro 6d-temp (2019 rok), Euro 6d (2021 rok) [65], [67].

Kwestią czasu pozostaje wprowadzenie nowej normy emisji spalin – Euro 7 planowanej na początek 2025 roku, choć wciąż nie są znane jej finalne wytyczne [65], [67].

Wprowadzenie kolejnych norm Euro przyczyniło się do sukcesywnej redukcji emisji zanieczyszczeń ze źródeł motoryzacyjnych [65]. Poglądową ilustracją faktu jak duża była skala zmian w zakresie redukcji stopnia emisji są dane historyczne porównujące standardy emisji na przestrzeni lat od okresu zapoczątkowania systemu Euro do roku, kiedy wprowadzono normę Euro 6 obowiązującą do dziś (Rys. 23) [66].



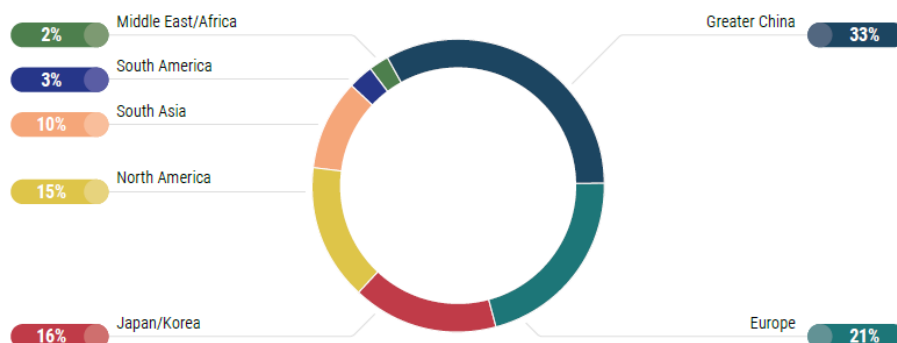
Rys. 23. Procentowe redukcje emisji zanieczyszczeń w poszczególnych normach Euro [66], [65]

1.4.2. Liczebność, wiek i stan techniczny pojazdów

Liczba samochodów poruszających się po drogach stale rośnie. Już w 2015 roku w skali światowej wynosiła 1,1 miliarda, co oznacza, że jedno auto przypadało na 6,5 mieszkańca [64], [68]. Szacuje się, że liczba samochodów osiągnie poziom 2 miliardów do 2030 roku [68], [69].

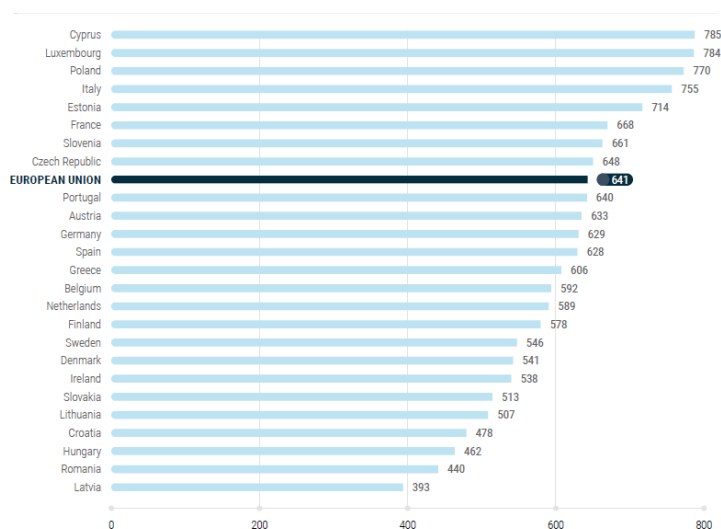
W 2021 roku wyprodukowano na świecie 79,1 miliona pojazdów silnikowych [64]. Liderem światowej produkcji są Chiny [64]. W 2021 roku udział Chin w globalnym rynku produkcji

samochodów wynosił 33%, podczas gdy Europa zajmowała drugie miejsce z 21% udziałem i wyprzedzała pod tym względem kolebkę motoryzacji, tj. Stany Zjednoczone oraz Japonię i Koreę (Rys. 24) [64]. Co piąte auto na świecie produkowane jest w Europie.



Rys. 24. Udziały rynkowe państw w globalnej produkcji pojazdów silnikowych w 2021 roku [64]

Zgodnie z raportem Europejskiego Stowarzyszenia Producentów Samochodów liczba pojazdów silnikowych w krajach UE wynosiła 282 miliony (dane z 2020 roku) [64]. Średnia liczba samochodów przypadająca na 1000 mieszkańców UE wynosiła w 2020 roku 628 aut (Rys. 25) [64]. Warto zauważyć, że Polska w tym rankingu jest w ścisłej czołówce, zajmując trzecie miejsce, tj. na 1000 mieszkańców Polski przypadało 770 pojazdów (dane z 2020 roku) [64].

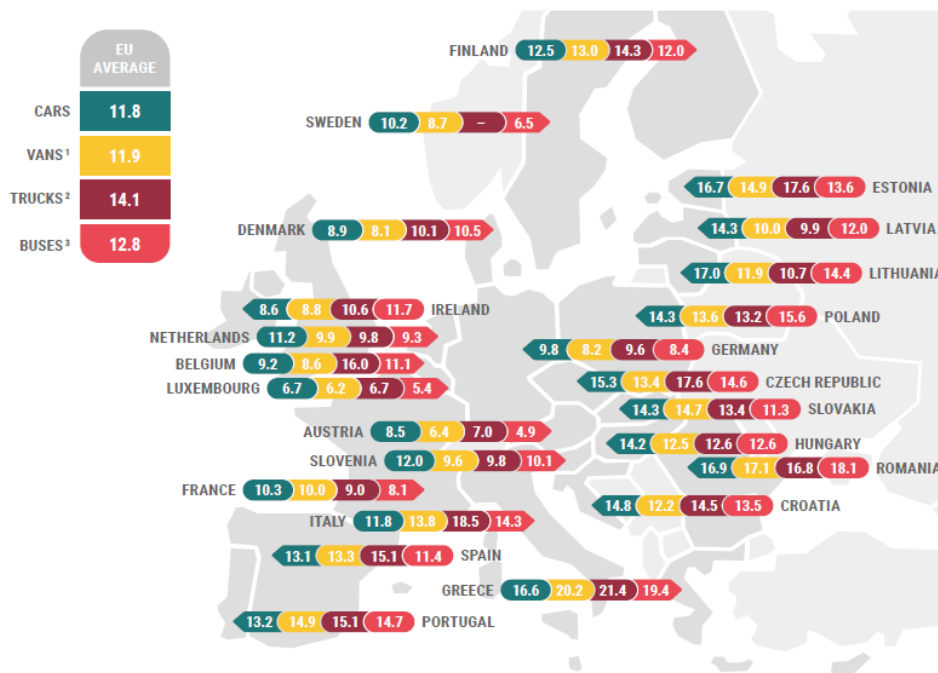


Rys. 25. Średnia liczba pojazdów przypadająca na 1000 mieszkańców w UE w 2020 roku [64]

Według raportu Polskiego Związku Przemysłu Motoryzacyjnego po krajowych drogach jeździ około 19 milionów samochodów osobowych [65]. W Centralnej Ewidencji Pojazdów jest ich zarejestrowanych dużo więcej, bo 26 milionów, ale część z nich, około 7 milionów, są to tak zwane „martwe dusze”, czyli samochody, których fizycznie nie ma [65]. Odrzucając w

bilansie samochody, które nie są używane, ale wciąż figurują w centrach ewidencji pojazdów i sztucznie zawyżają unijną statystykę, realnie szacuje się, że w UE jeździ około 240 milionów samochodów [65]. Polski park samochodowy stanowi więc około 8% unijnego.

Średni wiek używanych w Europie pojazdów rośnie (Rys. 26) [64]. W krajach UE w 2016 roku przeciętny samochód miał 9,75 lat, a obecnie średnia ta podniosła się do 11,8 lat [64]. W tym zestawieniu Polska wypada gorzej od europejskiej średniej. Średni wiek samochodów, które jeżdżą po polskich drogach, przekracza 14 lat [64].

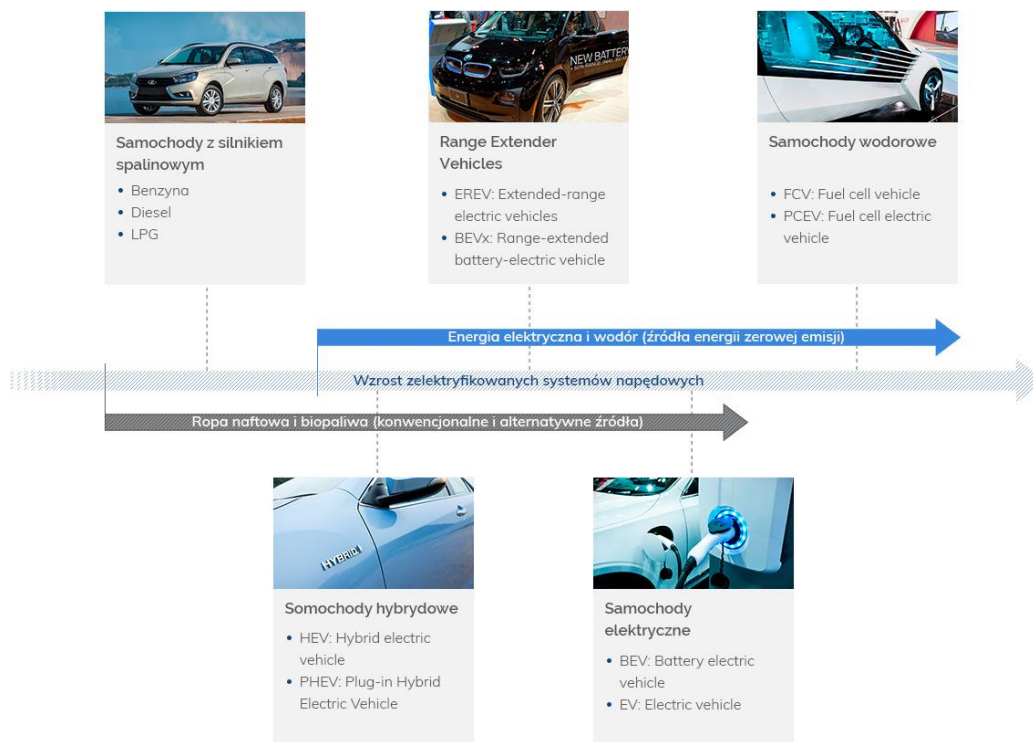


Rys. 26. Średni wiek pojazdów w UE [64]. Oznaczenia: vans – samochody dostawcze do 3,5 ton, trucks – średnie i ciężkie pojazdy ciężarowe powyżej 3,5 ton, buses – autobusy i autokary, cars – auta osobowe

1.4.3. Postęp technologiczny w zakresie systemów napędowych pojazdów

W ostatniej dekadzie postęp technologiczny w zakresie systemów napędowych pojazdów był bardzo duży (Rys. 27) [64], [68]. Można wyszczególnić następujące kierunki rozwoju [64], [68]:

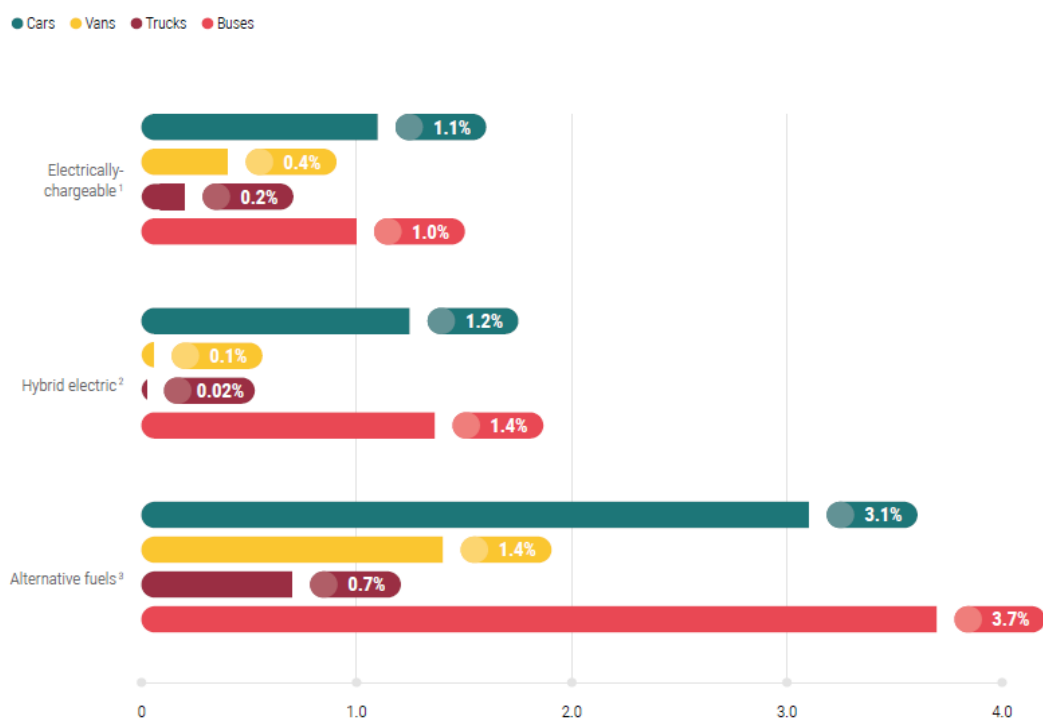
- elektryfikacja: rozwój technologii baterii i silników elektrycznych umożliwiającą wprowadzenie na rynek coraz większej liczby samochodów elektrycznych. Zastosowanie napędu elektrycznego pozwala na dalsze obniżenie emisji zanieczyszczeń. Pojazdy zeroemisyjne zasilane wyłącznie energią elektryczną nie posiadają katalizatorów.
- hybrydyzacja: polegająca na zastosowaniu hybrydowego układu napędowego, łączącego silnik spalinowy z elektrycznym. Systemy hybrydowe pozwalają na osiągnięcie lepszych wyników w zakresie emisji zanieczyszczeń. Pojazdy hybrydowe zawierające silnik spalinowy są również wyposażone w katalizatory.
- paliwa alternatywne: postęp w technologiach pozwalających na wykorzystanie alternatywnych paliw, takich jak wodór czy biopaliwa. Rozwój ten ma na celu zmniejszenie emisji szkodliwych i ograniczenie zależności od ropy naftowej.



Rys. 27. Postęp technologiczny w zakresie źródeł napędowych pojazdów [68]

W 2020 roku udział na terenie UE pojazdów z silnikiem spalinowym napędzanym konwencjonalnymi paliwami (benzyna i olej napędowy) wynosił około 85,7%, podczas gdy pojazdy napędzane alternatywnymi paliwami stanowiły 8,9%, a pojazdy hybrydowe i o elektrycznym napędzie jedynie 5,4% (Rys. 28) [64]. Udział nowo zarejestrowanych samochodów osobowych i autobusów z elektrycznym źródłem napędu w 2021 roku stanowił odpowiednio 21% i 10,6% [64]. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że pojazdy z silnikiem spalinowym wciąż utrzymują stabilną pozycję rynkową, co również stabilizuje sytuację na rynku katalizatorów.

Nie ulega wątpliwości, że postęp technologiczny w zakresie źródeł napędu i polityka proekologiczna w zakresie redukcji emisji będą miały w ciągu najbliższych lat wpływ na rynek pojazdów z silnikiem spalinowym i rynek katalizatorów DeNO_x. W marcu 2023 roku Rada UE poparła nowe regulacje dotyczące poziomów emisji z nowych samochodów. Zgodnie z nimi, od 1 stycznia 2035 roku redukcja emisji ze sprzedawanych nowych pojazdów ma wynieść 100% [70], [71]. Producenci będą mogli zatem wprowadzać na rynek UE jedynie pojazdy bezemisyjne. Oznacza to, że przynajmniej przez kolejnych 11 lat (do 31 grudnia 2034 roku) na rynek równoległe będą trafiać nowe samochody z silnikami na benzynę i olej napędowy oraz auta bezemisyjne. Nie oznacza to jednak konieczności złomowania od 2035 roku wszystkich jeżdżących już pojazdów z silnikiem na benzynę i olej, a także przyśpieszonej recesji rynku katalizatorów. Od 2035 roku wszystkie samochody z wcześniejszą datą rejestracji (do 31 grudnia 2034 roku) będą mogły być użytkowane i odsprzedawane dalej, aż do kresu ich żywotności [71]. Równocześnie, Komisja Europejska założyła, że w 2030 roku – czyli za 7 lat – w UE ma być dostępnych 3,9 mln stacji ładowania [64]. Dziś jest ich nieco ponad 300 tysięcy, z czego połowa znajduje się w Holandii i Niemczech [64]. W większości krajów europejskich, w tym, m.in., w: Polsce, Rumunii, Czechach i na Słowacji, transformacja elektromobilna jest dopiero w fazie początkowego rozwoju [64]. Z danych branży motoryzacyjnej wynika, że w 2030 roku przy konieczności 50% redukcji emisji CO₂ w związku z wejściem w życie nowych norm Euro, stacji ładowania powinno być co najmniej 7 milionów, czyli już na starcie szacunki rozmijają się dwukrotnie z założeniami Komisji Europejskiej [64]. Ryzyko nieprzewidywalności transformacji elektromobilnej jest tak duże, że dzisiaj trudno ocenić sytuację na rynku motoryzacji i katalizatorów w 2035 roku.



Rys. 28. Udział pojazdów o alternatywnych źródłach napędu w UE w 2020 roku [64], [68]. Oznaczenia: cars – auta osobowe, vans – samochody dostawcze do 3,5 ton, trucks – średnie i ciężkie pojazdy ciężarowe powyżej 3,5 ton, buses – autobusy i autokary

1.4.4. Zasoby platynowców i uwarunkowania polityczno-gospodarcze

Branża motoryzacyjna i związany z nią rynek katalizatorów samochodowych są ściśle uzależnione od polityki gospodarowania zasobami metali szlachetnych i ogólnej sytuacji polityczno-gospodarczej [43], [55]. Ostatnie cztery lata są okresem wyjątkowo niestabilnym pod względem gospodarczo-ekonomicznym. Kolejne fale pandemii COVID, kryzys półprzewodników, wojna ukraińsko-rosyjska, wstrząs cenowy na rynku nośników energii i paliw wywołały zmiany w branży motoryzacyjnej i na giełdzie surowców metali szlachetnych, których skutki będą odczuwalne w kolejnych latach [64], [65]. Następstwem tego jest rozregulowany łańcuch dostaw w przemyśle motoryzacyjnym i spadek liczby rejestracji samochodów osobowych, tak w Europie, jak i w Polsce, średnio o około 20% w stosunku do okresu przed 2019 rokiem [64], [65].

Rynek katalizatorów samochodowych jest sektorem, który w największym stopniu wykorzystuje metale z grupy platynowców, a w szczególności pallad, platynę i rod [43], [55]. Z danych już wcześniej przytoczonych wynika, że przemysł motoryzacyjny generuje ponad 80%

globalnego popytu na pallad, blisko 90% globalnego zapotrzebowania na rod i około 40% globalnego popytu na platynę [55] (Tabele 4 - 6).

W 2021 roku produkcja wtórna palladu, platyny i rodu z przemysłu motoryzacyjnego kształtowała się odpowiednio na poziomach 35%, 53% i 39% globalnego zapotrzebowania na pallad, platynę i rodu w motoryzacji [55] (Tabele 7 - 9). Rosnące zapotrzebowanie motoryzacji na tzw. „czyste” technologie powoduje, że nawet w tak burzliwym okresie gospodarczym jak ostatnie 5 lat zapotrzebowanie na platynowce w motoryzacji utrzymuje silną i stabilną pozycję.

Tabela 7. Poziom odzysku palladu z różnych branż i poziom zapotrzebowania na pallad w motoryzacji w okresie czasowym 2017-2022 [55]

PALLAD						
rok	2017	2018	2019	2020	2021	2022
ŹRÓDŁA RECYKLINGU, tony						
motoryzacja	73,3	81,6	90,6	83,6	90,0	85,0
elektryka & elektronika	15,0	14,8	14,9	13,9	14,3	14,6
jubilerstwo	0,6	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3
ODZYSK ŁĄCZNIE, tony	88,9	96,8	105,9	97,8	104,6	99,9
ZAPOTRZEBOWANIE, tony						
motoryzacja	262,0	274,8	300,2	264,5	259,4	261,6

Tabela 8. Poziom odzysku platyny z różnych branż i poziom zapotrzebowania na platynę w motoryzacji w okresie czasowym 2017-2022 [55]

PLATYNA						
rok	2017	2018	2019	2020	2021	2022
ŹRÓDŁA RECYKLINGU, tony						
motoryzacja	38,8	41,5	43,2	35,9	38,4	37,9
elektryka & elektronika	1,1	1,2	1,3	1,2	1,4	1,6
jubilerstwo	23,2	21,7	20,6	15,9	11,8	11,1
ODZYSK ŁĄCZNIE, tony	63,1	64,4	65,1	53,0	51,6	50,6
ZAPOTRZEBOWANIE, tony						

motoryzacja	95,3	87,5	80,7	63,9	73,1	87,7
-------------	------	------	------	------	------	------

Tabela 9. Poziom odzysku rodu z różnych branż i poziom zapotrzebowania na rod w motoryzacji w okresie czasowym 2017-2022 [55]

ROD						
rok	2017	2018	2019	2020	2021	2022
ŹRÓDŁA RECYKLINGU, tony						
motoryzacja	9,6	10,3	11,1	10,5	11,5	10,9
ODZYSK ŁĄCZNIE, tony	9,6	10,3	11,1	10,5	11,5	10,9
ZAPOTRZEBOWANIE, tony						
motoryzacja	25,8	28,0	32,2	29,8	29,4	29,9

1.5. Gospodarka użytymi katalizatorami samochodowymi

Trwałość katalizatora samochodowego jest oceniana na pomiędzy 120 000 – 150 000 km [42]. Po tym czasie efektywność katalityczna maleje i katalizator wymaga regeneracji bądź wymiany na nowy [72]. Racjonalna gospodarka użytymi katalizatorami samochodowymi opiera się na ich przetwarzaniu w procesie recyklingu [73]–[76].

Istotą recyklingu jest odzysk użytecznych gospodarczo surowców i materiałów z odpadów na potrzeby ich wtórnego użytkowania i włączenia w gospodarczy obieg [77]. Recykling wnosi wiele korzyści zarówno dla środowiska, jak i dla gospodarki. Zmniejsza bowiem zapotrzebowanie na surowce naturalne, zmniejsza ilość odpadów składowanych na wysypiskach i ogranicza ich negatywny wpływ na środowisko [77], [78]. Wymaga mniejszych nakładów energii i zasobów niż produkcja pierwotna, co wiąże się również z ograniczeniem emisji gazów cieplarnianych i zapobieganiu zmianom klimatycznym [77], [78]. Recykling zapewnia bardziej zrównoważoną i efektywną gospodarkę z mniejszym wpływem na środowisko naturalne, co jest kluczowe w dzisiejszych czasach w dobie rozwoju modelu gospodarki obiegu zamkniętego.

Recykling użytych katalizatorów samochodowych jest prężnie rozwijającą się w ostatnich latach na całym świecie dziedziną gospodarki obiegu zamkniętego, chroniącą środowisko naturalne, jak i również przynoszącą realne zyski i tworzącą miejsca pracy [76], [77]. Głównym

mechanizmem kształtującym gospodarkę zużytymi katalizatorami, będącym motorem rozwoju sieci recyklingu zużytych katalizatorów w poszczególnych krajach, są regulacje prawne i uwarunkowania rynkowe uzależnione od polityki ekologicznej [76], [77], [79].

1.5.1. Regulacje prawne

W krajach UE zużyte katalizatory samochodowe traktowane są jako odpady podlegają Dyrektywie 2000/53/EC w sprawie pojazdów wycofywanych z eksploatacji [80]. Jest to naczelnny akt prawny regulujący ogólne zasady postępowania z odpadami pochodzącymi z wycofywanych z użytku samochodów. Na gruncie krajowym aktem prawnym wynikającym z Dyrektywy 2000/53/EC jest kilkakrotnie nowelizowana Ustawa o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji z dnia 20 stycznia 2005 r., (Dz.U. 2005 nr 25 poz. 202) [81]. Dokumenty te wprowadziły obowiązek efektywnego odzysku i recyklingu odpadów z demontowanych pojazdów. Jednym z ważnych uregulowań jest obowiązek demontażu pojazdów wycofanych z eksploatacji wyłącznie w urzędowo uprawnionych do tego celu stacjach. Uregulowania te mają, między innymi, na celu uporządkowanie i kontrolę strumienia przepływu tak wartościowego zasobu materiałowego, jakimi są katalizatory samochodowe [79]. Niestety w praktyce przepisy te nie są skutecznie egzekwowane. Większość wycofywanych z użytku pojazdów nie trafia do legalnie działających stacji demontażu i rozwinęła się trudna do kontroli tzw. szara strefa, która wytworzyła nielegalny rynek obrotu katalizatorami samochodowymi [82]. Dodatkowo, katalizatory samochodowe, ze względu na dużą wartość rynkową, stały się w ostatnich latach cennym łupem złodziei. Kradzieże katalizatorów są prawdziwą plagą na całym świecie [83]. Przestępca z łatwością można sprzedać katalizator w punkcie skupu złomu. W ten sposób może uzyskać od kilkuset do nawet kilku tysięcy złotych za jeden katalizator. Przestępstwo jest trudne do wykrycia, bowiem katalizatory nie są w żaden sposób oznaczone, stąd identyfikacja czy sprzedawany katalizator pochodzi z kradzieży jest praktycznie niemożliwa.

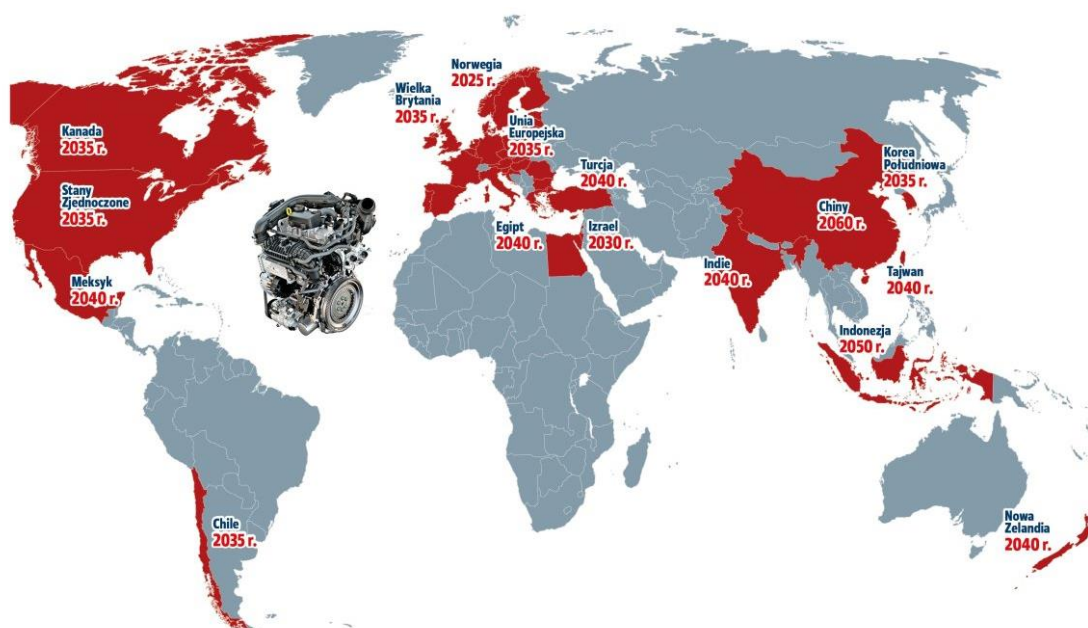
1.5.2. Uwarunkowania rynkowe

Zasoby zużytych katalizatorów samochodowych są generowane przez rynek pojazdów spalinowych i hybrydowych, który jest użytkownikiem katalizatorów redukujących szkodliwe spaliny. Dominujący na całym świecie udział pojazdów spalinowych w transporcie drogowym, a także wydłużająca się średnia wieku użytkowanych pojazdów spalinowych, są czynnikami stymulującymi wzrost zasobów zużytych katalizatorów samochodowych w gospodarce materiałowej [64]. Recykling zużytych katalizatorów jest więc ważnym narzędziem

minimalizowania wpływu eksploatacji pojazdów silnikowych na środowisko naturalne. Wielkość zasobów zużytych katalizatorów jest zależna od kondycji rynku pojazdów spalinowych, a ta z kolei jest ściśle sprzężona z polityką ekologiczną danego państwa [64]. Różne kraje mają różne podejścia do kwestii zmniejszania emisji gazów cieplarnianych i walki ze zmianami klimatu. Wyraża się to, m.in., różnicami w deklaracjach poszczególnych państw lub związków członkowskich, co do tempa odejścia od pojazdów silnikowych benzynowych i dieslowskich na rzecz ograniczenia nowych rejestracji wyłącznie do pojazdów zeroemisyjnych (Rys. 29) [84].

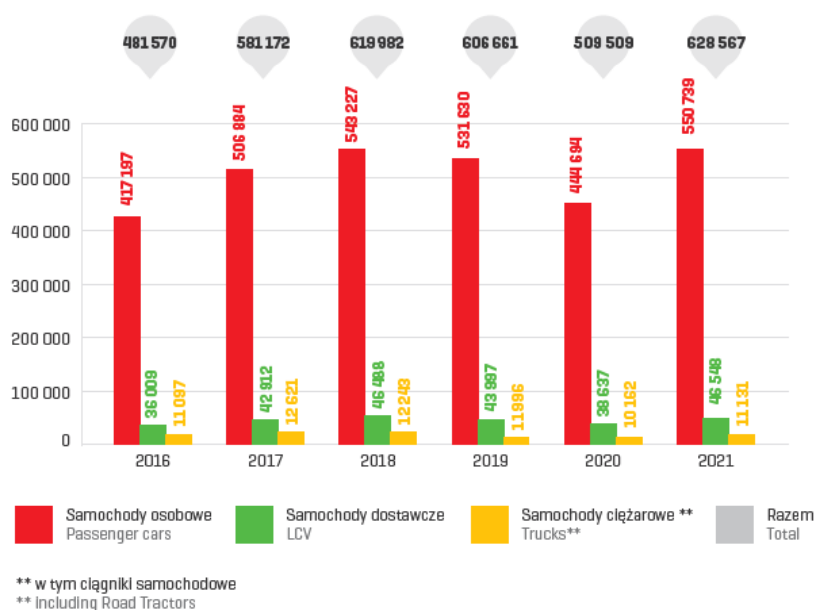
Jak już wcześniej wspomniano, Rada UE poparła nowe regulacje, że od 2035 roku producenci będą mogli wprowadzać na rynek UE jedynie pojazdy bezemisyjne. Przyjmując, że żywotność samochodu osobowego to 15 lat, można założyć, że Bruksela widzi miejsce dla aut spalinowych do 2050 roku, czyli do planowanego momentu osiągnięcia neutralności klimatycznej [70]. Oczywiście, w międzyczasie przepisy mogą się zmienić. Do końca 2025 roku Komisja UE będzie musiała przedstawić pierwsze sprawozdanie w zakresie tego, jak rośnie dostępność (także cenowa) samochodów bezemisyjnych i czy auta bezemisyjne na rynku wtórnym taniej wystarczająco, aby stać się rozsądną alternatywą dla aut tradycyjnych [71].

Nie ulega wątpliwości fakt, że samochody z silnikami spalinowymi nie znikną z dróg tak szybko, jak chcieliby to zwolennicy elektromobilności i ekolodzy. Oznacza to, że w ciągu najbliższych dekad przemysł motoryzacyjny będzie generował zasoby zużytych katalizatorów, dlatego konieczne jest rozwijanie i poszukiwanie efektywnych technologii przetwórstwa zużytych katalizatorów, które są opłacalne ekonomicznie i przyjazne dla środowiska.



Rys. 29. Deklarowane daty wprowadzenia zakazów rejestracji nowych pojazdów z silnikiem spalinowym benzynowym i dieslowskim na świecie [84]

Potencjał i wielkość rynku zużytych katalizatorów samochodowych w Polsce można orientacyjnie oszacować w oparciu o dane dotyczące liczby wyrejestrowanych pojazdów. Według danych Polskiego Związku Przemysłu Motoryzacyjnego opracowanych na podstawie Centralnej Ewidencji Pojazdów w Polsce w 2021 roku wyrejestrowano 628 567 pojazdów (Rys. 30) [65]. W wyniku legalnego demontażu wyrejestrowano 534 100 pojazdów, co stanowi 85% ogólnej liczby wyrejestrowanych pojazdów w 2021 roku [65]. Ograniczając się tylko do platyny, przy uwzględnieniu następujących założeń: średnia zawartość platyny w katalizatorze to 2 gramy [42], [85], rynkowa cena skupu 140 zł/g [86], ilość odpadowych katalizatorów 628 567 sztuk [65], skuteczności odzysku 85% (stosunkowo niska, w praktyce przemysłowej może osiągnąć poziom powyżej 95%) [30], [76], [87], rocznie w Polsce z wycofywanych legalnie z użytku pojazdów pozyskuje się z demontażu przepracowane katalizatory stanowiące źródło wtórne platyny o wartości rynkowej wynoszącej 149 milionów złotych. Są to jednak szacunki zaniżone, bowiem ograniczają się jedynie do legalnie wycofanych z użytku pojazdów i pomijają szarą strefę, która powszechnie funkcjonuje w tej branży. W rzeczywistości w oparciu o wskaźnik unijny dotyczący wycofywanych pojazdów w stosunku do istniejącego parku, liczba tego typu odpadów katalitycznych w skali rocznej może być dwukrotnie, a nawet trzykrotnie wyższa [65], [77].

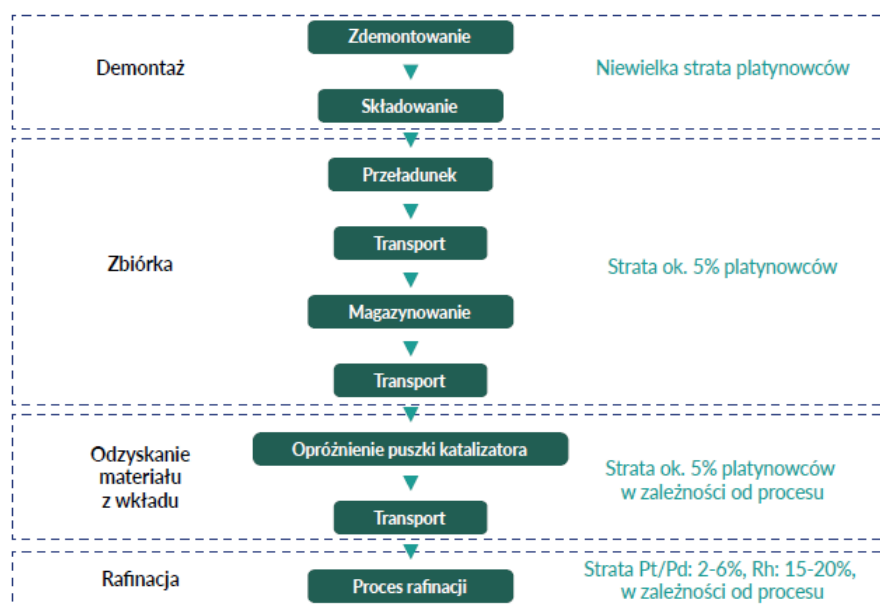


Rys. 30. Liczba wszystkich pojazdów wyrejestrowanych w Polsce w latach 2016-2021 [65], [88]

1.5.3. System recyklingu

Główne etapy obiegu materiałowego zużytych katalizatorów samochodowych w procesie recyklingu podsumowano na Rys. 31 [89]. Potencjalne straty platynowców (PGM) na

poszczególnych etapach mogą wynikać z następujących nieprawidłowości: złe sortowanie odpadów, nieodpowiednie traktowanie monolitu wraz z warstwą katalityczną, kradzieże monolitów, ubytki platynowców (PGM) w procesie rafinacji (przejście do żużla pirometalurgicznego lub ścieków hydrometalurgicznych) [89], [90]. Ocenia się, że poziom ubytku platynowców w procesie recyklingu zużytych katalizatorów samochodowych jest relatywnie niższy niż w przypadku przetwórstwa surowców pierwotnych, tj. rud platynowców [76].



Rys. 31. Schemat obiegu materiałowego zużytych katalizatorów samochodowych w procesie recyklingu [89]

Poziom rozwoju systemu recyklingu zużytych katalizatorów w poszczególnych krajach jest bardzo zróżnicowany i zależy od polityki ekologicznej państwa i związanych z nią regulacji prawnych, mikro- i makrootoczenia na rynku surowców pierwotnych i wtórnych, profesjonalizmu usług, poziomu znajomości dobrych praktyk i doświadczenia technologicznego w zakresie przetwórstwa [90], [91]. W skali globalnej zużyte katalizatory przetwarzają międzynarodowe koncerny, w tym m.in.: Umicore, Elemental Holding, Degussa AG, Engelhard, BASF&Heraeus, Johnson Matthey, Gemini Industries, Societe Generale des Minerais, Tanaka, Sibanye-Stillwater, Hensel Recycling [90], [91].

W Polsce system recyklingu zużytych katalizatorów samochodowych jest nadal w fazie rozwoju, ale w ciągu ostatnich lat można zaobserwować znaczącą tendencję wzrostową w zakresie rozwoju krajowych sieci recyklingu [89], [90]. Ze względu na częste zmiany prawne i luki w znajomości dobrych praktyk jak skutecznie zarządzać i rozwijać gospodarkę materiałową w tym obszarze, krajowy rynek nie jest w pełni przejrzysty [89], [90]. Ceny skupu katalizatorów

są również bardzo zróżnicowane i zależne od subiektywnej wyceny danego punktu skupu [89], [90]. Rzetelną wycenę katalizatorów komplikuje fakt, że cena ta jest pochodną wielu czynników i zależy m.in. od: modelu i marki pojazdu (różne zawartości PGM w katalizatorze), stanu technicznego danego rodzaju katalizatora, wahań w kursie PGM na giełdzie surowców, kursu wymiany walut [89], [90]. Zlokalizowanymi w Polsce największymi firmami z branży skupu i recyklingu katalizatorów samochodowych są: Unimetal Recycling, Elemental Holding, Kat-Recycling, Jamar Skup i Recykling Katalizatorów, Katex, Skup Katalizatorów TOMKAT, PUH Platinum Skup Katalizatorów, DS Auto. Dodatkowo firma Johnson Matthey, będąca liderem zaawansowanych technologicznie katalizatorów samochodowych, a także zajmująca się ich recyklingiem, w 2022 roku otworzyła nową fabrykę katalizatorów w Gliwicach [92]. Jest to czynnikiem wzmacniającym potencjał rynku krajowego dla rozwoju sieci recyklingu katalizatorów samochodowych.

1.5.4. Korzyści z recyklingu

Jednym z ważnych celów gospodarki o obiegu zamkniętym jest ograniczanie ryzyka niedoboru surowców krytycznych o dużym znaczeniu gospodarczym oraz rozwój efektywnych ścieżek ich pozyskania z zasobów wtórnych [93]. Sektor motoryzacyjny pojazdów spalinowych jest wiodącym użytkownikiem wykorzystującym metale z grupy platynowców do produkcji katalizatorów samochodowych. Jak już wcześniej wspomniano, produkcja katalizatorów samochodowych odpowiada za około 65% całkowitego zapotrzebowania na platynowce [55]. Odzysk platynowców zaliczanych do grupy tzw. surowców krytycznych jest ważną składową w modelu gospodarki obiegu zamkniętego [91].

Zużyte katalizatory samochodowe stanowią cenny zasób wtórny PGM ze względu na duże ryzyko podażowe PGM z sektora wydobywczego [91], [94]. Recykling PGM ze zużytych katalizatorów zapewnia duże korzyści, szczególnie w porównaniu z wydobyciem z rezerw pierwotnych (górnictwych) i w kontekście ograniczania negatywnego wpływu eksploatacji środowiska naturalnego przez przemysł [95]. Recykling jest atrakcyjny z ekonomicznego punktu widzenia. Zużyty katalizator samochodowy zawiera znacząco wyższe stężenia PGM niż w rudach naturalnych [96], [97]. Średnio przyjmuje się, że zawartość PGM w tonie rudy pierwotnej wynosi 2-6 g, natomiast w tonie katalizatorów znajduje się około 2000 g PGM [96]–[99]. Recykling katalizatorów samochodowych pozwala na odzyskanie do 95% zawartych w nich PGM [73], [100], [101]. Wydobycie PGM jest znacznie bardziej kosztowne i obciążające środowisko niż pozyskanie ich w drodze recyklingu. Przykładowo, szacuje się, że uzyskanie około 1000 g platyny na drodze produkcji pierwotnej z surowców naturalnych wymaga wydobycia około 150 ton rudy, która znajduje się na głębokości około 1000 metrów [54], [96].

Taką samą ilość platyny można otrzymać w oszczędniejszy sposób na drodze recyklingu poprzez przetworzenie około 1 tony zużytych katalizatorów samochodowych [74], [76], [97]. Zarówno wydobycie, jak i recykling PGM, wiąże się ze stratami produkcyjnymi. Ubytki PGM w procesie recyklingu zużytych katalizatorów są relatywnie niższe niż w procesach produkcji pierwotnej z surowców naturalnych [96], [97]. Wtórna produkcja PGM (recykling) jest również znacznie mniej energochłonna i w związku z tym pozwala również ograniczyć emisję CO₂. Szacuje się, że wymagana ilość energii i związana z tym emisja gazów cieplarnianych do otrzymania 1 kg platyny z surowców mineralnych w kopalni RPA jest 20-krotnie wyższa niż w procesie recyklingu platyny z surowców wtórnych z europejskich rafinerii [76]. Odejście od tradycyjnego źródła pozyskania PGM pozwala uniknąć problemów eksploatacji lokalnego środowiska i dewastacji gruntów przez przemysł wydobywczy PGM [96], [97]. Społeczności lokalne na terenach górniczych zwykle stają przed wyzwaniami związanymi z degradacją terenu, zanieczyszczeniami wód powierzchniowych, podziemnych i powietrza w otoczeniu kopalni [96]. Z kolei tereny pogórnice wymagają rekultywacji w celu przywrócenia gruntów do stabilnego stanu, co wymaga często kosztownych nakładów i długoterminowych inwestycji [96].

Dążąc do maksymalizacji korzyści z recyklingu, zgodnie z ideą Dyrektywy 2000/53/EC, przetwórstwo zużytych katalizatorów powinno być zrównoważone, tzn. powinno uwzględniać konieczność efektywnego odzysku i zagospodarowania innych komponentów katalizatora poza PGM. Te inne składniki nie osiągają wprawdzie tak wysokiej jednostkowej ceny rynkowej na giełdzie surowców jak PGM, ale stanowią wartościowy surowiec wtórny dla ponownego zagospodarowania i czerpania korzyści z użytkowania. Jak już wspomniano, platynowce stanowią niewielki udział w całkowitej masie katalizatora [102], [14]. Dominujący udział masowy i objętościowy w katalizatorze zajmuje monolityczny nośnik ceramiczny lub metaliczny (Tabela 10) [14], [102]. Monolit stanowi, więc główny odpad i surowiec do recyklingu biorąc pod uwagę jego zawartość masową i objętościową w katalizatorze. Przy uwzględnieniu następujących założeń: średnia masa monolitu ceramicznego w katalizatorze 0,900 kg [14], [102], ilość odpadowych katalizatorów w 2021 roku 628 567 sztuk (równoważna z ilością oficjalnie zdemontowanych pojazdów [65]), można oszacować, że na przestrzeni 2021 roku krajowy rynek zużytych katalizatorów samochodowych wygenerował ponad 566 ton odpadu ceramicznego. Jak w przypadku metali, oczywiście te dane są zaniżone, gdyż nie uwzględniają szarej strefy w branży katalizatorów [65]. Kordieryt – nośnik ceramiczny katalizatora, pozyskany z procesu recyklingu może być wartościowym surowcem wtórnym, choć opracowanie efektywnej metody jego przetwarzania i zagospodarowania z odpadu katalizacyjnego stanowi wyzwanie. Wysoka odporność chemiczna i fizyczna kordierytu ogranicza możliwości przetwarzania go w docelowy produkt [36], [103]. Literatura wskazuje na możliwość przekształcenia odpadowego kordierytu z żużla pirometalurgicznego po

procesie recyklingu PGM do postaci szkła ceramicznego $\text{CaAl}_2\text{-SiO}_8$ i $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ [104], [105]. Z kolei kordieryt zawarty w roztworach ekstrakcyjnych po procesach hydrometalurgicznego recyklingu PGM, może stanowić potencjalne źródło wtórne pozyskania cennych glinowych i magnezowych surowców, użytecznych na potrzeby produkcji powłok ceramicznych, polimerowych dodatków, adsorbentów uzdatniających wodę, czy nośników katalitycznych [36], [103],[106], [107], [108]. Jednakże, wysoka odporność chemiczna kordierytu stanowi istotną barierę ograniczającą dla metod przetwórstwa kordierytu wskazanych w doniesieniach literaturowych. Potrzeba efektywnego przetwarzania kordierytu w celu optymalizacji korzyści z recyklingu katalizatorów samochodowych została zauważona w publikacjach z ostatnich lat [109], [36], [110], [104], [105]. Istnieje zatem potrzeba rozwoju prac badawczych w tym temacie w celu poszukiwania efektywnych metod zagospodarowania odpadowych katalizatorów samochodowych i maksymalizacji wartości dodanej z procesu recyklingu.

Tabela 10. Zawartości masowe poszczególnych składników w katalizatorze samochodowym ceramicznym i metalowym [14], [102]

część katalizatora	katalizator ceramiczny	katalizator metalowy
obudowa stalowa	2,900 kg	1,300 kg
izolacja	1,000 kg	0,800 kg
monolit	0,900 kg	1,300 kg
washcoat	0,160 kg	0,155 kg
platynowce	0,005 kg	0,005 kg
Razem	4,965 kg	3,555 kg

1.6. Metody recyklingu odpadowych katalizatorów samochodowych

Współczesny recykling katalizatorów samochodowych ukierunkowany na odzysk frakcji PGM stanowiącej rynkowo najwartościowszy składnik katalizatora składa się z sekwencji kilku następujących po sobie etapów. Pierwszym etapem jest obróbka wstępna przetwarzanej partii odpadowych katalizatorów obejmująca [36], [111]:

- oddzielenie monolitu wraz z katalityczną warstwą od obudowy i maty izolująco-uszczelniającej,
- wstępne pokruszenie, a następnie mielenie i homogenizacja masy katalitycznej,

- przygotowanie reprezentatywnej próbki analitycznej do oznaczeń składu pierwiastkowego w przetwarzanej partii odpadu, ewentualnie zagęszczenie wstępne zawartości PGM w przetwarzanym materiale.

Właściwy etap przeróbki katalizatorów opiera się na dwóch najczęściej stosowanych metodach: pirometalurgicznej i/lub hydrometalurgicznej, które są stosowane przede wszystkim w celu wydzielenia i zagęszczenia frakcji PGM z odpadowej masy katalitycznej [112]–[116], [117].

Końcowym etapem przeróbki jest selektywna separacja frakcji PGM i rafinacja [36], [111]. Podobieństwo chemiczne platynowców, ich zdolność do tworzenia mieszanin izomorficznych oraz tendencja do tworzenia związków kompleksowych na różnych stopniach utlenienia powodują, że selektywna separacja frakcji PGM jest procesem złożonym i wieloetapowym [118]. Techniki separacji i rafinacji, ilość etapów i ich sekwencja zależą od składu mieszaniny PGM i rodzaju usuwanych zanieczyszczeń. Stosowane w praktyce techniki separacji i oczyszczania PGM są różnorodne i wśród nich można wymienić: metody strąceniowe, ekstrakcję rozpuszczalnikową, ekstrakcję do fazy stałej, hydrolizę, procesy utleniania i redukcji oraz kalcynację [118]–[120]. Procesy te umożliwiają oddzielenie od frakcji PGM pozostałości zanieczyszczających i niepożądanych domieszek, jak i również selektywny rozdział na składowe metale. Docelowym efektem tych procesów jest pozyskanie wysokiej czystości i jakości cennych gospodarczo PGM [121].

1.6.1. Metody pirometalurgiczne

Metody pirometalurgiczne, będące wysokotemperaturowym procesem przetopu odpadowego materiału z frakcją PGM najczęściej z dodatkiem tzw. metali kolektorów oraz topników, obejmują następujące rozwiązania technologiczne: wytapianie, chlorowanie, obróbka oparami metali i procesy hartowania [36]. Charakterystykę porównawczą tych rozwiązań zamieszczono w Tabeli 11 [36].

Technologia wytapiania jest uznawana za obecnie najlepszą praktykę pirometalurgiczną, jest stosowana w przemyśle do pozyskiwania frakcji PGM nie tylko z rud pierwotnych, ale także ze zużytych katalizatorów samochodowych [113], [122]. W tej technologii materiał odpadowy z frakcją PGM jest mieszany z metalicznym kolektorem oraz topnikami na potrzeby przetapiania w wysokiej temperaturze. W wyniku tego procesu następuje oddzielenie frakcji PGM od reszty przetwarzanego odpadowego materiału – nośnika ceramicznego. Otrzymuje się zatężoną formę frakcji PGM w postaci stopu z metalem kolektorem, a pozostałe składniki katalizatora, w tym monolit, są gromadzone wraz z topnikami w formie żużla [74]. Otrzymana w ten sposób frakcja PGM z kolektorem jest następnie kierowana do etapu obróbki chemicznej

w celu ekstrakcji i separacji frakcji PGM [74]. Wybór kolektora jest kluczowym czynnikiem dla efektywnego procesu [74]. Powszechnie stosowanymi kolektorami są miedź, żelazo, nikiel, a w latach minionych - ołów [36]. W szczególności miedziane kolektory są powszechnie używane z uwagi na szereg korzyści z jakimi wiąże się ich zastosowanie, tj.: relatywnie niższa temperatura wytopienia, mniej toksycznych zanieczyszczeń, wyższy procent odzysku PGM, niższe koszty reagentów, łatwiejszy odzysk kolektora, łatwiejsze operacje jednostkowe w zakresie tworzących się żużli [36], [74]. Na skalę przemysłową pirometalurgiczne procesy odzysku PGM są realizowane metodą wytopienia głównie z użyciem kolektorów żelaznych lub miedzianych [36].

Zakłady Umicore Precious Metals w Hoboken w Belgii są jednym z największych na świecie producentów PGM z surowców odpadowych, w tym ze zużytych katalizatorów samochodowych. Posiadają nowoczesny kompleks hutniczy z kolektorami opierającymi się na trzech podstawowych metalach: miedzi, niklu i ołowiu, zintegrowany z rafinerią [36]; [123]. Odzysk frakcji PGM z użyciem żelaznych kolektorów jest realizowany w zakładach hutniczych Texasgulf w USA i Safina w Czechach, podczas gdy miedziane kolektory są stosowane w procesach pirometalurgicznych koncernu NIPPON PGM w Japonii od 1991 roku [36]. Z kolei zakłady hutnicze Johnson Matthey technologię odzysku frakcji PGM opierają na kolektorach z żelaza i miedzi z użyciem plazmowych palników przy temperaturze wytopu w zakresie 1500 – 1650°C [36].

Dużym wyzwaniem w zakresie pirometalurgicznej technologii wytopienia są: potężne koszty inwestycyjne na realizację procesu w dużej skali, potężna energochłonność, konieczność używania aparatury odpornej na działanie wysokich temperatur i konieczność kontroli emisji gazów cieplarnianych.

Tabela 11. Podsumowanie wysokotemperaturowych metod odzysku frakcji PGM z odpadowych katalizatorów samochodowych [36]

metoda/ referencje	opis metody	zalety	wady	przemysłowa skala
wytapianie [74]	<ul style="list-style-type: none"> – PGM są przetwarzane do postaci stopu z metalicznym kolektorem w wysokich temperaturach powyżej 1300°C, – inne składniki trafiają do żużla, – produkty wytapiania są rozpuszczane i wydzielane w chemicznych procesach 	<ul style="list-style-type: none"> – wysoka wydajność PGM ekstrakcji, – różne możliwości w zakresie doboru kolektora metalicznego 	<ul style="list-style-type: none"> – ubytek PGM do żużli, – konieczność kontroli właściwości żużli 	tak
chlorowanie [124]	<ul style="list-style-type: none"> – PGM są przekształcane do postaci lotnych soli chlorkowych w temperaturze 550°C, – produkty procesu ulegają kondensacji poprzez chodzenie i są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach albo adsorbowane na węglu aktywnym 	<ul style="list-style-type: none"> – względnie wysoka wydajność, – odzysk PGM w postaci chlorkowych soli, które są rozpuszczalne w wodzie 	<ul style="list-style-type: none"> – użycie toksycznych gazów Cl₂ i CO, – silna korozja 	nie
obróbka oparami metali [125], [126], [127]	<ul style="list-style-type: none"> – PGM są przekształcane do postaci stopu za pomocą metalicznych oparów (Zn, Mg czy Ca) w temperaturze powyżej 900°C, – wytworzony stop ulega rozpuszczeniu w wodzie królewskiej 	<ul style="list-style-type: none"> – ograniczenie zużycia środków trawiących i czasu trawienia 	<ul style="list-style-type: none"> – metoda w fazie badawczej 	nie

1.6.2. Metody hydrometalurgiczne

Odzysk PGM ze zużytych katalizatorów metodą hydrometalurgiczną polega na chemicznym wypłukiwaniu frakcji PGM z fazy stałej odpadowego katalizatora do roztworu trawiącego o odpowiednim składzie warunkującym efektywną ekstrakcję [36]. Procesy hydrometalurgiczne są również łączone z procesami pirometalurgicznymi [36]. Czynnikiem komplikującym hydrometalurgiczny odzysk jest fakt, że PGM są termodynamicznie wysoce stabilnymi metalami, co sprawia, że są mało reaktywne [36]. Ważną właściwością chemiczną PGM wykorzystywaną na potrzeby realizacji metod hydrometalurgicznych jest zdolność PGM do tworzenia stabilnych związków kompleksowych z różnymi ligandami [128]. Typowymi ligandami, z którymi PGM tworzą kompleksy, są: halogenki (chlorki, bromki i jodki), cyjanki i inne związki (m.in.: tiocyjaniany, tiosiarczany, tiomocznik) [36], [128]. Metody hydrometalurgiczne opierają się na reakcji kompleksowania platynowców z tymi ligandami w warunkach silnie utleniającego środowiska [36], [74]. Jako utleniacze w metodach hydrometalurgicznych stosuje się zazwyczaj: HNO_3 [36], [37], [129], halogeny (głównie Cl_2) [36], [130], NaClO [36], [131], NaClO_2 [36], [128], NaClO_3 [109], [132], H_2O_2 [36], [37], [131], [133]. Kompleksowanie platynowców w silnie utleniającym środowisku warunkuje efektywne zajście wypłukiwania PGM z odpadowej masy katalitycznej przy jednoczesnej poprawie kinetyki tego procesu [36], [128]. Prowadzi bowiem do tworzenia bardziej reaktywnych form, co z kolei prowadzi do zwiększenia rozpuszczalności platynowców w obecności utleniaczy [36], [128]. Literatura wskazuje na różne warianty metod hydrometalurgicznego przerobu zużytych katalizatorów z zastosowaniem różnego doboru ligandów i utleniaczy, co wpływa na efektywność ekstrakcji frakcji PGM [36]. Literaturowy przegląd tych metod z podziałem na dany rodzaj czynnika kompleksującego i formę utleniacza wraz ze streszczeniem warunków realizacji procesu i uzyskaną efektywnością podsumowano w Tabeli 12 [36]. Powszechnie stosowaną metodą jest chlorkowe wmywanie w warunkach stężonego HCl i w obecności różnych form utleniaczy, a w szczególności: HNO_3 , Cl_2 , NaClO , NaClO_2 , NaClO_3 , H_2O_2 [36], [109], [132]. Wybór utleniacza wpływa na efektywność wypłukiwania PGM. Wysoce efektywnymi utleniaczami są Cl_2 i HNO_3 [36]. Poważnym ograniczeniem w praktycznym użyciu tych utleniaczy na potrzeby realizacji procesu jest wysoka toksyczność tychże związków, konieczność zapewnienia odpowiedniego bezpieczeństwa prowadzenia procesu i problemy ekologiczne związane z generowanymi roztworami odpadowymi oraz emisją gazów [36]. Współczesne badania ukierunkowane są na opracowywanie rozwiązań, które zapewniają równie wysoką efektywność procesu przy jednoczesnym odejściu od silnych utleniaczy i zastąpienia ich słabszymi, mniej agresywnymi układami utleniającymi [36]. Przykładem takich rozwiązań jest [36]: użycie mieszaniny utleniaczy (O_2 z jonami Br^- i Cl^- , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, czy $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2$); kilkuetapowy proces wypłukiwania z udziałem reduktorów, utleniaczy i kwasów; sprzężenie wstępnej redukcji z elektrolitycznym wypłukiwaniem PGM.

Tabela 12. Przegląd metod hydrometalurgicznych wyłukiwania frakcji PGM z odpadowego katalizatora samochodowego z podziałem na dany rodzaj czynnika kompleksującego i formę utleniacza

metoda/ utleniacz	warunki wyłukiwania PGM	efektywność	referencje
I. wyłukiwanie chlorkami			
Cl ₂	6,0 M HCl/ Cl ₂ , 60°C, 3 h	98,5% Pt, 96,6% Rh	[134]
HNO ₃	wrząca woda królewska, 1,5 h	92,6% Pt, 86% Rh	
NaClO ₃	redukcja wstępna H ₂ w 700°C, 2 h 8,0 M HCl / 10% NaClO ₃ , 2h	99,4% Pt, 99,2% Rh	
HNO ₃	1. redukujące wyłukiwanie: 10% H ₂ SO ₄ + 0,1 M N ₂ H ₆ SO ₄ , 1 h, 70°C 2. utleniające wyłukiwanie: 5% HCl, 0,33 M AlCl ₃ , 4% NaClO, 1h, 70°C 3. finalne wyłukiwanie: 10% HCl, 1 h, 70°C	95% Pt, 96% Rh	[135]
NaClO ₂	1,65 M HCl, 3,6% NaCl, 1,65 M NaClO ₂ + kwasowe mycie (10% HCl)	89% Pt, 98% Pd	[128]
H ₂ O ₂	12,0 M HCl + 1% H ₂ O ₂ , 65°C, 3 h	95,6% Pt, 100% Pd, 85,6% Rh	[131]
NaClO	5,0 M HCl + 3% NaClO, 65°C, 3 h	87,1% Pt, 96,6% Pd 67,9% Rh	
H ₂ O ₂ +NaClO	5,0 M HCl + 3% NaClO + 1% H ₂ O ₂ , 65°C, 3 h	87,7% Pt, 98,7% Pd 76,9% Rh	
Cl ₂	elektrolityczny Cl ₂ w 8,0 M HCl, 80°C, 4 h	99,6% Pt, 65% Rh	[130]
NaClO ₃	1. redukcja wstępna: 15% obj. HCOOH, 60°C, 1 h 2. wymywanie: 2 M HCl, > 1,5 M NaClO ₃ , 90°C, 2 h	95% Pt, Pd, Rh	[132]
II. wyłukiwanie jodkami			

I_3^-	KI, NaBr, $(NH_4)_2SO_4$, O_2 , pH 5,6, 185°C, 350 rpm, 4 h	95% Pt, 96% Pd	[136]
II. wyptukiwanie cyjankami			
O_2	1. etap pierwszy: 12,5 g/l H_2SO_4 , 6 h, ciśnienie O_2 1,8 MPa, 200°C 2. etap drugi: 6,25 g/l NaCN, 1 h, ciśnienie O_2 1,6 MPa, 160°C	95-96% Pt, 97-98% Pd, 90-92% Rh	[137]

1.6.3. Zagospodarowanie odpadowego kordierytu

Jak już wcześniej nadmieniono, recykling zużytych katalizatorów samochodowych ukierunkowany jest na odzysk frakcji PGM, która stanowi zaledwie 0,5% masy katalizatora ceramicznego [8], [14], [102]. Należy zaznaczyć, że pod pojęciem katalizatora ceramicznego wzięto pod uwagę monolit ceramiczny wraz z washcoatem i aktywną katalitycznie frakcją PGM. Odzysk PGM, mimo tak małej ilości w katalizatorze, jest ekonomicznie opłacalny i niewątpliwie stanowi cenne źródło pozyskania metali o krytycznym znaczeniu dla gospodarki [93], [112], [118]. Realizacja tego procesu wiąże się również z niepożądanymi efektami [94], [95], [138]. Istotnym mankamentem jest problem zagospodarowania odpadów technologicznych z odzysku PGM w formie stałej i płynnej, mających postać żużli pirometalurgicznych, roztworów poprocesowych z hydrometalurgicznego wyptukiwania i separacji PGM, nierozpuszczonych lub niestopionych pozostałości [94], [95], [138], [139]. Odpady te stanowią wtórne zagrożenie dla środowiska, stąd ważnym kierunkiem badań jest opracowanie rozwiązań mających na celu ich redukcję i podążanie w kierunku metod zeroodpadowych.

Głównym odpadem stałym w zużytych katalizatorach samochodowych jest monolit stanowiący około 84,5% masy katalizatora ceramicznego [8], [14], [102]. Tutaj również pod pojęciem katalizatora ceramicznego założono, że jest to monolit ceramiczny wraz z washcoatem i aktywną katalitycznie frakcją PGM. Monolitem w katalizatorach ceramicznych jest syntetyczny kordieryt $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ [34], [42], [43]. Materiał ten wyróżnia się szeregiem właściwości użytkowych korzystnych z punktu widzenia jego zastosowania jako nośnik katalizatora [30]. Charakteryzuje się m.in.: dużą odpornością chemiczną i trwałością termiczną, a także dobrymi właściwościami adhezyjnymi w kontakcie z fazą tlenkową $\gamma-Al_2O_3$ washcoatu [30]. Jednakże, ze względu na swoją wyjątkową wytrzymałość termiczną i chemiczną, jest materiałem, którego obróbka jest szczególnie trudna i stanowi poważne

wyzwanie w procesach przetwórstwa zużytych katalizatorów samochodowych [36], [98], [101]. W dobie gospodarki o obiegu zamkniętym recykling zużytych katalizatorów samochodowych powinien opierać się nie tylko wyłącznie na pogłębionym odzysku frakcji PGM, ale również powinien uwzględniać kwestię minimalizacji odpadów stałych [36], [98], [101]. Głównym budulcem masy katalizatora ceramicznego jest kordieryt, dlatego też wtórne zagospodarowanie tego ceramicznego monolitu umożliwiłoby znaczną redukcję ilości odpadów stałych w procesie przetwórstwa zużytych katalizatorów samochodowych.

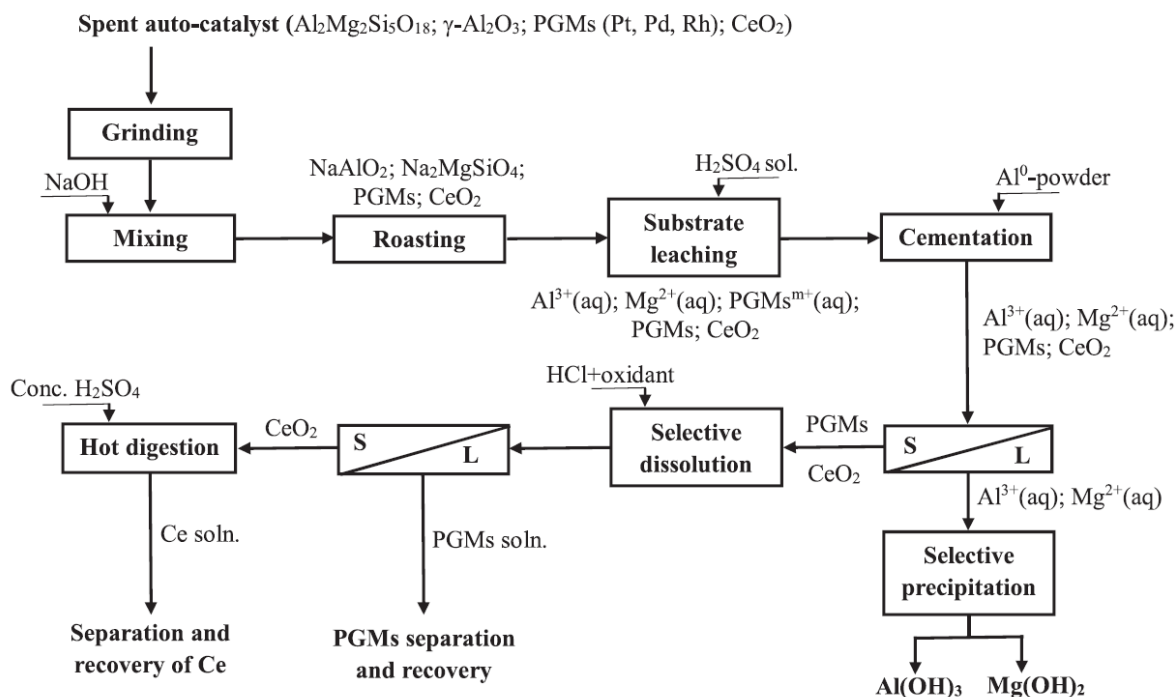
Literatura wskazuje na kilka możliwych kierunków zagospodarowania odpadowego kordierytu z katalizatorów samochodowych [36]. W pirometalurgicznym procesie odzysku frakcji PGM wykorzystuje się różnice w temperaturach topnienia PGM i kordierytu, w efekcie czego nierozpuszczalny kordieryt jest gromadzony w żużlu i oddzielany od stopu metalu kolektora i PGM [74]. Jednym z proponowanych kierunków obróbki jest możliwa do zajęcia po procesie pirometalurgicznego wytopienia przemiana fazy kordierytowej w żużlu, najpierw do formy szkła amorficznego, a następnie krystalizacja skutkująca utworzeniem szkła ceramicznego typu $\text{CaAl}_2\text{-SiO}_8$ i $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, które to znajduje przemysłowe zastosowanie [104], [105]. W procesach hydrometalurgicznych wykorzystywanych do odzysku frakcji PGM, kordieryt pozostaje nieprzereagowany i jego wydzielenie z roztworu ekstrakcyjnego poprocesowego jest możliwe poprzez filtrację [36]. Ceramiczny monolit kordierytowy w przypadku skutecznej próby jego destrukcji chemicznej prowadzącej do rozkładu na związki glinu, magnezu i krzemu może stać się źródłem produktów wtórnych, które mogą znaleźć zastosowanie jako nośniki katalityczne, powłoki ceramiczne, dodatki do polimerów, adsorbenty do oczyszczania wody [36], [103].

Literatura opisuje możliwe kierunki hydrometalurgicznego przetwórstwa odpadowych materiałów katalitycznych zawierających, podobnie jak kordieryt, związki glinu [103], [106]–[108], [140]–[142]. Wskazywane ścieżki przetwarzania odpadów katalitycznych wymagają stosowania wysokich temperatur i agresywnych chemicznie odczynników (np. wyprażanie w temperaturze $\geq 600^\circ\text{C}$ w obecności NaOH), co pomniejsza potencjalne korzyści recyklingu [106]–[108], [140]–[142]. Analiza potencjalnych ścieżek przetwórczych wskazuje na możliwość pozyskania z odpadowych materiałów katalitycznych zawierających związki glinu nie tylko $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ale również jeszcze bardziej wartościowych surowców, jak: bemit [$\gamma\text{-AlO(OH)}$] czy też $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [103], [106]–[108], [140]–[142]. Bemit znajduje szerokie zastosowanie przemysłowe, m.in. w zakresie: produkcji katalizatorów, powłok ceramicznych, dodatków polimerowych, adsorbentów [106]. Z kolei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ może być wtórnie zawrócony w obieg materiałowy jako nośnik katalityczny i podłoże dyspergujące dla aktywnej katalitycznej fazy [142]. Inną możliwością jest dalsze przetwórstwo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w procesie elektrolizy w celu otrzymania czystego aluminium, bez tworzenia szkodliwego dla środowiska czerwonego szlamu powstającego w przemysłowej metodzie Bayera [103].

Koncepcja hydrometalurgicznego odzysku frakcji PGM sprzężona z zagospodarowaniem kordierytowego materiału przedstawiona graficznie w postaci Rys. 32 opiera się na alkalicznym wyprażaniu odpadowego katalizatora ceramicznego w temperaturze $\geq 600^{\circ}\text{C}$ przy stosunku wagowym odpadu katalitycznego do NaOH wynoszącym 1/1 [109]. W tych warunkach kordierytowy materiał wraz z warstwą washcoata zostaje przekształcony do stałej postaci NaAlO_2 i $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ [109]. Otrzymaną po procesie alkalicznego prażenia mieszaninę poddaje się kwasowemu lub alkalicznemu trawieniu, w celu rozpuszczenia związków NaAlO_2 i $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ i zatężenia frakcji PGM [109]. Frakcja PGM jest odzyskiwana z roztworu poprzez cementację proszkiem glinu, odseparowana od roztworu poprzez filtrację, a następnie poddawana dalszym procesom selektywnego rozdzielania [109]. Z kolei roztwór pofiltracyjny poddawany jest przetwarzaniu metodą selektywnego wytrącania w celu odzysku glinu i magnezu w formie użytecznych gospodarczo związków [109].

Szczegóły koncepcji odzysku glinu w formie użytecznych związków z roztworów zawierających NaAlO_2 lub inne soli glinu rozwinięto w publikacji [142]. Według tej metody selektywne wytrącanie jonów glinu przy użyciu mocznika jako czynnika strącającego w warunkach hydrotermicznych prowadzi do powstania bemitu. Kalcynacja otrzymanego bemitu (500°C , 4 godziny) prowadzi z kolei do otrzymania $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Literaturowe koncepcje przetworzenia odpadowego materiału kordierytowego w kierunku wartościowszych gospodarczo produktów, jakimi są bemit lub $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, wymagają energochłonnych procesów i użycia toksycznych, agresywnych korozyjnie odczynników. Jest to niewątpliwa wada tych koncepcji i jest to powód, dla którego nie są one praktykowanymi rozwiązaniami w przemyśle.



Rys. 32. Koncepcja hydrometalurgicznego odzysku frakcji PGM sprzężona z zagospodarowaniem kordierytowego materiału z odpadowego katalizatora zaproponowana w publikacji [109]. Nazwy procesów (z ang.): grinding - mielenie, mixing - mieszanie, roasting - wyprażanie, substrate leaching - wmywanie substratu; cementation - cementacja, selective precipitation - selektywne wytrącanie, selective dissolution - selektywne rozpuszczanie, hot digestion - trawienie na gorąco, PGMs separation and recovery - separacja i odzysk platynowców, separation and recovery of Ce - separacja i odzysk ceru

Inną koncepcję minimalizacji odpadów stałych w zakresie przetwórstwa zużytych katalizatorów samochodowych zaproponowano w publikacji [110]. Według tej koncepcji zużyte katalizatory samochodowe przetwarzane są metodą hydrometalurgiczną opartą na chlorkowym wypłukiwaniu frakcji PGM w roztworze HCl+H₂O₂. Proces recyklingu został tak zaprojektowany, aby przetwórstwo zużytego katalizatora samochodowego było źródłem czterech produktów wtórnych, co znacznie ograniczałoby ilość odpadowych strumieni. Według tej koncepcji, głównym produktem jest frakcja PGM wydzielona za pomocą cementacji proszkiem glinu. Nieprzereagowany kordieryt, który jest odseparowany przez filtrację, może zostać zagospodarowany jako materiał ogniotrwały, podczas gdy rozpuszczalne sole, tzw. ałuny, mogą zostać wykorzystane w chemii środków wybielających oraz w przemyśle kosmetycznym. Z kolei cer zostaje wydzielony po etapie odzysku PGM poprzez wytrącanie z użyciem Na₂SO₄ i K₂SO₄ jako czynników wytrącających. Otrzymane w ten sposób siarczanowe sole ceru zostają przekształcone do postaci tlenku ceru znajdującego powszechne

zastosowanie w produkcji szkła, ceramiki, katalizatorów i materiałów o wysokiej twardości. Ten proces został rozwinięty jedynie koncepcyjnie bez praktycznej realizacji.

Biorąc pod uwagę przedstawione koncepcje literaturowe i współczesny trend w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym nie ulega wątpliwości, że opracowanie efektywnej i korzystnej ekologicznie metody zagospodarowania odpadowego kordierytu, która miałaby potencjał wdrożeniowy, stanowi ważne wyzwanie w temacie recyklingu zużytych katalizatorów samochodowych.

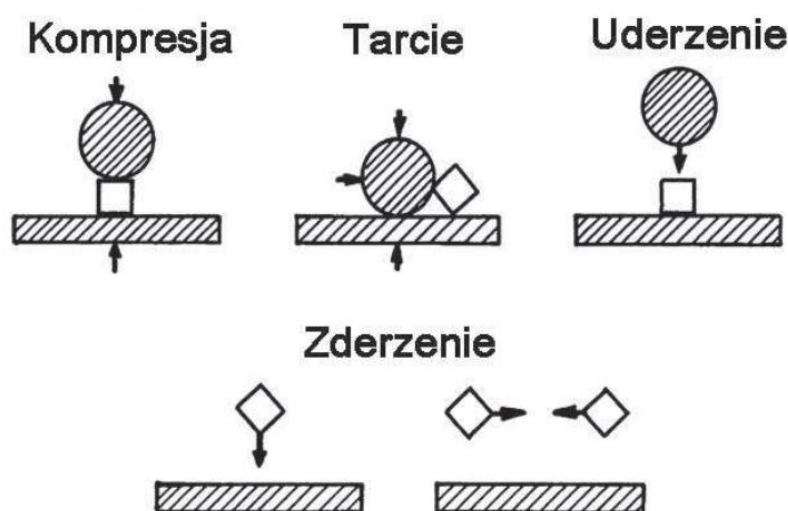
1.7. Wysokoenergetyczny młyn elektromagnetyczny i jego potencjał aplikacyjny w technologiach przyjaznych środowisku

1.7.1. Teoretyczne podstawy wysokoenergetycznego mielenia

Ważnym wyzwaniem badawczym w zakresie gospodarki o obiegu zamkniętym jest poszukiwanie rozwiązań w zakresie oszczędności zasobów i upraszczania procesów, opracowywanie nowych efektywnych metod w celu intensyfikacji procesów lub usprawniania już istniejących rozwiązań na potrzeby optymalizacji potencjalnych korzyści [57]. Tradycyjnie procesy przetwarzania materiałów i surowców obarczone są często koniecznością stosowania: wysokich temperatur i ciśnień, agresywnych chemicznie związków, dużych ilości rozpuszczalników generujących ścieki i odpady, wymagające kosztownej utylizacji [93], [143]. Perspektywnym narzędziem minimalizującym te ograniczenia jest wykorzystanie na potrzeby przetwórstwa materiałów wysokoenergetycznego mielenia. Efektem obróbki materiału w młynie wysokoenergetycznym jest nie tylko rozdrobnienie materiału i towarzyszący temu wzrost powierzchni właściwej materiału, ale również aktywacja fizykochemiczna przetwarzanej substancji [144], [145]. W rezultacie tego może dojść do zwiększenia reaktywności przetwarzanych substancji i intensyfikacji różnych procesów fizykochemicznych [144], [145].

Istota wysokoenergetycznego mielenia związana jest z dyscypliną naukową mechanochemii, która w ciągu ostatniej dekady przeżywa intensywny rozwój z uwagi na coraz większe zapotrzebowanie przemysłu na efektywne i ekologiczne rozwiązania [146]. Ten dział nauki skoncentrowany jest na badaniach wpływu energii mechanicznej (tarcie, uderzenie, zderzenie, ściskanie) na chemiczne i fizykochemiczne przemiany substancji [147]–[149]. W odniesieniu do wysokoenergetycznego mielenia, wspomniana w definicji energia

mechaniczna, pochodzi od energii młyników biorących aktywny udział w procesie obróbki materiału w młynie [144]. Typy mechanicznych oddziaływań w trakcie wysokoenergetycznego mielenia zestawiono w postaci Rys. 33 [144], [145], [150]. W wyniku mechanicznych oddziaływań typu młynik-ziarno, ziarno-ziarno i ziarno-ściana do przetwarzanego materiału dostarczone są bardzo duże porcje energii [144], [145], [150]. W efekcie dochodzi do pęknięcia ziaren, wzrostu rozdrobnienia i powierzchni właściwej materiału, tworzenia nowych powierzchni kontaktu międzyfazowego [144], [145], [150]. Energia zaabsorbowana przez ziarna powoduje powstawanie w mielonym materiale naprężeń strukturalnych prowadzących do deformacji strukturalnych, dyslokacji i defektów punktowych w sieci krystalicznej, przemian fazowych, amorfizacji [144], [145]. W efekcie zmieniają się właściwości fizykochemiczne materiału. Postępującej destabilizacji struktury przetwarzanego materiału towarzyszy zwiększona ruchliwość atomów, co bezpośrednio przekłada się na wzrost aktywności fizykochemicznej [145], [151]. W rezultacie może dojść do zwiększenia reaktywności substancji i zintensyfikowanego przebiegu różnych procesów fizykochemicznych [145], [151]. Specyfika mechanochemicznych przemian jest zależna od typu użytego młyna wysokoenergetycznego i charakterystyki jego pracy, właściwości przetwarzanego materiału i doboru warunków prowadzenia procesu [145], [151].



Rys. 33. Typy mechanicznych oddziaływań w trakcie wysokoenergetycznego mielenia [144], [145], [150]

Mechanochemiczna obróbka w młynie wysokoenergetycznym jest procesem nie wymagającym stosowania rozpuszczalników, wysokich temperatur oraz ciśnień, a dzięki mniejszym objętościom układu reakcyjnego również prowadzi do oszczędności energii i ograniczenia ilości odpadów poprocesowych [149]. Pod tym względem realizuje postulaty „zielonej chemii” i tym samym jest zaliczana do metod ekologicznych [149]. Posiada również

korzyści ergonomiczne. Jest zautomatyzowana i łatwa do przeprowadzenia [152]. Poza wymienionymi korzyściami, metoda ta stwarza bardzo unikalne środowisko reakcyjne [144], [145]. Specyfika nierównowagowych procesów zachodzących pod działaniem energii mechanicznej, generowanej w trakcie mielenia, pozwala na wytwarzanie materiałów trudnych lub niemożliwych do wytworzenia innymi metodami [144], [145]. Pod tym względem aktywacja substancji stałych w młynie wysokoenergetycznym może stanowić użyteczne narzędzie przy projektowaniu zaawansowanych materiałów i syntez złożonych struktur w inżynierii materiałowej [144], [145].

1.7.2. Młyn elektromagnetyczny - budowa i zasada działania

W klasycznych młynach z mielnikami swobodnymi (w formie kul, cylpepsów, prętów), mielniki otrzymują energię do rozdrabniania ziaren od energii mechanicznej ruchomej komory bądź wirnika [153]. Młyny wysokoenergetyczne stanowią oddzielną grupę innowacyjnych rozwiązań aparaturowych, które w porównaniu z klasycznymi metodami mielenia posiadają efektywniejsze mechanizmy generowania i przekształcania energii minimalizujące straty energii [153]. W praktyce przekłada się to na znacząco wyższą energię nadaną mielnikom i tym samym wzrost efektywności procesów zachodzących w czasie mielenia [153]. Na rynku dostępnych jest kilka rodzajów młynów wysokoenergetycznych, różniących się zastosowanymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi i możliwościami aplikacyjnymi [145], [147], [154].

Przedstawicielem rodziny młynów wysokoenergetycznych jest młyn elektromagnetyczny [153], [155]–[160]. Wyróżnikiem młyna elektromagnetycznego jest specjalny rodzaj mielników, które są wykonane z materiału ferromagnetycznego [152], [160]. Mielniki takie uzyskują energię od zmiennego, wirującego pola elektromagnetycznego, które jest generowane przez układ elektromagnesów usytuowanych wokół nieruchomej komory młyna [153], [160]. Zaletą takiego rozwiązania jest wysoce efektywny mechanizm konwersji energii w młynie i minimalizacja ubytków energii [153]. W odróżnieniu od młynów mechanicznych, w którym element rozdrabniający materiał napędzany jest mechanicznie, w tego typu urządzeniu energia przekazywana jest swobodnym mielnikom bezpośrednio przez wirujące pole elektromagnetyczne [153]. Przekazywanie energii mielnikom zachodzi więc bez udziału innych ruchomych elementów mechanicznych (takich jak np. wirniki, czy ruchoma komora młyna), które również wymagają energii do napędu [153].

Młyn elektromagnetyczny został po raz pierwszy skonstruowany w USA w 1965 roku [153]. Jego konstruktorem był Gruzin G.P. Khomeriki, który uzyskał na ten wynalazek patent amerykański w 1968 roku [161]. W Polsce pionierem prac konstrukcyjnych i technologii wdrożeniowych w zakresie młynów elektromagnetycznych był Władysław Polechoński z

Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze. Jest on autorem różnorodnych rozwiązań technicznych i licznych patentów z tego zakresu [162], [163], [164], [165]. Młyn elektromagnetyczny jego konstrukcji znalazł się w grupie 5 wynalazków nominowanych do nagrody na Międzynarodowej Wystawie Wynalazków i Innowacji Brussels Eureka'97 [166]. Wynalazek ten uzyskał specjalne wyróżnienie oraz puchar Ministra Kultury Belgii. Obecnie w Polsce młyn elektromagnetyczny jest przedmiotem prac badawczych w kilku ośrodkach: Politechnice Śląskiej [159], [167]; Politechnice Częstochowskiej [160], [168], [169]; Politechnice Lubelskiej [155], [156], [170]; Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie [157], [158], [171] oraz w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach [169], [172].

Młyny elektromagnetyczne posiadają różne rozwiązania konstrukcyjne. Różnice w budowie dotyczą szczególnie [173]:

- trybu pracy induktora pola magnetycznego,
- konstrukcji komory roboczej,
- kształtu mielnika.

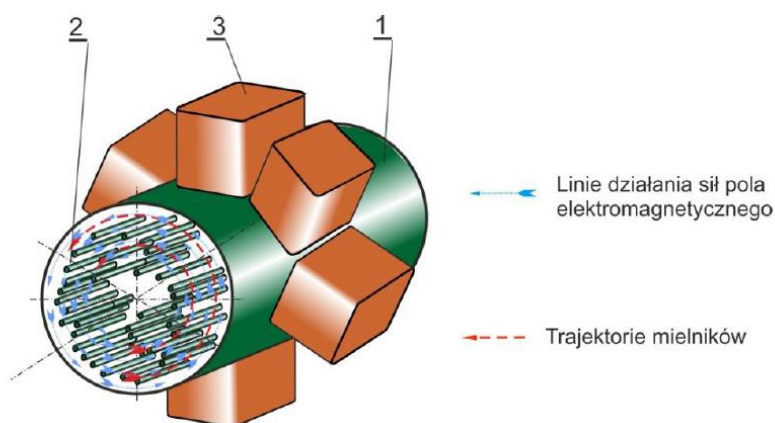
Młyny charakteryzują się też różnymi wydajnościami w zależności od skali – od kilkudziesięciu kg/h w młynach doświadczalnych do kilku Mg/h w młynach przemysłowych [153].

Schemat ideowy budowy i działania przemysłowego młyna elektromagnetycznego przedstawiono na Rys. 34 [153]. Z kolei przykład budowy eksperymentalnego młyna elektromagnetycznego przedstawiono na Rys. 35 [153].

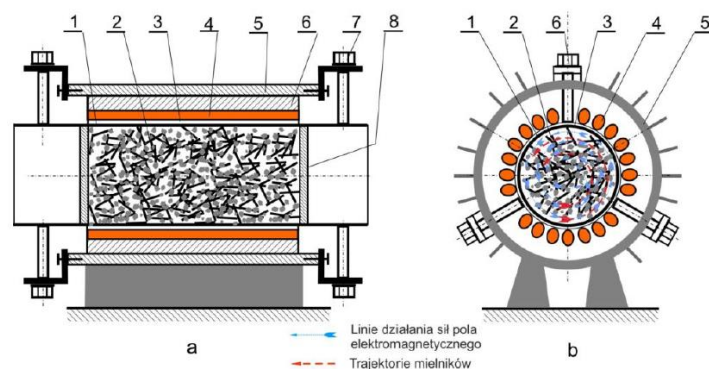
Rdzeń młyna stanowi nieruchoma komora robocza, którą wypełnia się ferromagnetycznymi młynkami i mielonym materiałem [173]. Mielniki mogą mieć różne kształty, w tym: kulisty, cylindryczny i płytkowy [173]. Najczęściej mają postać wałeczków o średnicy kilku mm i długości kilkudziesięciu mm. Komora robocza młyna wykonana jest z niemagnetycznej stal austenitycznej lub tytanu [173], [174]. Ściana komory jest dwuwarstwowa ze szczeliną powietrzną pomiędzy warstwą wewnętrzną a zewnętrzną [173], [174]. Na zewnątrz wokół komory usytuowany jest w jednej płaszczyźnie układ elektromagnesów generujący pole magnetyczne [173], [174]. Całość umieszczona jest w korpusie, który pełni jednocześnie funkcję radiatora odprowadzającego ciepło powstałe w komorze młyna podczas prowadzenia procesu mielenia [160]. Przy prądzie trójfazowym, jaki występuje w sieci, na jedną fazę przypadają dwa elektromagnesy [160]. Elektromagnesy zasilane są z zewnętrznego urządzenia, które wymaga kompensacji mocy biernej [160]. Konstrukcyjnie komora może różnić się kształtem, wymiarami i kątem nachylenia do pionu. Komora może być usytuowana w młynie poziomo, pionowo, lub pod kątem regulowanym do pionu [173]. Ze względu na kształt konstrukcja może być cylindryczna, pierścieniowa, toroidalna [173]. Pod względem wymiarów średnice komory obecnie produkowanych młynów

elektromagnetycznych nie przekraczają 150 mm z powodu spadku działania sił elektromagnetycznych w kierunku osi komory [153], [174].

Uzwojenia elektromagnesów usytuowane na przeciwległych nabiegownikach mogą być połączone szeregowo lub równoległe [158], [160]. Uzwojenia mogą być zasilane z tej samej fazy i łączone w gwiazdę lub trójkąt [158], [160]. Sinusoidalne zmienne fazy prądu przesunięte są względem siebie o 120° , a przepływy prądów generują odpowiednio sinusoidalne zmienne pole magnetyczne w elektromagnesach [158], [160]. W ten sposób generowany jest wypadkowy wektor pola magnetycznego, wirujący z częstotliwością przebiegu sinusoidalnego napięcia zasilającego sieci elektrycznej [158], [160]. Wektor ten powoduje w przybliżeniu taką samą prędkość obrotową ferromagnetycznych mielników znajdujących się w komorze [158], [160]. W typowych konstrukcjach młyna przy zasilaniu 50 Hz maksymalna prędkość obrotowa jaką mielniki mogą teoretycznie osiągnąć wynosi 3000 rpm [160], [175]. W rzeczywistości wskutek zderzeń mielników ze sobą, rozdrabnianym materiałem i ścianami komory roboczej prędkość ta osiąga wartość niższą od teoretycznej [160], [175].



Rys. 34. Schemat budowy i działania przemysłowego młyna elektromagnetycznego: 1 – komora robocza; 2 – swobodne mielniki; 3 – elektromagnesy – wzbudnik [153]



Rys. 35. Schemat budowy eksperymentalnego młyna elektromagnetycznego: a – przekrój wzdłuż komory roboczej; b – przekrój prostopadły komory roboczej; 1 – komora robocza; 2 –

ładunek (mielniki z mielonym materiałem); 3 – komora powietrzna; 4 – uzwojenie cewki; 5 – korpus z radiatorem; 6 – rdzeń; 7 – mechanizm mocowania komory, 8 – pokrywa [153]

Międzynarodowym producentem młynów elektromagnetycznych jest firma GlobeCore. W ofercie handlowej firmy GlobeCore dostępne są młyny elektromagnetyczne pod nazwą: AVS-100 i AVS-150 (Rys. 36), różniące się wymiarami komory roboczej i wydajnościami. Charakterystykę parametrów technicznych tych młynów elektromagnetycznych ujęto w Tabeli 13 [176], [177].



Rys. 36. Młyn elektromagnetyczny firmy GlobeCore: (a) – młyn AVS-100, (b) – młyn AVS-150 [176], [177]

Tabela 13. Podstawowe parametry techniczne młynów elektromagnetycznych firmy GlobeCore [176], [177]

parametr	jednostka	młyn elektromagnetyczny	
		AVS-100	AVS-150
średnica komory	mm	90	136
wymiary mielników, średnica/długość	mm	0,3-5 / 5-60	0,3-5 / 5-60
przepływ wody	m ³ /h	12	30
ciśnienie robocze	MPa	0,25	0,25
moc	kW	4,5	9,5
napięcie zasilania	V	400	400

indukcja w strefie pracy	T	0,15	0,15
masa	kg	520	950
wymiary młyna	mm	1200 x 900 x 1610	1300 x 1100 x 1690
wymiary zasilacza	mm	nie podano	1060 x 1030 x 1900

1.7.3. Spektrum zastosowań młyna elektromagnetycznego

Młyn elektromagnetyczny jest stosowany na potrzeby intensyfikacji przemian zarówno w układzie jednofazowym, jak i w układzie wielofazowym z możliwością zastosowania jako wsadu zarówno ciał stałych, cieczy, jak i gazów [173], [178], [179].

Przetwarzany wsad poddawany jest w komorze roboczej młyna elektromagnetycznego jednoczesnemu oddziaływaniu kilku zmiennych fizycznych pól siłowych, w tym: pola magnetycznego i pola elektrycznego o dużych gradientach i natężeniach, silnych pól ultradźwiękowych i dźwiękowych, pola temperaturowego, a także lokalnych ośrodków wysokich ciśnień i mechanicznych zderzeń z udziałem elementów ferromagnetycznych [175], [178], [179].

Biorąc pod uwagę mnogość pól i ich jednoczesne oddziaływanie, komorę roboczą młyna można rozpatrywać jako unikalne środowisko reakcyjne nie mające odpowiednika wśród innych układów reakcyjnych. Pola te umożliwiają indukcję bogatego spektrum przemian fizykochemicznych, wśród których mogą być reakcje: magnetochemiczne, elektrochemiczne (w tym reakcje redoks i elektroliza), sonochemiczne, mechanochemiczne, jonizacja termiczna, dysocjacja [173], [178], [180].

W efekcie może dochodzić do powstania rodników i jonów, zmiany stopnia utlenienia, deformacji sieci krystalicznej i przemian fazowych w ciele stałym, tworzenia nowych związków, faz i struktur [173], [178], [180].

Czynnikami, który wpływa na kierunek przemian i rodzaj zachodzących reakcji jest [155], [160], [167]:

- sposób realizacji procesu mielenia (tzn. mielenie na sucho albo mielenie na mokro),
- czas przetwarzania w młynie, stan fizykochemiczny przetwarzanych substancji (np. twardość, kruchość),
- wymiary geometryczne elementów młyna (np. średnica komory roboczej, nachylenie komory roboczej),
- rozmiary i kształt mielników ferromagnetycznych oraz ich ilość w komorze roboczej młyna,

- stopień wypełnienia komory roboczej,
- natężenie zewnętrznego pola elektromagnetycznego.

W młynie elektromagnetycznym moc doprowadzona do strefy aktywnej, tzn. do wirujących elementów ferromagnetycznych, osiąga wielkość rzędu około $2\text{MW}/\text{m}^3$ objętości komory roboczej [153], [160], [181], [180]. Jest to moc kilkadziesiąt razy większa niż moc osiągnięta w strefie roboczej młynów wibracyjnych lub kulowych [153], [160], [181], [180].

Wydzielająca się w miejscach zderzeń elementów ferromagnetycznych energia osiąga tak duże wartości jednostkowe, że powstają lokalne ciśnienia rzędu 1000 MPa, co przy jednoczesnym dynamicznym oddziaływaniu pól siłowych sprawia, że następuje duży wzrost energii swobodnej przetwarzanego materiału [153], [160], [181], [180]. W wyniku tego dochodzi do gwałtownego wzrostu aktywności substancji, intensyfikacji przemian i procesów.

Spektrum zastosowań młyna elektromagnetycznego jest bardzo duże. Można wyróżnić następujące obszary zastosowań [168], [169], [171]–[173], [182], [183], [184], [180], [181], [179], [178], [185], [186]:

- mieszanie materiałów sypkich, cieczy i gazów,
- wytwarzanie trwałych emulsji,
- ultradrobne domielenie materiałów,
- mielenie materiałów w cieczach,
- aktywacja powierzchni substancji stałych,
- zmiany właściwości fizycznych i chemicznych substancji,
- poprawa efektywności reakcji chemicznych,
- otrzymywanie nowych materiałów.

Odnosząc się do konkretnych przykładów zastosowań w przemyśle, badania potwierdzają wysoką skuteczność młyna w zakresie następujących dziedzin [168], [169], [171]–[173], [182], [178], [186], [185], [184], [183], [180]:

- metalurgia proszków na potrzeby efektywnego rozdrabniania do wymiarów mikrometrycznych materiałów o dużej twardości, w tym: metali, stopów, ceramiki i faz międzymetalicznych. Przykładowo, doświadczenia wykazały, że zastosowanie młyna do mielenia borków i węglików tytanu zwiększa uzysk frakcji o średnicy $3\ \mu\text{m}$ w porównaniu z młynami kulowymi o 15-50 razy. Jednocześnie, jest to efektywne urządzenie do homogenizacji proszków przed ich spiekaniem.
- otrzymywanie kompozytowych materiałów metodami syntezy mechanochemicznej i prowadzenie syntez drogą mechanicznego stopowania. Tego typu reaktywne mielenie może być wykorzystane, m.in., do otrzymywania układów katalitycznych, nadprzewodników, faz o wysokiej odporności korozyjnej.

- otrzymywanie subminiaturowych proszków, które są komponentami wielu nowoczesnych farb i proszków.
- redukcja szkodliwych odpadów poprzez efektywną destrukcję wielkocząsteczkowych polimerów, w tym wulkanizowanej gumy i PCV.
- oczyszczanie ścieków przemysłowych z uciążliwych dla środowiska związków, w tym: metali ciężkich (np. soli chromu), organicznych związków (np. fenoli, formaldehydu, dwufenylopropanu), cyjanków w formie jonów prostych, jak i złożonych (np. CN⁻, Cu(CN₂)), ze związków fosforu, z aromatycznych związków azotu.
- poprawa właściwości fizycznych cementu poprzez aktywację składników surowcowych za pomocą mielenia w młynie.
- możliwość realizacji przemiału węgla wraz z jego podsuszeniem w jednym urządzeniu, tj. w młynie elektromagnetycznym, co ogranicza nakłady energetyczne. Standardowe rozwiązania wymagają zastosowania dwóch oddzielnych instalacji: jednej - do suszenia i drugiej - do mielenia węgla, co zwiększa stopień skomplikowania i energochłonność całego procesu obróbki.

Rozwiązania z użyciem młyna elektromagnetycznego są bardzo konkurencyjne, szczególnie w aspekcie energochłonności. Przy wydajności 20 Mg/h urządzenie pobiera około 80 kW mocy [168]. Jednostkowe zużycie energii wynoszące 4 kWh na tonę produktu zmielonego jest ponad 2-krotnie niższe niż dla młynów misowo-rolowych oraz nawet 10-krotnie niższe niż w przypadku młynów kulowych [168]. Poziom emitowanego przez młyn elektromagnetyczny hałasu jest znacznie niższy niż w przypadku rozwiązań konkurencyjnych (około 60 dB) [168]. Ponadto, sama masa mielników jest niewielka – około 8 do 12 kg w przypadku młyna elektromagnetycznego o wydajności 20 Mg/h [168]. Technologia młyna elektromagnetycznego jest szczególnie przydatna na potrzeby mielenia ultradrobego, przy wielkościach ziaren leżących poza zasięgiem rozwiązań konwencjonalnych lub gdy uzyskanie tak drobnej frakcji wymagałoby niewspółmiernych nakładów energetycznych [168].

Poza szeregiem korzyści praktycznych, młyn elektromagnetyczny ma pewne ograniczenia, które należy brać pod uwagę rozważając potencjalne zastosowanie młyna na potrzeby konkretnej technologii czy procesu. Młyn dość silnie nagrzewa się podczas pracy [160]. Główną przyczyną tego są intensywne zderzenia mechaniczne ferromagnetycznych elementów w komorze roboczej, a także prądy wirowe generowane podczas jego pracy [160]. W trakcie pracy młyna może również dochodzić do dużych wibracji elementów konstrukcyjnych, szczególnie w słabo spakietowanych rdzeniach oraz źle zaprojektowanych konstrukcjach [168]. Młyn cechuje się prostą konstrukcją mechaniczną, ale jednocześnie rozbudowaną częścią elektryczną z zasilaniem, która wymaga kompensacji mocy biernej [160]. Jak wspomniano powyżej, średnica komory roboczej młyna nie może przekraczać 150 mm ze

względu na spadek działania sił elektromagnetycznych, co ogranicza wydajność pojedynczego urządzenia [153]. Relatywnie małe wymiary mielników w młynie elektromagnetycznym determinują maksymalny wymiar ziaren materiału wsadowego, który nie powinien przekraczać kilku mm [153]. Innym ograniczeniem jest brak możliwości stosowania mielników ceramicznych oraz metalicznych wykonanych z materiałów innych niż ferromagnetyczne [153]. Intensywny ruch mielników ferromagnetycznych powoduje znaczne dynamiczne obciążenia na ścianki komory roboczej młyna, co prowadzi do zużycia mechanicznego warstwy wierzchniej młyna [153]. Ogranicza to zastosowanie młynów w technologiach otrzymywania proszków o dużym stopniu czystości, tzn. takich, które nie mogą zawierać zanieczyszczeń metalicznych pochodzących od zużywających się elementów roboczych młyna [153].

1.8. Gospodarka o obiegu zamkniętym w zakresie olejów transformatorowych

1.8.1. Regulacje prawne

Transport i przemysł zużywają duże ilości olejów mineralnych lub syntetycznych, które na skutek utraty zdolności eksploatacyjnych w użytkowanych urządzeniach stają się olejami odpadowymi [187]. Do tej grupy odpadów należą przepracowane oleje: silnikowe, hydrauliczne, smarowe, przekładniowe, turbinowe oraz transformatorowe [187]. Zużyte oleje nienadające się do użytku stanowią odpad masowy, mało podatny na biodegradację [187]. Zaliczane są w wielu krajach, w tym również i w Polsce, do grupy odpadów niebezpiecznych [187].

Nieodpowiednie gospodarowanie olejami odpadowymi, zwłaszcza niekontrolowane ich pozbywanie się, stanowi duże zagrożenie dla gleby, wód gruntowych, organizmów wodnych, zwierząt i zdrowia ludzi [187]. Szacuje się, że 1 kg oleju przepracowanego rozlanego na ziemię może spowodować niezdatność do użycia nawet 5 mln litrów wody [187], [188]. Z kolei niewłaściwe spalanie powoduje zanieczyszczenie atmosfery, w tym zwłaszcza szkodliwą emisję dioksyn, furanów i tlenków metali ciężkich [187].

Przepracowane oleje podlegają przepisom „Ustawy o odpadach” z dnia 14 grudnia 2012 roku, które to wyznaczają ramy prawne ich gospodarki zgodnie z nadrzędnym wymogiem ochrony środowiska oraz życia w różnych ekosystemach [189]. Zgodnie z tą ustawą gospodarka olejami powinna być realizowana przy zachowaniu następującej hierarchii sposobów postępowania [189]:

- I. zapobieganie powstawaniu odpadów,
- II. przygotowywanie do ponownego użycia,
- III. recykling,
- IV. inne procesy odzysku,
- V. unieszkodliwianie.

Według tej hierarchii najważniejsza jest działalność prewencyjna mająca na celu ograniczenie ilości wytwarzanych odpadów olejowych. Z kolei w przypadku, gdy prewencja okaże się niedostatecznie skuteczna i dojdzie do powstania odpadów, oleje odpadowe powinny być w pierwszej kolejności poddane próbie regeneracji. Regeneracja olejów odpadowych ma na celu przywrócenie ich pierwotnych właściwości użytkowych i jest najkorzystniejszym sposobem ich zagospodarowania.

Wytyczne dotyczące zbiórki, magazynowania i odpowiedniego zagospodarowania olejów przepracowanych zostały sprecyzowane w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 5 października 2015 roku w sprawie szczegółowego postępowania z olejami odpadowymi [190].

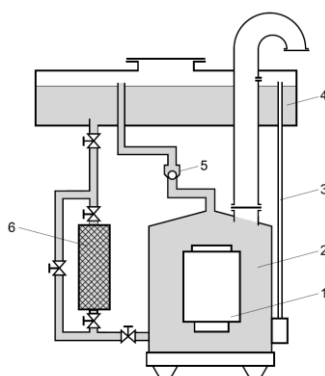
Wytwórca olejów odpadowych, który we własnym zakresie nie może ich wykorzystać lub unieszkodliwić, jest w świetle polskiego prawa zobowiązany do ich przekazania podmiotowi posiadającemu zezwolenie na prowadzenie działalności w zakresie gospodarki olejami odpadowymi [187], [189], [190].

1.8.2. Właściwości oleju transformatorowego

Podstawowym zadaniem oleju transformatorowego jest odprowadzenie ciepła z transformatora i zapewnienie dobrej izolacji elektrycznej [191], [192]. Rdzeń transformatora jest chłodzony dzięki konwekcji i samorzutnej cyrkulacji oleju [191], [192]. Oleje zastosowane w transformatorach stanowią również czynnik chroniący izolację stałą przed dostępem wilgoci i powietrza [191], [192] oraz poprawiają wytrzymałość izolacji celulozowej. Dodatkowo, oleje chronią przed korozją i są czynnikiem ułatwiającym gaszenie łuku elektrycznego [191], [192]. Aby olej spełniał te funkcje, powinien charakteryzować się takimi cechami, jak [191], [192]:

- dobre właściwości izolacyjne i chłodzące,
- dobra odporność na utlenianie (warunkująca długotrwałą pracę bez konieczności wymiany oleju),
- wysoka czystość (niepożądane są zanieczyszczenia stałe, rozpuszczone gazy, woda, śladowe ilości metali, substancje o właściwościach kwasowych),
- możliwie wysoka temperatura zapłonu, w celu zmniejszenia zagrożeń pożarem.

Istnieje wiele rozwiązań konstrukcyjnych układu olejowego transformatorów [193], [194]. Typowy schemat układu olejowego transformatora przedstawiono na Rys. 37 [193], [194]. W układzie tym rdzeń transformatora 1 jest całkowicie zanurzony w oleju, znajdującym się w zbiorniku 2. W celu wyrównania ciśnień, kadź ma połączenie z atmosferą 3 poprzez tzw. konserwator 4. W przypadku zwiększenia objętości oleju w kadzi, wskutek podwyższenia temperatury, nadmiar oleju przepływa do konserwatora poprzez zawór zwrotny 5. Obniżenie temperatury oleju, skutkujące zmniejszeniem jego objętości, powoduje przepływ oleju z konserwatora poprzez adsorber 6, który oczyszcza olej z zanieczyszczeń stałych, wody i rozpuszczonych gazów.



Rys. 37. Przykładowy schemat układu olejowego transformatora: 1 – rdzeń transformatora, 2 – zbiornik z olejem, 3 – połączenie z atmosferą, 4 – konserwator, 5 – zawór zwrotny, 6 – adsorber [193], [194]

Jakość oleju transformatorowego zależy od rodzaju surowca (złoża ropy naftowej), sposobu rafinacji i zastosowanych dodatków, a także technologii uszlachetniania, która pozwala na uzyskanie optymalnego składu chemicznego i właściwości fizycznych, krytycznych z punktu widzenia cech funkcjonalnych oleju [195].

Mineralne oleje transformatorowe są lekkimi frakcjami głęboko rafinowanych destylatów naftowych [195]. Pod względem chemicznym mineralne oleje transformatorowe są mieszaniną węglowodorów o strukturach parafinowych, naftenowych i aromatycznych oraz niewielkiej ilości związków chemicznych z tlenem, azotem i siarką [195].

W zależności od obecności dodatków opóźniających proces starzenia, tzw. inhibitorów utleniania, oleje transformatorowe dzielą się na trzy grupy [196], [197], [198]:

- nieinhibitowane (< 0,01% wag.),
- śladowo inhibitowane (< 0,08% wag.),
- inhibitowane (od 0,08% do 0,40% wag.).

Wymagania dotyczące właściwości dla świeżych mineralnych olejów transformatorowych zostały uszczegółowione w normie IEC 60296 [196], natomiast zestawienie testów diagnostycznych i dopuszczalnych wartości parametrów dla mineralnych olejów transformatorowych będących w eksploatacji precyzuje norma IEC 60422. Jakość oleju transformatorowego określa się przez badanie jego właściwości fizycznych, w tym szczególne właściwości elektroizolacyjnych, oraz właściwości chemicznych. Podstawowymi parametrami opisującymi właściwości elektroizolacyjne olejów transformatorowych są [196], [199]: napięcie przebicia, współczynnik stratności dielektrycznych $\text{tg}\delta$, rezystywność, przenikalność elektryczna względna. Poza właściwościami elektroizolacyjnymi, innymi parametrami fizycznymi charakteryzującymi oleje są [196], [199]: kolor i wygląd (klarowność oleju), napięcie powierzchniowe, temperatura zapłonu, temperatura płynięcia, lepkość kinetyczna, gęstość. Z kolei podstawowymi parametrami opisującymi właściwości chemiczne olejów transformatorowych są liczba kwasowa i zawartość wody [196], [199]. Innymi związkami chemicznymi, jakie dodatkowo oznacza się przy charakterystyce właściwości chemicznych oleju transformatorowego, są: siarka korozyjna i związki siarkowe o potencjale korozyjnym, 2-furfural i jego analogii, disiarczek dibenzylu (DBDS), polichlorowane bifenyle (PCB), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PCA), dodatki pasywujące metale, inhibitory utleniania.

1.8.3. Starzenie mineralnego oleju transformatorowego

Jakość oleju elektroizolacyjnego ma krytyczny wpływ na stan techniczny transformatorów, ich niezawodność pracy oraz okres eksploatacji [194], [200]. Niepożądane zjawiska pogorszenia właściwości olejów transformatorowych zachodzą głównie w czasie eksploatacji transformatorów, choć mogą rozpocząć się już na etapie wcześniejszym [201], [198]. W trakcie transportu i magazynowania może dojść do przypadkowego zawilgocenia i do zabrudzenia oleju transformatorowego zanieczyszczeniami mechanicznymi (np. pyły, piasek, produkty korozji), czy też w trakcie wymiany oleju zużytego może dojść do przypadkowego zabrudzenia oleju świeżego olejem starym [201], [198].

Procesy starzeniowe, jakie zachodzą w trakcie pracy transformatora, powodują zmianę właściwości fizykochemicznych i pogorszenie cech użytkowych oleju [200], [202]–[205], [198]. Głównymi czynnikami powodującymi starzenie się olejów są: wysoka temperatura (punktowo i okresowo pojawiająca się w transformatorze), obecność pola elektrycznego, wyładowania elektryczne niezupełne i łukowe, kontakt z wilgocią i powietrzem (obecność wody i tlenu), zawartość cząstek stałych zanieczyszczeń (np. siarka korozyjna, metale – szczególnie żelazo i miedź) [200], [202]–[205], [198]. W efekcie współdziałania tych czynników dochodzi do

licznych reakcji, w tym: utleniania, termicznego rozkładu i degradacji, kondensacji, polimeryzacji [200], [202], [203]. Z początku proces starzenia objawia się wydzielaniem kwasów organicznych (tzn. produktów utleniania się węglowodorów), w tym głównie: kwasu mrówkowego, octowego, masłowego i walerianowego [200], [202], [203]. Oprócz kwasów organicznych, olej przepracowany charakteryzuje się podwyższoną zawartością: fenoli, alkoholi, ketonów, aldehydów, laktonów oraz estrów [200], [202], [203]. Wskaźnikiem zaawansowanego stadium starzenia się oleju jest wzrost obecność złożonych frakcji, w tym: mydeł, smół, asfaltów, żywic [200], [202], [203]. Frakcje te w postaci szlamu osadzają się nie tylko na uzwojeniu transformatora, ale również na rdzeniu oraz elementach izolacji stałej pogarszając odprowadzanie ciepła z aktywnych części urządzenia [200], [202], [203].

Przyjmuje się, że dopuszczalna temperatura pracy oleju przy dostępie powietrza nie powinna przekroczyć 95°C [200], [206]. Potencjalny wzrost temperatury o 10°C pociąga za sobą nawet trzykrotnie szybsze tempo starzenia oleju transformatorowego [200], [206]. Znaczący wpływ na proces starzenia mineralnych olejów transformatorowych ma obecność pola elektrycznego [200], [205]. Dla natężenia pola elektrycznego rzędu 103 kV/m można zauważyć zmiany jakościowe w oleju objawiające się wydzielaniem wody oraz innych osadów [200], [205]. Wzrost natężenia pola do wartości 104 kV/m powoduje wydzielanie się metanu, wodoru oraz cząstek o wysokim stopniu polimeryzacji [200], [205]. Dodatkowo reakcje starzeniowe intensyfikują wyładowania typu niezupełnego [200], [205]. W pierwszej fazie powstałe gazy rozpuszczają się w oleju, jednak po przekroczeniu stanu nasycenia powstają pęcherzyki, mogące intensyfikować powstawanie wyładowań niezupełnych [200], [205].

Postępujący proces starzenia oleju mineralnego pociąga za sobą pogarszanie się jego właściwości elektroizolacyjnych. Szczególnie niebezpieczna jest zbierająca się woda w postaci emulsji, pochodząca z otoczenia (kontakt z wilgocią) oraz z procesów starzenia się oleju i izolacji stałej transformatora [203]–[205]. Obecność wody ma bezpośredni wpływ na obniżenie wytrzymałości elektrycznej, czyli tzw. spadek napięcia przebicia oleju, obniżenie rezystywności oleju oraz wzrost współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ [203]–[205].

Starzenie pogarsza nie tylko właściwości elektroizolacyjne oleju, ale również podwyższa liczbę kwasową oleju [202], [203]. Obniżenie pH i wzrost kwasowości olejów jest czynnikiem przyspieszającym degradację izolacji stałej transformatora oraz powodującym korozję części metalicznych transformatora, będących w kontakcie ze zestarzałym olejem [202], [203]. Inny efekt starzenia się oleju, a mianowicie odkładający się w transformatorze szlam i osad, jest czynnikiem blokującym prawidłowy przepływ oleju, pogarszającym chłodzenie w transformatorze i nasilającym niszczenie izolacji stałej transformatora [202], [203]. W Tabeli 14 zestawiono charakterystykę podstawowych parametrów fizykochemicznych stosowanych przy badaniu stopnia zużycia mineralnego oleju transformatorowego [199], [200].

Tabela 14. Podstawowe parametry fizykochemiczne stosowane przy testach diagnostycznych użytkowanego oleju transformatorowego i stopnia jego przepracowania [199], [200]

parametr	norma	charakterystyka
wygląd: kolor i klarowność [207], [208]	ISO 2049, ASTM1500 D	Analiza barwy oleju izolacyjnego opiera się na porównaniu z serią wzorców kolorystycznych o określonej skali. Zmian barwy oleju z jasnośłomkowego na ciemny kolor wskazuje na postępujące procesy starzeniowe, zanieczyszczenie oleju, jego degradację, ewentualne lokalne przegrzewy. Innym wskaźnikiem zanieczyszczenia oleju jest zmętnienie i zmiana klarowności oleju. Spowodowane to może być wysoką zawartością wody, czy też obecnością nierozpuszczalnego szlamu.
napięcie przebicia [209]	IEC 60156	Jest miarą zdolności oleju do wytrzymywania naprężeń elektrycznych. Pomiar napięcia przebicia jest stosunkowo szybką i wygodną metodą wykrycia wilgoci oraz zanieczyszczeń stałych w oleju izolacyjnym. Suchy i czysty olej wykazuje z natury wysokie napięcie przebicia. Zawartość wody i cząstek stałych znacznie obniża napięcie przebicia. Napięcie przebicia jest silnie uzależnione od temperatura pobierania próbek oleju. Znacząco rośnie ze wzrostem temperatury. Z tego względu badanie napięcia przebicia oleju wymaga pomiaru temperatury próbki i umieszczenia wartości tego parametru w protokole pomiarowym.
liczba kwasowa [211], [212]	IEC 62021-1, IEC 62021-2	Jest miarą kwasowości oleju, wyraża ilość KOH potrzebną do zubożenia wszystkich istniejących wolnych związków kwasowych zawartych w 1 g oleju. Wzrost liczby kwasowej jest zwykle spowodowany obecnością związków kwasowych, takich jak kwasy karboksylowe, które powstają w wyniku reakcji utleniania w oleju transformatorowym. Kwasy organiczne i inne produkty utleniania w połączeniu z wodą i zanieczyszczeniami stałymi pogarszają właściwości dielektryczne oleju. Wzrost kwasowości przyspiesza również degradację izolacji celulozowej, a także jest przyczyną korozji metalowych części transformatora. Szybkość wzrostu liczby kwasowej eksploatowanego oleju jest dobrym wskaźnikiem tempa starzenia oleju. Przyjmuje się, że przyspieszenie procesów wydzielania się szlamów i osadów oraz degradacji celulozy następuje, gdy liczba kwasowa oleju jest większa od 0,1 mg KOH/g. Poziomą liczbę kwasową jest używany jako ogólna wskazówka do określenia, kiedy olej powinien zostać wymieniony lub regenerowany.

Tabela 14. (ciąg dalszy) Podstawowe parametry fizykochemiczne stosowane przy testach diagnostycznych użytkowanego oleju transformatorowego i stopnia jego przepracowania [199], [200]

parametr	norma	charakterystyka
zawartość wody [210]	IEC 60814	Woda w oleju pojawia się głównie w wyniku wnikania wilgoci z atmosfery na skutek nieszczelności obudowy transformatora, albo podczas niewłaściwej konserwacji wewnętrznych elementów transformatora. Woda jest również produktem ubocznym reakcji, jakie mogą zachodzić w czasie eksploatacji transformatora, np. reakcje depolimeryzacji (rozkładu) celulozowej izolacji trwałej w transformatorze w warunkach podwyższonego pH. Obecność wody jest niekorzystna z dwóch powodów: a) obniża wytrzymałość dielektryczną oleju; b) jest źródłem tlenu, który bierze udział w reakcjach utleniania odpowiadających za proces starzenia się oleju.
współczynnik strat dielektrycznych i rezystywność [213]	IEC 60246	Parametry te są bardzo wrażliwe na obecność cząstek stałych, rozpuszczonych w oleju cząstek polarnych i jonowych oraz koloidów. Zmiany poziomów zanieczyszczeń można monitorować za pomocą pomiaru tych parametrów nawet wtedy, gdy stężenie zanieczyszczeń jest tak niewielkie, że zbliża się do granicy wykrywalności chemicznej. Ogólnie istnieje związek między współczynnikiem strat dielektrycznych a rezystywnością, przy czym rezystywność maleje w miarę jak współczynnik strat dielektrycznych wzrasta. Zwykle nie jest konieczne przeprowadzanie obu testów na tym samym oleju. Analiza współczynnika strat dielektrycznych jest bardziej powszechnym testem. Starzeniu oleju towarzyszy pogorszenie właściwości dielektrycznych oleju, co wiąże się ze wzrostem wartości współczynnika strat dielektrycznych i obniżeniem rezystywności. Wartości obu parametrów są wrażliwe na zmiany temperatury i stopnia zawilgocenia oleju.
napięcie powierzchniowe [214], [215]	ASTM D971, EN 14210	Na podstawie wartości tego parametru można określić obecność nawet bardzo małych stężeń rozpuszczonych substancji polarnych. Obniżenie się wartości napięcia powierzchniowego poniżej wartości granicznej mówi o tworzeniu i wytrącaniu się szlamów w oleju.
temperatura zapłonu [216]	ISO 2719	Jest parametrem charakteryzującym oleje transformatorowe pod względem skłonności do tworzenia mieszanek palnych. Parametr ten określa minimalną temperaturę, w której olej generuje taką ilość pary, przy której ulega zapaleniu się po zbliżeniu płomienia. Może być zatem stosowany do określenia łatwopalności oleju

		<p>w trakcie jego transportu, składowania i eksploatacji. Oleje transformatorowe powinny charakteryzować się możliwie wysoką temperaturą zapłonu w celu zmniejszenia zagrożeń pożarowych. Starzenie oleju mineralnego wiąże się z obniżeniem temperatury zapłonu. Miejscowe przegrzania i elektryczne wyładowania w czasie eksploatacji transformatora prowadzą do niepożądanego tworzenia lekkich lotnych frakcji węglowodorowych. Skutkuje to obniżeniem temperatury zapłonu oleju.</p>
--	--	---

1.8.4. Diagnostyka mineralnego oleju transformatorowego

Olej transformatorowy wymaga okresowych badań diagnostycznych umożliwiających określenie jego przydatności lub ograniczeń do dalszego użytkowania [200], [198]. Spadek wartości parametrów użytkowych oleju do krytycznych granic, będący efektem procesu „starzenia się” oleju, zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia poważnej awarii transformatora [200], [198]. Badania kontrolne umożliwiają podjęcie odpowiednio wczesnych środków zaradczych. Wytyczne w zakresie badań mineralnego oleju transformatorowego będącego w użytku zostały sprecyzowane we wspomnianej już międzynarodowej normie IEC 60422 [199].

Norma IEC 60422 rozróżnia trzy rodzaje badań, tj. rutynowe, uzupełniające i specjalistyczne [199]. Badania rutynowe są pomiarami wykonywanymi okresowo, umożliwiającymi uzyskanie podstawowych informacji o stanie oleju mineralnego w warunkach ciągłej pracy transformatora. Badania uzupełniające obejmują pomiary dodatkowe i wykonywane są wówczas, kiedy w ramach badań rutynowych jeden (lub więcej) z parametrów oleju okazał się niezadowolający. W zakres badań specjalistycznych wchodzi pomiary wykonywane w szczególnych przypadkach (np. przy wymianie oleju).

Ponadto, norma IEC 60422 definiuje standardy jakościowe dla badanych parametrów oleju wprowadzając następujące poziomy jakości: dobry, zadowolający oraz niezadowolający [199]. Graniczne wartości dopuszczalne dla poszczególnych parametrów oleju są uzależnione od kategorii transformatora, a ściślej wartości napięcia nominalnego [199]. Dla każdego z poziomów jakości, norma IEC 60422 podaje zalecenia w zakresie dalszego postępowania prewencyjnego w celu zapobiegania procesom starzenia się oleju [199]. Gdy kontrolny stan jakości danego parametru oleju jest „dobry”, zalecanym działaniem jest przestrzeganie rutynowego programu badań. W przypadku wyniku „zadowolający” – rekomendowanym działaniem jest zwiększenie częstotliwości badań lub też ich zakresu. Jeżeli wynik jest „niezadowolający” i nie mieści się w granicach dopuszczalnych, należy podjąć działania naprawcze.

W praktyce w zakresie działań mających na celu poprawę parametrów jakościowych mineralnych olejów transformatorowych można wyróżnić trzy metody [198], [200], [205], [217]:

- obróbka oleju za pomocą urządzenia próżniowego wyposażonego w odpowiednie filtry. Podczas tego zabiegu można liczyć na poprawę tylko niektórych parametrów oleju, a ściślej obniżenie zawartości rozpuszczonej wody, gazów oraz zanieczyszczeń stałych.

- wymiana oleju na świeży, bądź użytkowany spełniający normy jakościowe.
- regeneracja oleju na złożu sorpcyjnym, będąca opcją szczególnie atrakcyjną ekologicznie i ekonomicznie w stosunku do konieczności zakupu nowego oleju. Dzięki tej metodzie możliwe jest usunięcie produktów zesterzenia oleju i przywrócenia parametrów oleju do poziomu porównywalnego z charakterystyką oleju świeżego. Poza skuteczną eliminacją zanieczyszczeń z cyrkulującego oleju, metoda ta umożliwia również usuwanie zanieczyszczeń z części aktywnej transformatora oraz z impregnowanej izolacji stałej.

Wytyczne określone w normie IEC 60422 ułatwiają podejmowanie optymalnych decyzji w zakresie użytkowania oleju transformatorowego, konserwacji i serwisowania transformatorów oraz efektywnego zarządzania majątkiem sieci energetycznych [194]. Nominalny czas życia transformatorów przyjmuje się na 25-35 lat, a możliwy do osiągnięcia wydłużony okres eksploatacji transformatora szacuje się na 50 lat [194]. Przestrzeganie zaleceń normy IEC 60422 w zakresie diagnostyki oleju transformatorowego, podejmowanie działań prewencyjnych w celu ochrony oleju przed procesem starzenia się oraz uskutecznianie metod mających na celu cofnięcie procesów starzeniowych są zabiegami przyczyniającymi się do wydłużenia czasu życia transformatora [194].

1.8.5. Regeneracja mineralnego oleju transformatorowego

Regeneracja olejów transformatorowych jest jednym z ważniejszych zabiegów, które przyczyniają się do wydłużenia czasu eksploatacji transformatora i utrzymania niezawodności przesyłu energii [218]–[220]. Jest procesem, w którym zanieczyszczenia oraz produkty starzenia usuwane są z oleju transformatorowego w celu przywrócenia parametrów użytkowych oleju do stanu porównywalnego z charakterystyką oleju nowego [218]–[220].

Decyzja o optymalnym wyborze czasu na regenerację powinna zapaść na podstawie protokołów badań z jednoczesnym uwzględnieniem wyników oznaczeń poszczególnych parametrów oleju [198], [200], [203]. Pomocnym narzędziem w tym zakresie mogą być omówione już wcześniej wytyczne określone w normie IEC 60422. Operator transformatora z przepracowanym olejem sam musi rozstrzygnąć dylemat, kiedy olej powinien podlegać regeneracji [198], [200], [203]. W praktyce przemysłowej decyzja ta zazwyczaj uzależniona jest od rangi urządzenia w systemie i ceny jego zakupu [198], [200], [203]. Dla transformatorów systemu dystrybucji energii regeneracja jest zamawiana przy niższych wartościach zesterzenia się oleju i jest odpowiednio koordynowana z przeglądem lub z naprawą urządzenia [198],

[200], [203]. Podobnie dla transformatorów o dużej mocy, jak np. transformatory piecowe – w tym przypadku wskazane jest wcześniejsze przeprowadzenie regeneracji [198], [200], [203].

W praktyce przemysłowej proces regeneracji oleju obejmuje następujące etapy [198], [219]–[221]:

- obróbka oleju z użyciem odpowiednich filtrów usuwających stałe zanieczyszczenia,
- przepływ oleju przez układ kilku kolumn regeneracyjnych wypełnionych adsorbentem,
- suszenie próżniowe wraz z odgazowaniem,
- dodanie sztucznego inhibitora utleniania.

Dobór szczegółowych parametrów procesu regeneracji optymalizuje się na podstawie charakterystyki oleju z ostatnich protokołów pomiarów [198], [203], [219]–[221]. Najważniejszym etapem regeneracji oleju transformatorowego jest fizykochemiczny proces oczyszczania w kolumnach sorpcyjnych. Adsorbentami stosowanymi komercyjnie są: ziemia Fullera, tlenek glinu aktywowany, węgiel aktywowany, kaolin [203], [217], [221], [222]. W praktyce przemysłowej w celu osiągnięcia właściwego efektu regeneracji olej kontaktuje się z adsorbentem zwykle przez okres około 40 minut [203], [217]. Cykle regeneracyjne w kolumnach sorpcyjnych powtarza się kilkakrotnie, aż do osiągnięcia zakładanych wartości parametrów oleju [203], [217], [219]. Ilość cykli zależy od stopnia zesterzenia oleju [203], [217], [219]. Prędkość cyrkulacji dobierana jest w zależności od średnicy kolumn i rodzaju ich wypełnienia [203], [217], [219]. W celu monitorowania skuteczności procesu prowadzi się pomiary kontrolne parametrów oleju i izolacji transformatora. Proces regeneracji kończy dodanie do oleju inhibitora opóźniającego procesy utleniania [203], [217], [219]. Jako inhibitor dodaje się 2,6-bis(1,1-dimetyloetylo)-4-metylofenol do poziomu około 0,35% masy oleju [198], [200]. Na parametry oleju po regeneracji udzielana jest kilkuletnia gwarancja, pod warunkiem prawidłowej eksploatacji transformatora oraz wykonywania okresowych pomiarów kontrolnych parametrów oleju [198], [200], [219]. Proces regeneracji oleju jest niezwykle korzystny dla środowiska, pozwala bowiem na zmniejszenie ilości odpadów w postaci olejów przepracowanych. W trakcie regeneracji powstaje bardzo mała ilość odpadu olejowego, który już nie nadaje się do dalszego użytku. Jest to zaledwie około 2% całkowitej masy regenerowanego oleju [203], [204].

W praktyce przemysłowej regenerację oleju przeprowadza się za pomocą mobilnej stacji serwisowej wyposażonej w elementy technologii monitorowane komputerowo oraz zawierającej podręczne stanowisko badawcze oleju [217]. Mobilna stacja jest zazwyczaj usytuowana możliwie blisko transformatora na potrzeby włączenia w obieg olejowy transformatora [217]. W momencie włączenia i później odłączenia mobilnej stacji z obiegu olejowego konieczne jest wyłączenie transformatora z ruchu [217]. Transformator może

pracować w trakcie przeprowadzanej regeneracji [217]. Proces regeneracji oleju jest sterowany i nadzorowany komputerowo.

Olej może być regenerowany nie tylko bezpośrednio na stanowisku transformatora, ale również ze zbiorników magazynujących przepracowane oleje, pochodzących zazwyczaj od firm zajmujących się usługami serwisowania olejów [203], [219]. Gromadzony w nich olej pochodzi z naprawianych transformatorów, z wymiany zużytego oleju, ze złomowanych urządzeń i z wymiany oleju w przetłącznikach zaczełów [203], [219]. W praktyce na potrzeby przeprowadzania tego procesu regeneracji wykorzystuje się dwa zbiorniki wielkości cysterny kolejowej: jeden służy do magazynowania zużytego oleju, natomiast drugi – do gromadzenia oleju po regeneracji nadającego się do ponownego użycia [203], [219].

Na rynku krajowym liderami w zakresie regeneracji przepracowanych olejów transformatorowych są firmy: Energo-Complex, Ekofluid, Ad Moto Rafał Zawisz.

Regeneracja pod wieloma względami jest korzystniejszą alternatywą niż wymiana oleju na nowy [203], [204], [217], [219]. Jest również atrakcyjnym ekonomicznie rozwiązaniem. W większości przypadków koszt regeneracji zawiera się między 50% a 60% kosztów wymiany oleju [203], [204], [217], [219]. Proces ten jest wysoce skuteczny. Parametry jakościowe oleju transformatorowego po regeneracji są porównywalne z właściwościami oleju fabrycznie nowego, a ich utleniająca stabilność może być nawet nieco lepsza [203], [204], [217], [219]. Regeneracja wiąże się również z innymi korzyściami technicznymi, a w szczególności [203], [204], [217], [219]:

- możliwość efektywnego usuwania zanieczyszczeń zgromadzonych w izolacji celulozowej. Przyczynia się to do wydłużenia żywotności izolacji stałej transformatora, a tym samym podwyższenia niezawodności i trwałości transformatora. W przypadku zwykłej wymiany oleju z procedurą mycia i płukania kadzi oraz uzwojeń zazwyczaj udaje się usunąć jedynie niewielką ilość zanieczyszczeń z izolacji.
- możliwość realizacji procesu w trakcie pracy transformatora bez konieczności długich przestołów. Prowadzi to do oszczędnego i efektywnego wykorzystania zasobów.
- obniżenie ryzyka ekologicznego i ograniczenie problemów związanych z likwidacją odpadów niebezpiecznych oraz ich transportem. W trakcie regeneracji powstaje bardzo mała ilość odpadu olejowego, który już nie nadaje się do dalszego użytku - zaledwie około 2% całkowitej masy regenerowanego oleju.

2. CEL I ZAKRES PRACY BADAWCZEJ

Przeanalizowana w niniejszej pracy literatura przedmiotu w temacie przetwórstwa katalizatorów samochodowych ukierunkowana jest na odzysk cennych gospodarczo platynowców (PGM). Wtórne pozyskiwanie PGM ze zużytych katalizatorów, mimo że PGM stanowią zaledwie 0,5% masy katalizatora², jest ekonomicznie i ekologicznie korzystniejsze, niż produkcja pierwotna ze surowców naturalnych. Odzysk PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych prowadzi do zagospodarowania jedynie znikomej części masy katalitycznej. Pozostałość z masy katalitycznej po procesach odzysku PGM jest gromadzona w pirometalurgicznych żuźlach i w roztworach po hydrometalurgicznym przerobieniu. Zużyte nośniki ceramiczne katalizatorów bez odpowiedniej technologii przetwarzania stanowią odpad, którego składowanie obciąża środowisko naturalne. Skala tego problemu jest duża, biorąc pod uwagę wielkość rynku samochodów spalinowych i podwyższającą się średnią wieku pojazdów na drogach. Odpadowy monolit ceramiczny na bazie kordierytu może być źródłem wtórnym pozyskania przemysłowo użytecznych materiałów, takich jak bemit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$), γ -tlenek glinu ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), wodorotlenek magnezu (Mg(OH)_2), metaliczny glin czy magnez. Materiały te co prawda nie są tak cenne rynkowo jak PGM, ale znajdują szerokie spektrum zastosowań w przemyśle.

Koncepcja kompleksowego podejścia do recyklingu zużytych katalizatorów samochodowych jest stosunkowo nowym tematem podejmowanym w publikacjach z ostatnich lat. Szersza perspektywa spojrzenia na recykling odpadowych katalizatorów i odzysk innych surowców poza frakcją PGM jest zbieżna ze współczesnym trendem w kierunku opracowywania technologii „zero-odpadowych” w układach o obiegu zamkniętym.

Ograniczeniem w zakresie przetwórstwa odpadowych ceramicznych monolitów katalitycznych opartych na kordierycie są specyficzne właściwości kordierytu, tj. wysoka odporność termiczna i chemiczna. Propozycje literaturowe metod przetwarzania ceramicznego odpadowego nośnika katalitycznego dotyczą pozyskania z niego substancji aktywnych sorpcyjnie, takich jak bemit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) lub γ -tlenek glinu ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Wadą tych metod jest to, że są wysoce energochłonne (np. metoda alkalicznego prażenia z temperaturą $\geq 600^\circ\text{C}$, kalcynacja $500^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$) i wymagają zastosowania silnie korozyjnych, toksycznych i groźnych dla środowiska reagentów (np. ług sodowy, kwas siarkowy). Pomniejsza to znacząco bilans potencjalnych korzyści z realizacji procesu recyklingu

² pod pojęciem katalizatora ceramicznego wzięto pod uwagę monolit ceramiczny wraz z washcoatem i aktywną katalitycznie frakcją PGM

wskazanymi w literaturze metodami przetwarzania i zagospodarowania odpadowego kordierytu.

Mając na uwadze mankamenty literaturowych koncepcji oraz potrzebę zagospodarowania odpadowego kordierytu wynikającą z założeń gospodarki obiegu zamkniętego, jako cel badawczy pracy przyjęto opracowanie alternatywnej w stosunku do propozycji literaturowych, przyjaznej dla środowiska i wpisującej się w trend „green chemistry”, metodologii przetwórstwa odpadowych ceramicznych monolitów katalitycznych wraz z jej eksperymentalną weryfikacją. Zaproponowana w pracy, koncepcja przetwórstwa i zagospodarowania ceramicznego monolitu z odpadowych katalizatorów samochodowych w kierunku pozyskania z nich materiału o właściwościach sorpcyjnych opiera się na jego przetworzeniu za pomocą innowacyjnego urządzenia, jakim jest młyn elektromagnetyczny.

W pracy sformułowano hipotezę, że młyn elektromagnetyczny może stanowić skuteczne narzędzie na potrzeby aktywacji powierzchniowej kordierytu. Przyjęto tezę, że przetwarzanie w młynie elektromagnetycznym, przy odpowiednim doborze warunków realizacji procesu i parametrów pracy młyna, umożliwi przekształcenie kordierytu do postaci aktywnego sorpcyjnie złoża.

Zakres pracy obejmował:

- eksperymentalne testy wstępne w zakresie zastosowania aktywowanego w młynie kordierytu jako złoża sorpcyjnego na potrzeby oczyszczania/regeneracji zużytych olejów transformatorowych.
- testy porównawcze z użyciem jako złoża sorpcyjnego adsorbentów komercyjnych, posiadających podobieństwa w składzie chemicznym do kordierytu (zawartość tlenkowych związków glinu, magnezu lub krzemu) oraz wyróżniających się wysokim powinowactwem sorpcyjnym do zanieczyszczeń powszechnie występujących w olejach transformatorowych.
- analizę właściwości fizykochemicznych otrzymanych próbek materiału kordierytowego aktywowanego powierzchniowo w młynie elektromagnetycznym. Zakres analiz fizykochemicznych dotyczył oznaczeń parametrów, które są uważane jako kluczowe i krytyczne w zakresie kształtowania właściwości sorpcyjnych i są powszechnie stosowane w metodologii badawczej dotyczącej materiałów sorpcyjnych. Badania uwzględniały, między innymi: charakterystykę ziarnistości metodą IPS-U, oznaczenia powierzchni właściwej metodą BET, analizę składu chemicznego powierzchni metodą SEM-EDS.

- wyznaczenie ogólnej zależności opisującej jak zmienia się powierzchnia właściwa kordierytu w czasie na podstawie wyników pomiarów BET dla różnych punktów czasowych.
- wyznaczenie zależności opisującej zmiany w charakterystyce ziarnowej kordierytu w czasie (tj. zmiana kształtu i rozmiaru ziaren) wpływają na zmianę powierzchni właściwej na podstawie wyników oznaczeń ziarnistości metodą IPS-U.
- opracowanie modelu i zależności stanowiącej użyteczne narzędzie na potrzeby poznania specyfiki zmian powierzchni właściwej kordierytu podczas aktywacji powierzchniowej w młynie elektromagnetycznym.

Podjęte w ramach pracy doktorskiej prace badawcze stworzyły podstawy merytoryczne wraz z bazą eksperymentalną dla opracowania przyjaznej dla środowiska efektywnej ścieżki przetwórstwa i zagospodarowania kordierytu z odpadowego katalizatora samochodowego. Rozwijana w pracy koncepcja przetwórstwa odpadowych monolitów ceramicznych umożliwiła maksymalizację potencjalnych korzyści z recyklingu. Natomiast zastosowane modele matematyczne i zależności, pozwalające na opis mechanizmów aktywacji złoża sorpcyjnego w młynie elektromagnetycznym, stanowią oryginalne rozwiązanie zaprezentowanego w pracy doktorskiej problemu naukowego. Dodatkowo koncepcja zastosowania odpadowego nośnika ceramicznego jako materiału sorpcyjnego na potrzeby filtracji olejów ma potencjał aplikacyjny i objęto ją zgłoszeniem patentowym do UP RP z dnia 07.04.2022 „Sposób wytwarzania materiału aktywnego adsorpcyjnie na potrzeby regeneracji olejów” P.440877 (WIPO ST 10/C PL440877) Zgłaszający: POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, Polska, autorzy – R. Zawisz, A. Fornalczyk, J. Willner, A. Niemczyk-Wojdyła.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. Materiały i odczynniki

Do celów eksperymentalnych w pracy w wykorzystano następujące odczynniki chemiczne:

- 2-propanol cz.d.a., C_3H_8O (Chempur),
- chloran sodu min. 99%, $NaClO_3$ (Chempur),
- chlorek potasu roztwór 3 M do przechowywania elektrod pH, 3 M KCl (Mettler Toledo),
- Defatex - koncentrat do odtłuszczania powierzchni,
- dioktylosulfobursztynian sodu $\geq 97\%$ cz.d.a., $C_{20}H_{37}NaO_7S$ (Sigma-Aldrich),
- fenoloftaleina, $C_{20}H_{14}O_4$ (Chempur),
- ksylen cz.d.a., C_8H_{10} (Chempur),
- kwas mrówkowy roztwór 60%, CH_2O_2 (Chempur),
- kwas solny roztwór mianowany 2 mol/dm³, 2 M HCl (Chempur),
- kwas szczawiowy, $C_2H_2O_4$ (Sigma-Aldrich),
- kwaśny ftalan potasu cz.d.a., $C_8H_5KO_4$ (Avantor),
- odczynniki Karla Fischera do kulometrycznego oznaczenia zawartości wody (Merck Millipore),
- odpadowy ceramiczny katalizator samochodowy z trójfunkcyjną warstwą katalityczną – dostarczony przez jedną z firm zajmujących się skupem tego typu odpadów
- próbki oleju transformatorowego nr 1, 2 i 3 pobrane z trzech różnych źródeł – materiał użyty przez spółkę Enea Operator - Oddział Południowy,
- sita molekularne granulowane, typ 4A (Chempur),
- tlenek glinu aktywowany rozmiar ziaren $< 0,500$ mm, (Sigma-Aldrich),
- woda destylowana,
- wodorotlenek potasu cz.d.a., KOH (Avantor),
- wodorowęglan sodu, $NaHCO_3$ (Chempur),
- ziemia Fullera rozmiar ziaren $< 0,500$ mm, (Sigma-Aldrich).

3.2. Analizy fizykochemiczne materiałów

Analizę jakościową materiału ceramicznego wyizolowanego z odpadowego katalizatora samochodowego wykonano metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRPD, X-ray

powder diffractometry) za pomocą dyfraktometru proszkowego PANalytical X'pert PRO MPD z użyciem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1540598$ nm), napięcie 40 kV, natężenie 30 mA.

Zwartości PGM w próbce wyjściowej odpadowego katalizatora samochodowego i w kwasowym roztworze ekstrakcyjnym, otrzymanym według metody opisanej w rozdziale 3.3.1, oznaczono metodą spektrometrii emisji atomowej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES) przy użyciu spektrometru ICP-AES JY 2000.

Charakterystykę ziarnową próbki katalizatora odpadowego i kontrolną analizę ziarnistości materiału ceramicznego wyizolowanego z odpadowego katalizatora samochodowego według metody opisanej w rozdziale 3.3.1 przeprowadzono metodą przesiewania na sucho za pomocą wibracyjnej wytrząsarki sitowej Multiserw Morek z zestawem sit laboratoryjnych o następujących wymiarach: 0,100 mm; 0,200 mm; 0,300 mm; 0,400 mm; 0,500 mm.

Pomiary wielkości ziaren z użyciem analizatora składu ziarnowego w podczerwieni IPS-U (Infrared Particle Sizer) firmy Kamika Instruments wykonano dla wybranych próbek kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym oraz próbki referencyjnej, tj. kordierytu nieaktywowanego (Tabela 23, rozdział 4.4.2; rozdział 4.5).

Charakterystykę teksturalną: oznaczenie powierzchni właściwej metodą BET (metoda izotermy adsorpcji – Brunauer, Emmet i Teller) oraz objętości i średniego wymiaru porów według metody BJH (metoda Barreta, Joynera, Halendy), przeprowadzono dla wybranych próbek kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym oraz próbek porównawczych, tj. kordierytu aktywowanego bez młyna elektromagnetycznego oraz kordierytu nieaktywowanego (Tabela 25, rozdział 4.4.3). Analizowane próbki przed pomiarami właściwymi właściwości powierzchniowych poddane były procedurze wstępnego odgazowania w celu usunięcia zaadsorbowanych z powierzchni próbki gazów i par. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w temperaturze 77 K wyznaczono na automatycznym analizatorze powierzchni NOVA 2200 firmy Quantachrome. Uzyskane krzywe izotermy adsorpcji zostały następnie poddane analizom metodą BET oraz BJH.

Mikroanalizę rentgenowską składu chemicznego powierzchni za pomocą techniki SEM-EDS wykonana dla wyselekcjonowanej próbki kordierytu aktywowanego oraz próbki referencyjnej, tj. kordierytu nieaktywowanego (Tabela 26, rozdział 4.4.3). Oznaczenia wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Philips XL-30 wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (detektor EDS) firmy EDAX. Badania przeprowadzono w trybie wysokopróżniowym przy napięciu 15 kV.

Na potrzeby analiz zmian powierzchni właściwej kordierytu w czasie (rozdział 4.5) przeprowadzono oznaczenia powierzchni właściwej metodą BET oraz ziarnistości metodą IPS-U dla następujących próbek: próbka wyjściowa kordierytu z odpadowego materiału katalitycznego przed aktywacją w młynie elektromagnetycznym; próbki kordierytu (5 sztuk)

aktywowane w młynie elektromagnetycznym metodą na mokro z użyciem 10% roztworu kwasu szczawiowego (rozdział 3.3.2.1.2) różniące się czasami aktywacji: 20, 40, 60, 80 i 100 sekund. W oznaczeniach metodą IPS-U zastosowano pomiar z podziałem na 250 klas ziarnowych (po kalibracji analizatora) przy zakresie od 0,0005 mm do 0,500 mm. Pierwsza frakcja uwzględniała ziarna o wielkości od 0,0005 mm do 0,002 mm. Każda kolejna frakcja począwszy od frakcji numer 2 rozpoczynała się od wielkości ziaren będących górną granicą frakcji wcześniejszej i miała zawsze taki sam zakres przedziałowy ustalony na 0,002 mm.

Analizę fizykochemiczną parametrów użytkowych próbek oleju transformatorowego w stanie wyjściowym (przed testami sorpcyjnymi) i po próbie regeneracji wykonywano zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 3.3.4.

3.3. Metoda badawcza

3.3.1. Chemiczna obróbka próbki odpadowego materiału katalitycznego

Materiałem wyjściowym w zakresie badań były odpadowe ceramiczne katalizatory samochodowe z pojazdów o silnikach benzynowych, dostarczone przez jedną z firm zajmujących się skupem tego typu odpadów. Dołączona do materiału karta charakterystyki wskazywała, że pod względem pochodzenia katalizatory były trójfunkcyjnymi katalizatorami samochodowymi.

Surowy odpadowy monolit ceramiczny zawierający washcoat z fazą katalityczną został poddany standardowej procedurze wstępnego przygotowania do właściwej obróbki chemicznej.

Procedura wstępnego przygotowania odpadowego materiału katalitycznego obejmowała następujące po sobie czynności:

- oczyszczanie na sucho przez przedmuch sprężonym powietrzem w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych z warstwy powierzchniowej,
- mycie w łaźni ultradźwiękowej w wodnym roztworze z dodatkiem koncentratu odtłuszczającego DEFATEX w proporcji objętościowej 20/1 (woda/koncentrat) w warunkach temperaturowych 50°C i w czasie 1 godziny (Rys. 38),
- wstępne kruszenie za pomocą uderzeń mechanicznych młotkiem i dalsze rozdrobnienie oraz homogenizacja w młynie kulowym na potrzeby otrzymania próbki ziarnowej o klasie ziaren poniżej 0,500 mm (Rys. 39),

- charakterystyka ziarnowa otrzymanej próbki odpadowego materiału katalitycznego przeprowadzona za pomocą analizy sitowej (Rys. 40).



Rys. 38. Łażnia ultradźwiękowa Ultron wykorzystana do przygotowania próbek nośnika ceramicznego



(a)

(b)

Rys. 39. Nośnik ceramiczny katalizatora samochodowego: (a) - po ręcznym kruszeniu oraz (b) - -po homogenizacji w młynie kulowym



Rys. 40. Wyrząsarka laboratoryjna Multiserw Morek

Proces przerobu hydrometalurgicznego zużytych katalizatorów samochodowych w celu odzysku z nich platynowców nie stanowił integralnej części niniejszej pracy, dlatego też poniżej przytoczono jedynie główne założenia tego etapu. Właściwa obróbka chemiczna umożliwiająca oddzielenie frakcji PGM od ceramicznego podłoża została przeprowadzona w oparciu o metodę literaturową [132]. Pierwszym etapem chemicznej obróbki próbki odpadowego katalizatora była redukcja fazy tlenkowej PGM do fazy metalicznej prowadzona w następujących warunkach: 15% wodny roztwór HCOOH jako czynnik redukujący; stężenie materiału katalitycznego w masie reakcyjnej 10%; temperatura 60°C; czas 1 godzina; szybkość mieszania 250 rpm. Po etapie redukcji, próbka odpadowego katalizatora została poddana kwasowemu trawieniu. Warunki w jakich prowadzono kwasowe trawienie były następujące: 2,0 M HCl z dodatkiem 1,5 M NaClO₃; temperatura 90°C; czas 2 godziny. W rezultacie stałą fazę PGM przekształcono do rozpuszczonych form chloro-kompleksów, które przeszły do roztworu trawiącego.

Wydajność ekstrakcji frakcji PGM W_{PGM} kalkulowano ze wzoru:

$$W_{\text{PGM}} = \left(\frac{M}{M_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

gdzie M_0 i M to zawartości danego metalu odpowiednio w próbce wyjściowej odpadowego katalizatora i w kwasowym roztworze ekstrakcyjnym, oznaczone za pomocą metody ICP-AES.

Otrzymana skuteczność ekstrakcji PGM wynosiła: Pd=93,5%, Pt=93,8%, Rh=94,2%. Z kolei nieprzereagowaną pozostałość stałą materiału ceramicznego oddzielono od roztworu trawiącego poprzez filtrację podciśnieniową, a następnie przemywano kilkakrotnie naprzemiennie: wodnym roztworem NaHCO₃ i czystą wodą, a w końcowym etapie osuszono

w temperaturze 50°C przez 12 godzin. Otrzymany proszek materiału ceramicznego poddano kontrolnej analizie sitowej, która potwierdziła, że wyizolowany materiał jest klasy ziarnowej z zakresu poniżej 0,500 mm. Analiza jakościowa proszku materiału ceramicznego przeprowadzona techniką XRPD potwierdziła, że główną fazę ceramicznego materiału stanowił kordieryt. Otrzymany w ten sposób materiał kordierytowy był w toku dalszych badań poddawany fizykochemicznej aktywacji w młynie elektromagnetycznym według metody opisanej w rozdziale 3.3.2. Materiał ten stanowił także próbkę odniesienia na potrzeby analiz porównawczych zmian we właściwościach fizykochemicznych kordierytu po aktywacji w młynie elektromagnetycznym.

3.3.2. Fizykochemiczna aktywacja materiału kordierytowego

3.3.2.1. Aktywacja z użyciem młyna elektromagnetycznego

Surowcem, który poddano fizykochemicznej aktywacji w młynie elektromagnetycznym był materiał kordierytowy o składzie granulometrycznym z zakresu poniżej 0,500 mm pozyskany z odpadowego katalizatora samochodowego według metody opisanej w rozdziale 3.3.1. Na potrzeby badań użyto młyn elektromagnetyczny firmy GlobeCore, typ AVS-150. Aktywację fizykochemiczną materiału kordierytowego realizowano w dwóch głównych wariantach, tzw. metodą na sucho i metodą na mokro, z zastosowaniem zmiennych czasów aktywacji w młynie elektromagnetycznym.

W wyniku procesu otrzymano 18 próbek materiału kordierytowego różniących się metodą aktywacji i czasem aktywacji. Otrzymane próbki aktywowanego materiału kordierytowego zostały poddane testom próbnym w zakresie ich zastosowania jako złoża sorpcyjnego na potrzeby oczyszczania i regeneracji przepracowanych olejów transformatorowych.

Wyselekcjonowane próbki aktywowanego materiału kordierytowego zostały poddane wybranym analizom fizykochemicznym, tj. charakterystyce ziarnowej metodą IPS-U; analizie teksturalnej: oznaczenie powierzchni właściwej metodą BET (metoda izotermy adsorpcji – Brunauer, Emmet i Teller) oraz objętości i średniego wymiaru porów według metody BJH (metoda Barreta, Joynera, Halendy); mikroanalizie rentgenowskiej składu chemicznego powierzchni za pomocą techniki SEM-EDS, zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 3.2.

3.3.2.1.1. Metoda na sucho

Przetwarzanie w młynie elektromagnetycznym metodą na sucho polegało na użyciu jako wsadu reakcyjnego materiału kordierytowego wraz z mielnikami ferromagnetycznymi. Użyte na potrzeby badań mielniki ferromagnetyczne posiadały cylindryczny kształt i charakteryzowały się jednakowymi wymiarami (długość/średnica): 15/3 mm.

Dla pojedynczego cyklu pracy młyna elektromagnetycznego założono stałą masę przetwarzanego materiału kordierytowego, tj. 600 g i stałą proporcję wagową ferromagnetycznych mielników do przetwarzanego materiału kordierytowego wynoszącą 1/2. Uzyskany stopień wypełnienia komory roboczej wsadem reakcyjnym wynosił 11% objętościowych komory roboczej młyna i był w zakresie zgodnym z referencjami literaturowymi [155], [171], [173].

Przeprowadzono 6 prób aktywacji materiału kordierytowego w młynie elektromagnetycznym stosując zmienne czasy aktywacji w młynie elektromagnetycznym: 20, 40, 60, 80, 100, 120 sekund. Uzyskano w ten sposób sześć próbek materiału kordierytowego aktywowanego metodą na sucho o różnych czasach aktywacji w młynie elektromagnetycznym.

Próby aktywacji materiału kordierytowego poprzedzone były testami kontrolnymi w zakresie prawidłowego doboru ilości mielników ferromagnetycznych w komorze roboczej młyna elektromagnetycznego. W tym celu pustą komorę roboczą młyna wypełniono ustaloną na potrzeby testów ilością mielników ferromagnetycznych (300 g), a następnie uruchomiono młyn elektromagnetyczny. Test kontrolny opierał się na wzrokowej obserwacji zachowania się mielników w komorze roboczej w warunkach działania pola elektromagnetycznego. Zaobserwowany intensywny ruch mielników ferromagnetycznych w komorze roboczej młyna stanowił potwierdzenie, zgodnie z referencjami literaturowymi, prawidłowego doboru ilości mielników, tzn. poniżej poziomu krytycznego, dla którego ustaje ruch mielników ferromagnetycznych [173].

3.3.2.1.2. Metoda na mokro

Przetwarzanie w młynie elektromagnetycznym metodą na mokro polegało na użyciu jako wsadu reakcyjnego mieszaniny składającej się z materiału kordierytowego wraz z mielnikami ferromagnetycznymi zawieszonymi w 600 ml fazy płynnej. Metodą na mokro zrealizowano w dwóch wariantach z zastosowaniem jako fazy płynnej: czystej wody bez innych dodatków chemicznych (układ M/I) lub 10% roztworu kwasu szczawiowego (układ M/II).

Pozostałe warunki pojedynczego cyklu pracy młyna były takie same jak w metodzie na sucho, tzn. masa przetwarzanego materiału kordierytowego 600 g, proporcja wagowa ferromagnetycznych mielników do przetwarzanego materiału kordierytowego: 1/2. Uzyskany stopień wypełnienia komory roboczej wsadem reakcyjnym wynosił 19% objętościowych komory roboczej młyna i był w zakresie zgodnym z referencjami literaturowymi [155], [171], [173].

Dla każdego z dwóch wariantów metod aktywacji na mokro przeprowadzono 6 prób aktywacji stosując zmienne czasy aktywacji w młynie elektromagnetycznym: 20, 40, 60, 80, 100, 120 sekund. Po każdorazowym cyklu aktywacji materiał kordierytowy z układu M/I oddzielono od wody poprzez filtrację podciśnieniową, a następnie kondycjonowano w temperaturze 50°C przez 12 godzin do uzyskania formy ziarnistego suchego proszku.

Z kolei materiał kordierytowy z układu M/II oddzielono od 10% roztworu kwasu szczawiowego poprzez filtrację podciśnieniową, a następnie przemywano naprzemiennie wodnym roztworem NaHCO_3 i ciepłą wodą do odczynu obojętnego i osuszano w temperaturze 50°C przez 12 godzin. Uzyskano w ten sposób łącznie 12 próbek materiału kordierytowego aktywowanego metodą na mokro różniących się rodzajem zastosowanej fazy płynnej i czasami aktywacji, tzn. dla dwóch różnych układów reakcyjnych M/I i M/II otrzymano po 6 próbek o różnych czasach aktywacji w młynie elektromagnetycznym.

3.3.2.2. Aktywacja bez użycia młyna elektromagnetycznego

Analogicznie jak w przypadku testów z użyciem młyna elektromagnetycznego, surowcem, który poddano fizykochemicznej aktywacji, w tym przypadku, był materiał kordierytowy o składzie granulometrycznym z zakresu poniżej 0,500 mm pozyskany z odpadowego katalizatora samochodowego według metody opisanej w rozdziale 3.3.1. Do reaktora o pojemności 2 l wyposażonego w automatyczny czujnik temperatury i układ chłodzący dodano 300 g materiału kordierytowego oraz 300 ml 10% roztworu kwasu szczawiowego. Całość mieszano w temperaturze 100°C przez 15 godzin, a następnie ochłodzono zawartość do temperatury pokojowej.

Materiał kordierytowy oddzielono od 10% roztworu kwasu szczawiowego poprzez filtrację podciśnieniową, a następnie przemywano naprzemiennie wodnym roztworem NaHCO_3 i ciepłą wodą do odczynu obojętnego i osuszano w temperaturze 50°C przez 12 godzin.

3.3.3. Testy skuteczności sorpcyjnej materiału kordierytowego na potrzeby regeneracji przetworzonego oleju transformatorowego

Na potrzeby testów sorpcyjnych wykorzystano następujące rodzaje materiałów jako złoża sorpcyjne: materiał kordierytowy aktywowany w młynie elektromagnetycznym metodą na sucho i mokro (łącznie 18 próbek otrzymanych według metodyki z rozdziału 3.3.2.1); materiał kordierytowy nieaktywowany w młynie elektromagnetycznym (otrzymany według metodyki opisanej w rozdziale 3.3.2.2); komercyjne złoża sorpcyjne – ziemię Fullera oraz tlenek glinu aktywowany.

W badaniach użyto trzy rodzaje przetworzonych olejów transformatorowych (olej nr 1, 2 i 3) różniące się źródłem pobrania (z trzech stacji transformatorowych) i stopniem zanieczyszczenia. Charakterystyka barwy tych poszczególnych olejów w stanie wyjściowym (przed testami sorpcyjnymi) przedstawiała się następująco: olej nr 1 – barwa 5,5; olej nr 2 – barwa 6,5; olej nr 3 – barwa 3,0 zgodnie ze skalą ASTM D1500.

Badania były prowadzone w układzie stacjonarnym dla ustalonych warunków prowadzenia procesu sorpcji według metodologii opisanej poniżej. W 500 ml zlewce szklanej wyposażonej w mieszadło magnetyczne ChemLand z płytą grzejną-H380-PRO umieszczono ustaloną masę oleju transformatorowego (250 g) i testowanego adsorbentu (25 g). Olej transformatorowy kontaktowano z adsorbentem stosując intensywne mieszanie (750 rpm) w warunkach ustalonej temperatury układu wynoszącej 60°C i przy 180-minutowym czasie kontaktowania wyznaczonym eksperymentalnie. Po ustalonym czasie kontaktowania olej odseparowano od adsorbentu metodą filtracji próżniowej, a uzyskaną próbkę oleju z testów sorpcyjnych poddano analizom parametrów użytkowych. Parametry użytkowe oleju w stanie wyjściowym (przed testami sorpcyjnymi) i po testach sorpcyjnych były oznaczane zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 3.3.4. Dokładny sposób wyznaczenia czasu kontaktowania opisano poniżej.

Czas kontaktowania złoża sorpcyjnego z olejem transformatorowym ustalono w sposób następujący: przeprowadzono testy sorpcyjne w układzie stacjonarnym w analogicznych warunkach, jakie przyjęto w ogólnej metodologii badań, ale przy zastosowaniu zmiennych czasów kontaktowania oleju ze złożem sorpcyjnym wynoszących odpowiednio: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 i 360 minut. We wszystkich testach użyto oleju nr 1 charakteryzującego się barwą 5,5 w skali ASTM D1500. Użyto następujące złoża sorpcyjne:

- kordieryt aktywowany w młynie elektromagnetycznym: po trzy próbki z poszczególnych metod aktywacji wybrane losowo (łącznie 9 próbek złożeń spośród 18, jakie otrzymano w pracy i zestawiono w Tabeli 16, rozdział 4.2.2.3),

- złoża komercyjne: ziemia Fullera i tlenek glinu aktywowany (łącznie 2 próbki).

Po ustalonym czasie kontaktowania obserwowano zmianę zabarwienia oleju we wszystkich analizowanych układach sorpcyjnych stosując jako próbkę porównawczą olej nr 1 w stanie wyjściowym (przed testami sorpcyjnymi). Dla każdego z analizowanych układów sorpcyjnych określono minimalny czas kontaktowania (z zakresu zdefiniowanych przedziałów czasowych od 15 do 360 minut), dla którego zauważono największą poprawę stopnia odbarwienia oleju możliwą do określenia poprzez obserwację wzrokową. Dalsze zmiany barwy oleju po tym czasie były niemożliwe do zaobserwowania naocznie. Eksperymenty potwierdziły, że czas 180 minut jest minimalnym czasem kontaktowania umożliwiającym osiągnięcie największego stopnia odbarwienia oleju we wszystkich analizowanych układach sorpcyjnych z 11 rodzajami złóż w warunkach obserwacji wzrokowej wyglądu próbek. Na potrzeby realizacji właściwych badań wybrano 180 minut jako czas trwania testów sorpcyjnych.

3.3.3.1. Etap I testów sorpcyjnych

W ramach etapu I przeprowadzono testy sorpcyjne zgodnie z ustaloną ogólną metodą badań z zastosowaniem jako złoża sorpcyjnego wszystkich 18 próbek kordierytu aktywowanego różniących się warunkami aktywacji w młynie elektromagnetycznym. Dodatkowo przeprowadzono testy sorpcyjne porównawcze z użyciem kordierytu nieaktywowanego.

Podobnie jak powyżej, testy sorpcyjne prowadzono z użyciem oleju nr 1, charakteryzującego się numerem barwy 5,5 w skali ASTM D1500. Skuteczność sorpcyjną analizowanych złóż oceniano na podstawie obserwacji wzrokowej zmian w barwie oleju transformatorowego kontaktowanego z testowanym złożem sorpcyjnym. Zabawienie oleju po próbie oczyszczania na danym złożu porównywano z próbką odniesienia, którą był surowy olej przed testem sorpcyjnym. Przyjęto, że im odbarwienie oleju było intensywniejsze, tym złożo sorpcyjne charakteryzuje się większą skutecznością sorpcyjną. Dla serii próbek kordierytu różniących się metodą aktywacji w młynie elektromagnetycznym (metoda na sucho, metoda na mokro w układzie M/I z wodą, metoda na mokro w układzie M/II z 10% kwasem szczawiowym) wyselekcjonowano te układy sorpcyjne, które charakteryzowały się najbardziej intensywnym stopniem odbarwienia oleju, co stanowiło wskaźnik ich skuteczności sorpcyjnej. Przeprowadzone eksperymenty miały na celu sprawdzenie ogólnych trendów w zakresie aktywności sorpcyjnej otrzymanych w pracy próbek materiału kordierytu aktywowanego. Z uwagi na to, że obserwacja wzrokowa jest mało dokładną i precyzyjną metodą detekcji subtelniejszych zmian w barwie, otrzymane wyniki były wstępными

rezultatami i wymagały potwierdzenia przy zastosowaniu bardziej dokładnych i precyzyjnych technik odczytu barwy.

3.3.3.2. Etap II testów sorpcyjnych

W ramach etapu II testów przeprowadzono weryfikację wszystkich wyników z etapu I kierując się metodyką i wytycznymi z normy ISO 2049 *Przetwory naftowe – oznaczenie barwy (skala ASTM)*. Wyniki oznaczeń wyrażono w skali ASTM D1500, która jest powszechnie stosowana w przemyśle na potrzeby oznaczenia barwy olejów transformatorowych i oceny ich stanu użytkowego. Oznaczenia wykonano metodą instrumentalną za pomocą kolorymetru z zainstalowanym oprogramowaniem do bezpośredniego odczytu wyników w skali ASTM D1500.

Wyniki tych oznaczeń pozwoliły z dokładnością i precyzją wyselekcjonować te próbki złóż kordierytu aktywowanego, które charakteryzowały się najwyższą skutecznością odbarwiania oleju i usuwania zanieczyszczeń.

W etapie II testów sprawdzono również skuteczność sorpcyjną kordierytu aktywowanego na potrzeby oczyszczania i regeneracji próbek oleju transformatorowego różniących się stopniem zanieczyszczenia i kondycją użytkową. Na potrzeby testów wybrano trzy próbki kordierytu różniące się metodą aktywacji w młynie elektromagnetycznym (metoda na sucho, metoda na mokro w układzie M/I z wodą i w układzie M/II z 10% kwasem szczawiowym) o takim samym 100-sekundowym cyklu aktywacyjnym. Każdą z tych trzech próbek kordierytu kontaktowano z próbkami oleju transformatorowego o następującej charakterystyce barw w skali ASTM D1500: olej nr 1 – 5,5; olej nr 2 – 6,5; olej nr 3 – 3,0. Dla otrzymanych w ten sposób dziewięciu układów sorpcyjnych przeprowadzono oznaczenia stopnia odbarwienia techniką kolorymetryczną według metody opisanej w rozdziale 3.3.4.1.

W etapie II testów przeprowadzono badania kontrolne odtwarzalności wyników testów sorpcyjnych. Wykonano 6 testów sorpcyjnych z użyciem próbek kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym M/II₁₀₀, otrzymanych z 6 powtórzeń cykli aktywacyjnych metodą na mokro w układzie z 10% kwasem szczawiowym przy 100-sekundowym czasie pojedynczego cyklu. Testy sorpcyjne przeprowadzono z zastosowaniem próbki oleju nr 1 o barwie 5,5 w skali ASTM D1500. Stopień odbarwienia oleju w poszczególnych powtórzeniach testów sorpcyjnych oznaczono techniką kolorymetryczną zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 3.3.4.1. Mały rozrzut wyników oznaczeń kolorymetrycznych oleju transformatorowego w 6 powtórzeniach testów sorpcyjnych stanowił potwierdzenie odtwarzalności wyników testów sorpcyjnych.

3.3.3.3. Etap III testów sorpcyjnych

W ramach etapu III testów sorpcyjnych oznaczono wybrane parametry użytkowe oleju transformatorowego w celu monitorowania postępu procesu regeneracji oleju i skuteczności sorpcyjnej złoża. Analizowano następujące parametry użytkowe oleju transformatorowego: barwa, liczba kwasowa, zawartość wody, napięcie przebicia, rezystywność, współczynnik strat dielektrycznych, napięcie powierzchniowe i temperatura zapłonu. W zakresie metodyki oznaczeń odniesiono się do szczegółowych norm dotyczących poszczególnych parametrów użytkowych (opisanych w części teoretycznej pracy): ISO 2049 (barwa oleju), IEC 62021 (liczba kwasowa), IEC 60814 (zawartość wody), IEC 60156 (napięcie przebicia), IEC 60247 (rezystywność i współczynnik strat dielektrycznych), ASTM D971 i EN 14210 (napięcie powierzchniowe), ISO 2719 (temperatura zapłonu). Na potrzeby przeprowadzenia etapu III testów sorpcyjnych wybrano próbkę złoża kordierytowego, która we wcześniejszych etapach osiągała największą skuteczność sorpcyjną. Testy przeprowadzono z użyciem próbki kordierytu M/II₁₀₀, otrzymanej metodą na mokro w układzie z 10% kwasem szczawiowym o 100-sekundowym cyklu aktywacyjnym.

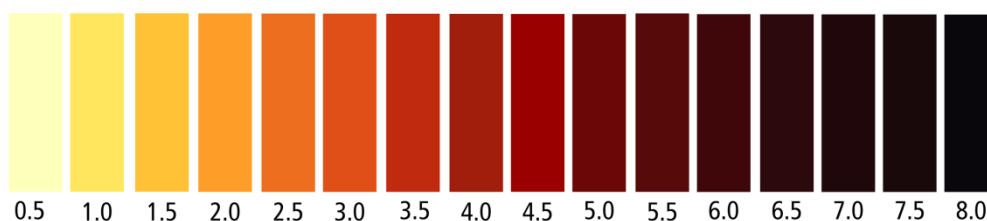
Dodatkowo, przeprowadzono testy sorpcyjne porównawcze z użyciem jako złoża kordierytu nieaktywowanego oraz złóż sorpcyjnych komercyjnych: ziemi Fullera oraz tlenku glinu aktywowanego. Testy sorpcyjne przeprowadzono z użyciem próbki oleju transformatorowego nr 1 charakteryzującego się barwą 5,5 w skali ASTM D1500. W zakresie oceny jakościowej oleju transformatorowego po próbie regeneracji odwołano się do normy IEC 60422 określającej dopuszczalne wartości poszczególnych parametrów użytkowych oleju dla różnych kategorii transformatorów. Metodę wykonywania oznaczeń poszczególnych parametrów użytkowych oleju transformatorowego opisano w rozdziale 3.3.4.

3.3.4. Oznaczenia parametrów użytkowych próbek oleju transformatorowego

3.3.4.1. Oznaczenie barwy

Na potrzeby precyzyjnego i obiektywnego badania barwy próbek olejowych odniesiono się do normy ISO 2049: *Przetwory naftowe – Oznaczenie barwy (skala ASTM)*. Określono barwę oleju techniką w oparciu o wzornik barw ASTM D1500 ze skalą 0,5 (barwa najbardziej jasna) do 8,0 (barwa najciemniejsza) (Rys. 41). Detekcję i pomiar koloru wykonano za pomocą

kolorymetru PFXi serii 195 firmy Lovibond Tintometer (zakres pracy: 420-710 nm, szczelina spektralna: 10 nm, odczyt wyników w skali barw ASTM D1500) używając 33 mm kuwety.



Rys. 41. Skala barw według normy ASTM D1500

3.3.4.2. Oznaczenie liczby kwasowej

Liczbę kwasową oznaczono zgodnie z normą IEC 62021-1: *Ciecze elektroizolacyjne. Część 1. Metoda automatycznego miareczkowania potencjometrycznego*. Analizę przeprowadzono metodą miareczkowania potencjometrycznego za pomocą zestawu do automatycznego miareczkowania Titrator Titrino 702 SM firmy Metrohm.

Przed rozpoczęciem pomiarów przeprowadzono kalibrację elektrody pH przy użyciu trzech buforów pH. Elektrode pH, którą przechowywano w roztworze KCl o stężeniu 3 mol/l, wyjęto z roztworu przed pomiarem i starannie opłukano wodą destylowaną.

Na potrzeby miareczkowania przygotowano roztwór wzorcowy wodorotlenku potasu w 2-propanolu o docelowym stężeniu 0,05 mol/l. W tym celu 3,0 g wodorotlenku potasu dodano do 1 000 ml \pm 10 ml 2-propanolu, mieszano i delikatnie ogrzewano, aż do całkowitego rozpuszczenia wodorotlenku potasu. Następnie roztwór ochłodzono i przechowywano w szczelnym pojemniku pod zamknięciem w ciemnym miejscu przez 2 dni, a następnie roztwór z nad osadu przefiltrowano używając 5 μ m membranowego filtra. Postępując zgodnie ze standardową procedurą analityczną, nastawiono miano roztworu KOH na kwaśny ftalan potasu cz.d.a., przy użyciu jako wskaźnika fenoloftaleiny.

Po podłączeniu naczynia z próbką do stanowiska automatycznego miareczkowania z użyciem titratora potencjometrycznego (i upewnieniu się, że elektroda pH i końcówka do miareczkowania znajdują się w naczyniu z próbką) przystąpiono do pomiarów właściwych. Pomiar właściwy rozpoczęto od analizy próbki ślepej (bez zawartości oleju) zawierającej 40 ml rozpuszczalnika do miareczkowania, tj. 2-propanolu. W zakresie oznaczeń głównych próbkę pierwotną oleju (5 g) odważono do zlewki o pojemności 100 ml i dodano 40 ml 2-propanolu. Roztwór mieszano, aż próbka całkowicie się rozpuści, a następnie przeprowadzono oznaczenia właściwe. Podczas oznaczenia na wyświetlaczu pojawiał się wykres krzywej miareczkowania dostosowujący się automatycznie do zmian wartości następujących parametrów: objętości w

ml jaka została już wprowadzona, mierzony potencjał w mV i odpowiadające mu pH. Końcowym wynikiem miareczkowania jest objętość w ml zużytego roztworu KOH potrzebna do osiągnięcia zakładanego pH równego 11,5. Wartość liczby kwasowej LK [mg KOH/g] wyznaczono ze wzoru:

$$LK [mg KOH/g] = \frac{(mL-B) \times T \times M \times F_1}{(W \times F_2)} \quad (2)$$

gdzie:

ml – objętość zużytego titranta KOH potrzebna do osiągnięcia zakładanego pH równego 11,5 dla oznaczanej próbki olejowej;

B – objętość zużytego titranta KOH potrzebna do osiągnięcia zakładanego pH równego 11,5 dla próbki ślepej;

T – dokładne stężenie titranta w mol/l;

M – masa molowa KOH, tj. M= 56,1 g/mol;

W – masa próbki w g;

F₁ i F₂ – współczynniki konwersji, tj. F₁=1 i F₂=1.

3.3.4.3. Oznaczenie zawartości wody metodą Karla Fischera

Badania zawartości wody w oleju przeprowadzane są zgodnie z normą IEC 60814: *Ciecze izolacyjne - Papier i preszpan nasycone olejem. Oznaczanie wody za pomocą automatycznego miareczkowania kulometrycznego Karla-Fishera*. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem kulometru z celą miareczkową firmy Metrohm model 899 Coulometer. Przygotowanie aparatu kulometrycznego do badań obejmowało następujące czynności:

- sprawdzenie czystości celi miareczkowej, elektrod generującej i pomiarowej,
- sprawdzenie szczelności wszystkich połączeń kulometru i przewodów do aparatu w celu zapobiegania wnikania wilgoci atmosferycznej,
- kondycjonowanie kulometru, czyli odmiareczkowanie śladów ewentualnej wilgoci w aparacie w celu uzyskania odpowiednio niskiej wartości dryftu w kulometrze,
- test kontrolny aparatu i miana odczynnika Karla Fischera z dwoma ślepyimi próbkami.

Pierwotne próbki olejowe nieprzejrzyste/mętne o zabarwieniu ciemnym, w których można było zauważyć cząstki stałe i kropelki wody, wymagały odpowiedniego przygotowania zanim zostały przeniesione do laboratoryjnego aparatu do oznaczeń. W tym przypadku, do takich próbek olejowych dodano porcję emulgatora w postaci dioktylosulfobursztynianu sodu w ksylień w proporcji: 1 część objętościowa emulgatora i 100 części objętościowych próbki

olejowej, a następnie otrzymaną mieszaninę homogenizowano z zastosowaniem nienapowietrzającego mieszadła.

Roztwór dioktylosulfobursztynianu w ksylenie sporządzono według następującej procedury:

- osuszanie ksylenu, cz.d.a. przez dodanie około 100 g zaktywowanych sit molekularnych granulowanych typu 4A do 2 litrów ksylenu (sita uprzednio aktywowano w suszarce w zakresie temperaturowym od 200°C do 250°C przez 4 h),
- osuszenie dioktylosulfobursztynianu sodu, cz.d.a. w suszarce w temperaturze od 105°C do 110°C przez 4 h i przechowywanie w eksykatorze do czasu ostygnięcia,
- rozpuszczenie 10 g osuszonego dioktylosulfobursztynianu sodu w osuszonym ksylenie i dopełnienie do 100 ml osuszonym ksylenem.

Z kolei pierwotne próbki oleju, przejrzyste o jasnym zabarwieniu, bez widocznych cząstek stałych lub kropli wody, nie wymagały mieszania i były poddane bezpośrednio pomiarom właściwym. W tym przypadku odważoną porcję próbki (użyta porcja z przedziału od 1 ml do 2 ml, dokładność ważenia 0,1 mg) wstrzyknięto do naczynka do miareczkowania aparatu kulometrycznego. W aparacie tym jod wydziela się elektrolitycznie na anodzie. Ze stechiometrii reakcji Karla Fischera wynika, że jeden mol jodu reaguje z jednym molem wody, stąd ilość wody jest proporcjonalna do całkowitego zsumowanego prądu elektrolizy zgodnie z prawem Faradaya. Gdy cała woda zostanie odmiareczkowana, nadmiar jodu wykrywa czujnik elektrometrycznego punktu końcowego i miareczkowanie zostaje przerwane. Po osiągnięciu punktu końcowego odnotowano ilość odmiareczkowanej wody wskazaną przez wyświetlacz aparatu. Wynik wyrażony w % masowych wyraża się jako ułamek masowy wody w próbce:

$$w (\%) = \frac{(100 \times m_2)}{(m_1 \times 10^6)} \quad (3)$$

gdzie:

m_1 – masa próbki analitycznej w g;

m_2 – masa wody wskazanej przez wyświetlacz aparatu do miareczkowania w μg .

3.3.4.4. Oznaczenie napięcia przebicia

Napięcie przebicia oznaczono zgodnie z normą IEC 60156: *Ciecze elektroizolacyjne. Określanie napięcia przebicia przy częstotliwości sieciowej*. Analizy wykonano przy zastosowaniu testera oleju firmy BAUR służącego do zautomatyzowanych pomiarów elektrycznej wytrzymałości na przebicie cieczy elektroizolacyjnych. Pomiar przeprowadzono w

naczyniu wyposażonym w dwie elektrody o kształcie kulistym z regulowaną szerokością odstępów między nimi. Badaną próbkę umieszczono w naczyniu i poddano działaniu rosnącego pola elektrycznego poprzez zwiększanie napięcia przemiennego ze stałą szybkością, aż do wystąpienia przeskoku iskrowego między elektrodami. W momencie przebicia napięcie zostaje natychmiast wyłączone. Wynikiem pomiaru jest wartość napięcia, przy którym nastąpiło przebicie.

Warunki oznaczeń napięcia przebicia były następujące: upływ czasu między napełnieniem naczynia i rozpoczęciem pierwszego pomiaru 5 minut; szerokość szczeliny między elektrodami w naczyniu (tzn. odstęp między elektrodami) $2,50 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$; temperatura próbki podczas pomiaru 20°C ; pomiar bez mieszania próbki oleju; źródło napięcia przemiennego 45-62 Hz; szybkość narastania napięcia pomiaru 2 kV/s; wyłączenia napięcia dla warunków: przepływ prądu 4 mA przez 5 ms; po wystąpieniu przebicia wyłączenie napięcia w czasie mniejszym niż 10 ms. Za napięcie przebicia przyjęto najwyższą wartość napięcia wyrażoną w kV, jakie osiągnął układ do chwili przerwania obwodu. Wykonano sześć pomiarów napięcia przebicia jednej próbki oleju. Po każdorazowym przebicciu zachowano 2-minutową przerwę przed ponownym przyłożeniem napięcia. Pomiary wykonywano po upewnieniu się, że w szczelinie między elektrodami nie ma pęcherzyków gazu. Końcowy wynik oznaczeń przedstawiono jako średnia z sześciu prób ze względu na małą powtarzalność tego oznaczenia.

3.3.4.5. Oznaczenie współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg } \delta$ i rezystywności

Współczynnik strat dielektrycznych $\text{tg } \delta$ i rezystywności oznaczono zgodnie z normą IEC 60247: *Ciecze elektroizolacyjne – Pomiar przenikalności elektrycznej względnej, współczynnika strat dielektrycznych ($\text{tg } \delta$) i rezystywności przy prądzie stałym*. Pomiar przeprowadzono przy zastosowaniu automatycznego miernika typu DTL C firmy BAUR.

Pomiary współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg } \delta$ i rezystywności były wykonywane na tej samej próbce przestrzegając zasady, że najpierw był wykonywany pomiar współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg } \delta$ przy napięciu przemiennym, a potem pomiar rezystywności wymagający przyłożenia napięcia stałego do próbki. Po wykonaniu pomiaru napięciem przemiennym, a przed rozpoczęciem pomiaru rezystywności, elektrody naczynia pomiarowego zostały zwarte na okres 1 minuty.

Pomiar współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg } \delta$ prowadzono zachowując następujące warunki: prąd przemienny, natężenie pola elektrycznego o wartości mieszczącej się przedziale od 0,03 kV/mm do 1 kV/mm, częstotliwość przyłożonego napięcia 50 Hz, napięcie przyłożone dla próbki tylko na czas pomiaru, temperatura pomiaru 50°C z dokładnością

$\pm 1^{\circ}\text{C}$ ustalona w układzie w ciągu 1 godziny po rozpoczęciu grzania. Po zakończeniu pierwszych pomiarów (wliczając pomiary rezystywności) opróżniono naczynie z próbki, a następnie napełniono drugą porcją tej samej próbki, pomijając przemywanie. Powtórzono pomiar w identycznych warunkach. Wartość współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg } \delta$ badanej próbki wyrażono jako średnią z dwóch pomiarów.

Pomiar rezystywności prowadzono w następujących warunkach: prąd stały, natężenie pola elektrycznego 250 V/mm, czas przyłożenia napięcia: 60 ± 2 sekundy, temperatura pomiaru 50°C z dokładnością $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Pomiary powtórzono w identycznych warunkach dla drugiej porcji próbki. Wartość rezystywności badanej próbki przyjęto jak średnią z dwóch pomiarów.

3.3.4.6. Oznaczenie napięcia powierzchniowego

Badania napięcia powierzchniowego przeprowadzane zgodnie z normą IEC 14210: *Środki powierzchniowo czynne – Oznaczanie napięcia międzyfazowego roztworów środków powierzchniowo czynnych metodą z miesadłem lub pierścieniem*. Badania napięcia powierzchniowego na granicy woda–olej wykonano przy użyciu tensjometru DCAT 8T, postępując zgodnie z instrukcją obsługi aparatu. Jako narzędzie badań wybrano metodę pierścieniową du Noüy'ego. Oznaczenie napięcia powierzchniowego polegało na pomiarze siły, którą trzeba przyłożyć pionowo do pierścienia znajdującego się na granicy faz dwóch niemieszających się cieczy, w celu oderwania go od powierzchni cieczy o większej gęstości. Oznaczenia wymagały pomiaru gęstości próbek oleju i wody destylowanej w warunkach temperaturowych prowadzenia eksperymentu, tj. 25°C . W ramach pomiarów właściwych naczynko cylindryczne aparatu zostało do ustalonego poziomu napełnione cieczą o większej gęstości, tj. wodą destylowaną. Zanurzono w niej pierścień platynowy du Noüy'ego RG11, a następnie do naczynka dodano za pomocą pipety próbkę oleju. Po ustaleniu się granicy faz między cieczami przeprowadzono pomiar napięcia powierzchniowego próbek w nN/m.

3.3.4.7. Oznaczenie temperatury zapłonu

Oznaczenie temperatury zapłonu próbek przeprowadzono zgodnie z normą ISO 2719: *Oznaczenie temperatury zapłonu. Metoda zamkniętego tygla Pensky'ego-Martensa*.

Pomiaru dokonano przy zastosowaniu automatycznego aparatu do oznaczania temperatury zapłonu OilLab 600-Pensky Martens. Charakterystyka pracy aparatu:

- pomiar temperatury próbki przez platynowy oporowy czujnik PT100 klasy a z osłoną SS oraz z kablem odpornym na wysokie temperatury,

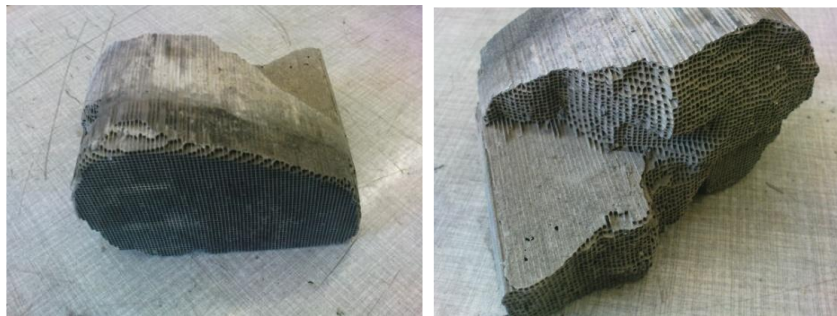
- podwójny system detekcji zapłonu: przez pierścień jonizacyjny i przez czujnik termiczny,
- źródła zapłonu: gazowe z odstoniętym płomieniem lub zapalarka elektryczna,
- wbudowany czujnik barometryczny z automatyczną korekcją wyników do ciśnienia barometrycznego 101,3 kPa.

Metoda tygla zamkniętego umożliwia zatrzymywanie par oleju wewnątrz urządzenia badawczego, eliminując tym samym wpływ warunków otoczenia na wyniki badań. Zgodnie z tą metodą, próbkę oleju wprowadzono do tygla badawczego wyposażonego w pokrywę. Próbka była podgrzewana ze stałym wzrostem temperatury $5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i mieszana z określoną prędkością 120 rpm. Źródło zapłonu kierowano na naczynie z próbką w regularnych odstępach czasowych z jednoczesnym zatrzymaniem mieszania, aż zostanie wykryty zapłon. Jako przewidywaną temperaturę zapłonu próbek przyjęto 140°C . Pierwszy pomiar temperatury zapłonu przeprowadzono w temperaturze o 23°C niższej od przewidywanej. Następne próby wykonano przy wzroście temperatury o 2°C . Najniższa temperatura, w której przyłożenie źródła zapłonu spowodowało zapłon par badanej próbki i szerzenie się płomienia ponad powierzchnią oleju, została oznaczona jako temperatura zapłonu pod ciśnieniem atmosferycznym otoczenia i skorygowana do wartości pod ciśnieniem normalnym.

4. WYNIKI I DYSKUSJA

4.1. Przygotowanie odpadowego materiału katalitycznego do badań właściwych w młynie elektromagnetycznym

Materiałem wyjściowym w zakresie badań były odpadowe ceramiczne katalizatory samochodowe z pojazdów o silnikach benzynowych. Dołączona do materiału karta charakterystyki wskazywała, że pod względem pochodzenia katalizatory były trójfunkcyjnymi katalizatorami. Zgodnie ze zdjęciem (Rys. 42), użyty na potrzeby badań materiał był w formie cylindrycznego monolitu ceramicznego o strukturze plastra miodu. Jako surowy odpad w żaden sposób nie przetworzony, zawierał pozostałości pierwotnej warstwy katalitycznej na ściankach ceramicznych kanalików monolitu. Szaro-czarna barwa materiału wskazywała na jego zanieczyszczenie. Poza drobinami kurzu głównym składnikiem tych zanieczyszczeń mogły być związki węglowodorowe i węglowodory, a także inne związki powstałe w efekcie procesów starzeniowych w czasie użytkowania katalizatora w samochodzie.



Rys. 42. Odpadowe ceramiczne katalizatory użyte na potrzeby badań

Jak wspomniano powyżej, odpadowy katalizator wymagał przetworzenia na potrzeby separacji frakcji PGM i dalszej przeróbki pozostałości ceramicznej pozbawionej frakcji PGM w młynie elektromagnetycznym. Procedura postępowana składała się z sekwencji kilku następujących po sobie etapów:

- I. oczyszczanie i suszenie odpadowego katalizatora,
- II. przekształcenie monolitycznej formy katalizatora do formy ziarnowej,
- III. analiza granulometryczna otrzymanej próbki odpadowego katalizatora,
- IV. chemiczna obróbka próbki odpadowego katalizatora w celu separacji frakcji PGM i materiału ceramicznego stanowiącego podłoże katalityczne,

V. wyizolowanie pozostałości ceramicznej i przygotowanie próbki materiału ceramicznego na potrzeby aktywacji w młynie elektromagnetycznym.

W etapie I surowy odpadowy katalizator został poddany procedurze oczyszczania. Pył i cząstki stałe luźno zgromadzone na powierzchni katalizatora były na wstępie usuwane techniką na sucho za pomocą przedmuchu strumieniem sprężonego powietrza. Właściwy proces czyszczenia opierał się na myciu w łaźni wodnej z dodatkiem koncentratu odtłuszczającego w warunkach podwyższonej temperatury i stosowania ultradźwięków. Celem tego procesu było dokładniejsze usunięcie zanieczyszczeń i potencjalnych interferencji, które mogłyby pogarszać jakość dalszych badań.

Etapy II i III obejmowały homogenizację wyjściowego materiału badawczego, polegającą na przekształceniu odpadowego monolitu katalitycznego do formy ziarnowej w celu otrzymania próbki o możliwie jednorodnym składzie i charakterystyce. Taka metodologia jest zgodna z opisaną w literaturze i praktykowaną w przemyśle procedurą wstępnego przetwarzania odpadowych katalizatorów samochodowych [36], [90], [103], [116], [139], [223].

W ramach etapu III monolit katalityczny wstępnie pokruszono na mniejsze fragmenty i kawałki za pomocą uderzeń mechanicznych młotkiem. Następnie, otrzymane kawałki z monolitu katalizatora ceramicznego były dalej rozdrabniane i poddawane homogenizacji za pomocą mieszania w młynie kulowym w celu przekształcenia materiału katalitycznego do próbki o klasie ziarnowej z zakresu poniżej 0,500 mm. Klasa ziarnowa otrzymanej próbki po przeróbce w młynie kulowym była monitorowana w ramach etapu III za pomocą analizy sitowej.

Monitorowanie i weryfikacja charakterystyki ziarnowej otrzymanej próbki katalizatora stanowiło istotny etap przygotowania próbki przed następnym IV etapem obejmującym chemiczne przetwarzanie. Publikacje [132], [224], [225] wskazują, że najwyższa zawartość PGM jest w drobnoziarnistych frakcjach odpadu katalitycznego, dlatego z reguły odpadowy materiał katalityczny na potrzeby separacji frakcji PGM rozdrabnia się do klasy ziarnowej z zakresu poniżej 0,500 mm. Zgodnie z publikacjami [224], [225], rozmiar ziaren odpadowego katalizatora wpływa również na efektywność chemicznej destrukcji pierwotnej struktury katalitycznej na etapie rozdziału frakcji PGM. Stopień rozdrobnienia odpadu katalitycznego wpływa na skuteczność kwasowego trawienia warstwy katalitycznej i wypłukiwania frakcji PGM z podłoża ceramicznego. Zmniejszenie rozmiaru ziaren powoduje zwiększenie powierzchni właściwej i w efekcie rozwinięcie powierzchni kontaktu na granicy faz pomiędzy ziarnem, a roztworem trawiącym. Przyczynia się to do skuteczniejszego wypłukiwania frakcji PGM z ceramicznej fazy stanowiącej pierwotne podłoże katalityczne. Przetwórstwo odpadu katalitycznego o stopniu rozdrobnienia poniżej 0,500 mm wynika z kompromisu pomiędzy

dążeniem do wysokiego stopnia rozdrobnienia materiału katalitycznego i efektywniejszego odzysku PGM, a osiąganą charakterystyką wydajnościową frakcji ziarnowych w młynie kulowym.

Charakterystykę ziarnową otrzymanej próbki odpadowego materiału katalitycznego przedstawiono w Tabeli 15. Wyniki analizy sitowej potwierdziły, że większościowy udział masowy próbki (ponad 84% zawartości) tworzyły frakcje ziarnowe o rozmiarach ziaren poniżej 0,300 mm. Najdrobniejsza frakcja jaką wyodrębniono z analizy sitowej, z rozmiarem ziaren poniżej 0,100 mm, stanowiła 23,6% udziału masowego próbki.

Tabela 15. Charakterystyka ziarnowa próbki odpadowego materiału katalitycznego

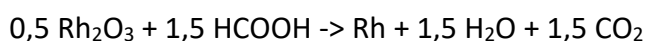
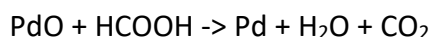
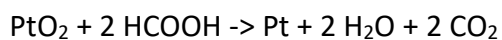
klasa ziarnowa, mm	udział masowy, %
0-0,100	23,6
0,100-0,200	35,4
0,200-0,300	25,3
0,300-0,400	11,5
0,400-0,500	4,2

4.1.1. Chemiczna obróbka próbki odpadowego materiału katalitycznego

Celem chemicznej obróbki otrzymanej próbki odpadowego materiału katalitycznego była kwasowa destrukcja pierwotnej warstwy katalitycznej na potrzeby oddzielenia frakcji PGM od kordierytowego materiału. W rozdziale 1.6 przedstawiono przegląd literaturowy różnych metod chemicznego przetwarzania zużytych katalizatorów różniących się efektywnością separacji frakcji PGM. W niniejszej pracy skorzystano z innowacyjnej metody chemicznej obróbki odpadowego katalizatora opisaną w publikacji [132]. Referencyjna metoda z publikacji [132] oparta jest na dwuetapowej obróbce odpadowego katalizatora:

- w etapie I odpadowy materiał katalityczny poddaje się redukcji za pomocą 15% roztworu kwasu mrówkowego w temperaturze 60°C,
- w etapie II odpadowy materiał katalityczny zawierający metaliczne formy PGM poddaje się hydrometalurgicznemu przetworzeniu z użyciem 2 M HCl z dodatkiem 1,5 M NaClO₃ jako utleniacza.

Etap I ma na celu redukcję tlenkowych form PGM, które tworzą się w warunkach wysokich temperatur jakie osiąga się w układzie katalitycznym podczas jazdy samochodem [36], [132]. Uważa się, że Rh_2O_3 stanowi powierzchniową powłokę ochronną, która obniża efektywność hydrometalurgicznej ekstrakcji frakcji PGM i wymywania z kordierytowego podłoża [36], [132]. Proces redukcji tlenkowych form PGM do postaci metalicznej zachodzi według reakcji:



Opisywaną metodę wybrano spośród wielu innych proponowanych w literaturze procedur z uwagi na jej walory ekologiczne. Rozwiązanie to umożliwia bowiem wysoki poziom ekstrakcji frakcji PGM (ponad 95%), przy jednoczesnym zastosowaniu relatywnie łagodnych warunków reakcyjnych. Dzięki etapowi redukcji fazy tlenkowej PGM, która ogranicza proces wymywania PGM z podłoża ceramicznego, możliwa jest efektywna realizacja hydrometalurgicznej ekstrakcji z zastosowaniem mniej stężonego kwasu (2 M HCl) i mniej toksycznego utleniacza (1,5 M NaClO_3). Dla porównania, tradycyjne rozwiązania, które opierają się wyłącznie na hydrometalurgicznej ekstrakcji bez etapu wstępnej redukcji, wymagają dla osiągnięcia porównywalnej efektywności stosowania dużo bardziej stężonych roztworów HCl (preferowany zakres stężeń 5 M do 12 M HCl) [37], [131] i bardziej toksycznych utleniaczy, jak HNO_3 i Cl_2 [37], [130].

Hydrometalurgiczna ekstrakcja frakcji PGM z kordierytowego podłoża według stosowanej w pracy metody z publikacji [132] jest złożonym procesem. Jednym z jej składowych etapów jest kwasowa destrukcja warstwy katalitycznej washcoatu, która pełni rolę ośrodka dyspergującego dla frakcji PGM. Washcoat zbudowany jest w około 90% z fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, która jest wrażliwa na działanie kwasów i w roztworze HCl ulega częściowemu rozpuszczeniu [36]. Prowadzi to do częściowego uwolnienia drobin metalicznych PGM z katalitycznej warstwy washcoatu. Uwolnione z fazy washcoatu drobin metaliczne PGM są termodynamicznie stabilne w roztworach kwasowych, mało reaktywne i wysoce odporne na tworzenie rozpuszczalnych form jonowych [128]. Właściwością chemiczną wykorzystywaną na potrzeby hydrometalurgicznej ekstrakcji jest wysoka podatność metalicznych form PGM na tworzenie stabilnych związków kompleksowych w obecności chlorkowych ligandów i czynnika utleniającego [74], [128]. W metodzie opisanej w publikacji [132] roztworem ekstrakcyjnym jest 2 M HCl z dodatkiem 1,5 M NaClO_3 jako utleniacza. W tych warunkach dochodzi do aktywnego przekształcania metalicznych form PGM do rozpuszczonych form chloro-kompleksów PGM: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, co znacząco poprawia efektywność wymywania PGM i warunkuje skuteczność hydrometalurgicznej ekstrakcji [36],

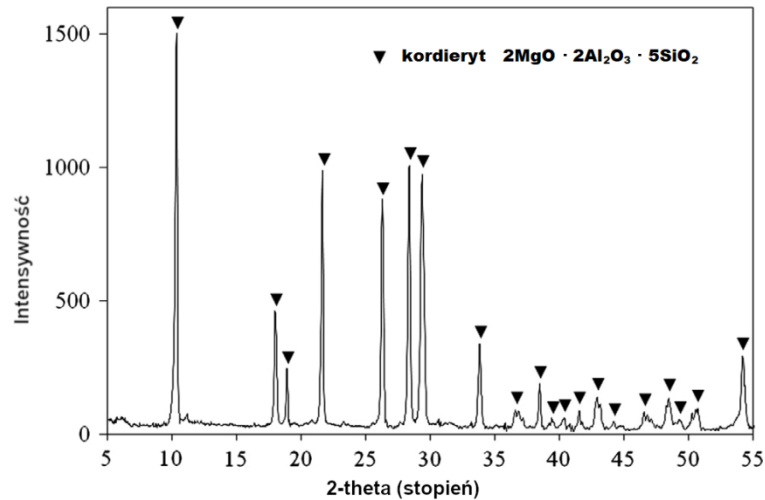
[132]. Z kolei materiał kordierytowy, który pierwotnie stanowił katalityczne podłoże dla frakcji PGM, znany jest ze swojej wyjątkowej odporności chemicznej [36], [103] i także w tym procesie nie ulega chemicznemu przetworzeniu. W efekcie omawianego procesu roztwór reakcyjny zawiera rozpuszczone formy PGM oraz nierozpuszczone i nieprzetworzone drobiny kordierytu, które można odseparować metodą filtracji. Dzięki temu procesowi staje się możliwy efektywny rozdział frakcji PGM i fazy kordierytowej.

Wydajności ekstrakcji PGM z publikacji [132] były następujące: Pd=94,9%, Pt=94,6%, Rh=95,1%, i zostały uzyskane przy przetwarzaniu odpadowego materiału katalitycznego o rozmiarze ziaren poniżej 0,212 mm. Z kolei w niniejszej pracy, wydajności ekstrakcji PGM kształtowały się następująco: Pd=93,5%, Pt=93,8%, Rh=94,2%. Zostały uzyskane przy zastosowaniu tej samej metodyki co w publikacji [132] z tą różnicą, że przetwarzany odpad katalityczny różnił się charakterystyką granulometryczną. W odpadowym materiale katalitycznym przetwarzanym w niniejszej pracy klasa ziarnowa poniżej 0,200 mm stanowiła 59% udziału masowego, a pozostałe 41% udziału masowego zajmowały klasy ziarnowe o większych rozmiarach ziaren (z zakresu 0,200-0,500 mm). Otrzymane w pracy wydajności ekstrakcji PGM kształtowały się na poziomie porównywalnym z wynikami przedstawionymi w publikacji [132]. Nieznacznie mniejsze wydajności ekstrakcji PGM osiągnięte w niniejszej pracy mogą być efektem mniej skutecznego wypłukiwania frakcji PGM z odpadowego katalizatora o większych rozmiarach ziaren (ziarna z zakresu powyżej 0,200 mm stanowiące 41% udziału masowego próbki katalizatora). Co istotne, w niniejszej pracy sam proces usuwania PGM nie stanowił integralnej części pracy a jedynie był etapem wstępnym – prowadzącym do uzyskania odpadowego kordierytu pozbawionego platynowców i będącego przedmiotem dalszych badań nad materiałem o własnościach sorpcyjnych.

Zastosowana metoda chemicznej obróbki odpadowego katalizatora według publikacji [132] poza ekstrakcją frakcji PGM umożliwiła również separację nierozpuszczonej fazy ceramicznej z roztworu ekstrakcyjnego. Odseparowany ceramiczny osad pofiltracyjny po odpowiednim przygotowaniu (przemyciu i osuszeniu) poddano badaniu dyfraktometrycznemu (XRPD) w celu analizy jego składu. Dyfraktogram (Rys. 43) zawierał układ pasm charakterystyczny dla referencji JCPDS nr 84–1222 z międzynarodowej biblioteki danych dyfraktometrycznych. Stanowiło to potwierdzenie, że główną strukturą obecną w próbce jest krystaliczny kordieryt $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$.

Wyizolowany surowiec kordierytowy stanowił właściwy materiał badawczy na potrzeby aktywacji w młynie elektromagnetycznym i dalszych prac w temacie zagospodarowania odpadowych pozostałości katalitycznych. Zgodnie z publikacją [171], [173], wsad na potrzeby efektywnego przetwarzania w młynie elektromagnetycznym musi być materiałem sproszkowanym. W przeciwnym wypadku, nierozdrobnione kawałki wsadu zostają wyrzucone

poza strefę intensywnego mieszania w komorze roboczej i proces aktywnej obróbki w młynie elektromagnetycznym nie zachodzi. Sitowa analiza kontrolna potwierdziła, że otrzymany materiał kordierytowy posiada charakterystykę ziarnową poniżej 0,500 mm, nie wymaga zatem wstępnego rozdrobnienia [171], [173] i może być bezpośrednio wykorzystany jako wsad na potrzeby efektywnej obróbki w młynie elektromagnetycznym.



Rys. 43. Dyfraktogram otrzymanego materiału kordierytowego z odpadowego katalizatora samochodowego

4.2. Dobór podstawowych warunków aktywacji materiału kordierytowego w młynie elektromagnetycznym

4.2.1. Cel aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym

Aktywacja materiału z odpadowego katalizatora w młynie elektromagnetycznym ukierunkowana była na badanie możliwości jego zagospodarowania jako złoża sorpcyjnego na potrzeby oczyszczania przepracowanych olejów transformatorowych.

Sorpcję można zdefiniować jako proces, w wyniku którego dochodzi do pochłaniania jednej substancji (cząstek rozpuszczonych w cieczach, gazów lub par) przez inną fazę stałą zwaną sorbentem [1], [226]. Z adsorpcją mamy do czynienia wtedy, gdy wiązanie substancji występuje na powierzchni sorbentu, podczas gdy absorpcja ma miejsce, gdy substancja pochłaniana jest w całej objętości sorbentu [1], [226]. Sorbentami mogą więc być ciała stałe odznaczające się odpowiednimi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, gdyż to one mają decydujący wpływ na przebieg procesu sorpcji. Podstawowymi parametrami wpływającymi na

właściwości sorpcyjne złoza są: budowa chemiczna i charakterystyka strukturalna sorbentu, morfologia powierzchni, porowatość, rozwinięcie powierzchni właściwej, uziarnienie (skład granulometryczny) [227]–[229].

Proces przetworzenia kordierytu w młynie elektromagnetycznym miał więc na celu modyfikację charakterystyki fizykochemicznej kordierytu w celu nadania mu właściwości i cech użytkowych typowych dla materiału sorpcyjnego. Kordieryt jest ogólnie znany ze swojej wyjątkowej odporności chemicznej i temperaturowej, nie należy do grupy surowców, które w łatwy i prosty sposób ulegają fizykochemicznym przemianom [36], [103], [230]–[232]. W tej części pracy założono, że młyn elektromagnetyczny ze swoim innowacyjnym mechanizmem działania, stanowiącym unikalne środowisko reakcyjne nie mające odpowiednika wśród innych rozwiązań, może być skutecznym narzędziem aktywacji kordierytu. Uściślając, przyjęto tezę, że zastosowanie nowatorskiego rozwiązania w postaci młyna elektromagnetycznego i odpowiedni dobór warunków fizykochemicznych procesu mielenia umożliwia otrzymanie aktywnej sorpcyjnie formy kordierytu.

Z przytoczonych w części teoretycznej literaturowych analiz modelowania dynamiki procesów zachodzących w młynie elektromagnetycznym wynika, że osiągnane parametry pracy i charakterystyka wydajnościowa młyna (w tym, sprawność i poziom energochłonności), wymagany czas przetwarzania substancji, skala intensyfikacji procesów, zależą od wielu zmiennych [155], [156], [158]–[160], [167], [171], [233]. Podstawowymi parametrami wpływającymi na pracę młyna elektromagnetycznego są:

- charakterystyka konstrukcyjno-techniczna młyna i rodzaj użytych mielników ferromagnetycznych [155], [158]–[160]. Młyny elektromagnetyczne mogą się różnić: wymiarami geometrycznymi i kształtem komory roboczej, właściwościami magnetycznymi elementów roboczych, rodzajem użytych mielników ferromagnetycznych (wymiar, kształt i ilość), natężeniem zewnętrznego pola elektromagnetycznego [155], [158]–[160],
- rodzaj przetwarzanego surowca (właściwości fizykochemiczne) oraz skład granulometryczny [156], [171],
- wariant przetwarzania: metoda na sucho (tj. wsadem jest przetwarzany surowiec wraz z mielnikami) lub metoda na mokro w płynnym medium reakcyjnym [167],
- parametry reakcyjne: stosunek wagowy masy mielników do masy przetwarzanego materiału, stopień wypełniania komory roboczej reagentami, czas pojedynczego cyklu roboczego [160], [167].

Dobór pracy młyna w sposób analityczny z zastosowaniem matematycznego narzędzia w postaci modelowania i algorytmów jest problematyczny, ponieważ wszystkie jego

parametry pracy są współzależne [173]. Z tego względu w praktyce szczególnie ważną rolę w badaniach nad młynem elektromagnetycznym odgrywają metody eksperymentalne.

Przedstawione w niniejszej pracy badania miały charakter podstawowy. Ukierunkowane były na przeprowadzenie laboratoryjnej weryfikacji przyjętej w pracy tezy dotyczącej potencjału aktywacyjnego młyna elektromagnetycznego na potrzeby wtórnego zagospodarowania kordierytu z odpadowego katalizatora, z docelowym użyciem kordierytu jako złoża sorpcyjnego dla regeneracji przepracowanych olejów transformatorowych.

Modelowy układ badawczy obejmował trzy główne komponenty i stanowiska laboratoryjne:

- młyn elektromagnetyczny na potrzeby aktywacji sorpcyjnej odpadowego kordierytu,
- układ do testów zdolności sorpcyjnych otrzymanych w pracy próbek złoża kordierytowego po aktywacji w młynie elektromagnetycznym,
- zaplecze analityczne na potrzeby badań próbek złoża kordierytowego i innych materiałów referencyjnych ukierunkowane na oznaczenia podstawowych parametrów fizykochemicznych determinujących właściwości sorpcyjne.

4.2.2. Warunki aktywacji w młynie elektromagnetycznym

4.2.2.1. Parametry ustalone

W układzie badawczym z młynem elektromagnetycznym parametrami ustalonymi (o niezmieniającej się wartości lub ustalonym zakresie) były:

- charakterystyka konstrukcyjno-techniczna młyna elektromagnetycznego. Badania aktywacji odpadowego kordierytu przeprowadzono z użyciem młyna elektromagnetycznego firmy GlobeCore wersja AVS-150 o ściśle ustalonych parametrach konstrukcyjno-technicznych określonych przez producenta w karcie technicznej urządzenia (Tabela 13, rozdział 1.7.2.) [176], [177].
- rodzaj ferromagnetycznych mielników. Użyto jeden rodzaj mielników ferromagnetycznych charakteryzujący się cylindrycznym kształtem i wymiarami: długość – 15 mm, średnica – 3 mm.
- rodzaj przetwarzanego materiału i jego zawartość masowa we wsadzie reakcyjnym. Przetwarzanym materiałem był kordieryt z odpadowych katalizatorów samochodowych odzyskany według procedury opisanej w rozdziale 3.3.1. We wszystkich eksperymentach użyto materiału kordierytowego, który pochodził z tej

samej partii surowca odpadowego i charakteryzował się rozmiarem ziaren poniżej 0,500 mm. Dla pojedynczego cyklu pracy młyna elektromagnetycznego zawartość materiału kordierytowego we wsadzie reakcyjnym była ustalona i zawsze wynosiła 600 g.

- stosunek wagowy masy mielników do masy przetwarzanego materiału. Na potrzeby przeprowadzonych eksperymentów stosunek wagowy mielników do przetwarzanego materiału kordierytowego był na ustalonym poziomie i wynosił 1/2.
- stopień wypełnienia komory roboczej wsadem. W zakresie stopnia wypełnienia komory roboczej masą wsadową utrzymywano poziom z zakresu 10-20% objętościowych komory roboczej młyna.

Przy ustalaniu warunków realizacji procesu aktywacji kierowano się opublikowanymi badaniami w zakresie doboru parametrów pracy młyna elektromagnetycznego. Publikacje [171], [173] wskazują, że na potrzeby efektywnej pracy młyna elektromagnetycznego wymagane jest rozdrobnienie materiału wsadowego. Pozyskane z odpadu katalitycznego próbki materiału kordierytowego miały formę ziarnistą z rozmiarami ziaren poniżej 0,500 mm. Taki stopień rozdrobnienia był wystarczający, aby materiał kordierytowy mógł być bezpośrednio użyty jako wsad w celu przetwarzania w młynie elektromagnetycznym [171], [173].

W zakresie poziomu wypełnienia komory roboczej młyna elektromagnetycznego masą wsadową oparto się na referencjach literaturowych, zgodnie z którymi optymalny poziom to zakres 10-20% objętościowych komory roboczej młyna elektromagnetycznego [155], [171], [173].

W literaturze stosuje się różne proporcje wagowe w odniesieniu do układu mielniki ferromagnetyczne/przetwarzany surowiec. W niektórych pozycjach literaturowych masa użytych mielników przekracza dwukrotność masy przetwarzanego surowca [155], [167], [169]. W tym przypadku zwiększanie masy mielników względem przetwarzanego surowca (np. proporcja wagowa 1000 g mielników do 500 g surowca) przynosi efekt w postaci skrócenia czasu potrzebnego do efektywnego zajścia procesu (z reguły czas pojedynczego cyklu wynosi od kilku do kilkunastu sekund) [155], [167], [169]. W niniejszej pracy odwrócono tę proporcję wagową: użyto 600 g kordierytowego materiału do 300 g mielników w celu zbadania efektywności aktywacji kordierytu w warunkach zredukowanej ilości mielników. Ograniczenie ilości mielników we wsadzie reakcyjnym wydaje się być korzystnym rozwiązaniem z dwóch powodów. Pierwszym z nich jest ograniczenie zużycia materiałowego ścianek komory roboczej młyna elektromagnetycznego wskutek uderzeń mechanicznych mielników [173]. Im większe wypełnienie komory roboczej młyna elektromagnetycznego mielnikami, tym większa podatność ścianek komory roboczej na mechaniczne zużycie [173]. Drugi powód to możliwość

zwiększenia udziału masowego przetwarzanego kordierytu we wsadzie (przy utrzymaniu optymalnego poziomu wypełnienia komory roboczej masą wsadową), co przyczynia się do wzrostu możliwości przetwórczych młyna elektromagnetycznego w pojedynczym cyklu jego pracy. Niedogodnością wynikającą z ograniczenia udziału masowego mielników we wsadzie może być konieczność wydłużenia czasu pojedynczego cyklu pracy młyna w celu osiągnięcia zadowalającej skuteczności procesu przetwarzania.

Inne literaturowe badania nad efektywnością pracy młyna elektromagnetycznego wskazują, że intensywny ruch mielników w komorze roboczej jest możliwy tylko w przypadku, gdy ilość mielników nie przekracza pewnej krytycznej wartości [173]. Przetadowanie komory roboczej mielnikami (przekroczenie wartości krytycznej) prowadzi do zaprzestania ruchu mielników i wyjścia ze strefy działania pola elektromagnetycznego [173]. Badania właściwe w młynie elektromagnetycznym poprzedzone były testami kontrolnymi, w czasie których sprawdzano, czy zakładana w badaniach ilość mielników utrzymuje efektywny ruch w komorze roboczej młyna w warunkach indukowanego pola elektromagnetycznego.

4.2.2.2. Parametry zmienne

W zakresie testów aktywacyjnych odpadowego materiału kordierytowego w młynie elektromagnetycznym zastosowano:

- zmienne czasy pojedynczego cyklu pracy młyna elektromagnetycznego, i tym samym różne czasy przetwarzania materiału kordierytowego w młynie. Testowano aktywację materiału kordierytowego w młynie elektromagnetycznym dla następujących czasów pracy młyna: 20, 40, 60, 80, 100, 120 sekund.
- różne warianty realizacji procesu w młynie elektromagnetycznym:
 - metoda na sucho, gdzie wsadem reakcyjnym był odpadowy materiał kordierytowy i mielniki ferromagnetyczne,
 - metoda na mokro, gdzie wsadem był odpadowy kordieryt i mielniki ferromagnetyczne zawieszony w 600 ml fazy płynnej.

Ze względu na rodzaj użytej fazy płynnej metodę na mokro zrealizowano w dwóch wariantach:

- układ M/I, gdzie fazę płynną stanowiła woda bez dodatków chemicznych,
- układ M/II, gdzie fazę płynną był 10% wodny roztwór kwasu szczawiowego.

Uwzględnienie w metodzie badań różnych czasów pracy młyna elektromagnetycznego umożliwiło porównanie próbek złóż kordierytowych o różnych czasach aktywacji w młynie pod względem ich zdolności sorpcyjnych i parametrów fizykochemicznych kształtujących

właściwości sorpcyjne. W świetle publikacji [146], [167], [171], czas przetwarzania w młynie może wpływać na stopień rozdrobnienia i poziom rozwinięcia powierzchni właściwej materiału, co z kolei może mieć wpływ na charakterystykę sorpcyjną materiału.

Jak wskazuje literatura, czasy przetwarzania różnych materiałów w młynie elektromagnetycznym są zależne od ich charakterystyki fizykochemicznej oraz innych parametrów pracy młyna [155], [167], [169], [171]. Z reguły jednak wynoszą one od kilku do kilkudziesięciu sekund [155], [167], [169], [171]. Przy wyborze czasów przetwarzania kordierytu w młynie elektromagnetycznym wzięto po uwagę fakt, że syntetyczny kordieryt wyróżnia się wyjątkowo dużą odpornością chemiczną i trwałością termiczną i jest materiałem niełatwym do fizykochemicznych modyfikacji [230]–[232]. Z tego właśnie względu realizacja testów w warunkach wydłużonego czasu kontaktowania kordierytu z mielnikami w młynie może mieć korzystny wpływ na aktywację kordierytu. Uwzględniono również fakt, że redukcja zawartości masowej mielników we wsadzie reakcyjnym (przyjęty w metodologii ustalony stosunek wagowy mielniki ferromagnetyczne/materiał kordierytowy = 1/2) może powodować konieczność dłuższego czasu przetwarzania materiału i kontaktowania z mielnikami na potrzeby skutecznej realizacji procesu. Zdecydowano, że czas przetwarzania kordierytu w młynie elektromagnetycznym będzie nieco dłuższy niż z reguły stosowany w literaturze, tzn. będzie w zakresie od kilkudziesięciu do kilkuset sekund. Zgodnie z literaturą [167], [173], [233], intensyfikacja procesów w młynie elektromagnetycznym jest tak duża, że przyjęty w pracy najdłuższy czas aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym wynosił zaledwie 120 sekund. Dla porównania, realizacja procesów w klasycznych młynach wymaga z reguły kilkunastominutowych czasów przetwarzania i nie zapewnia tak wysokich wskaźników skuteczności, jakie są osiągnane w młynie elektromagnetycznym [146], [169].

Źródła literaturowe wskazują na różnice w efektywności procesu, osiągniętych rezultatach końcowych i charakterystyce fizykochemicznej materiałów w przypadku realizacji procesów metodą na mokro i metodą na sucho [167], [173]. Przykładowo, jak podaje literatura, realizacja procesu mielenia na mokro wiąże się z wyższą energią konsumpcji na jednostkę masy przetwarzanego materiału, redukcją hałasu generowanego przez młyn i brakiem uciążliwego pyłu [167], [234]. Publikacje wskazują, że uzyskana charakterystyka powierzchniowa materiału jest inna w przypadku realizacji procesu metodą na sucho i mokro [167], [234]. Składy granulometryczne otrzymanych materiałów w metodzie na sucho i mokro wykazują różnice [167], [234]. Skład granulometryczny materiału otrzymanego metodą na sucho charakteryzuje się wyższą zawartością ziaren najdrobniejszych o ultra wysokim stopniu rozdrobnienia z tendencją do tworzenia pyłu lub silnie związanych aglomeratów, które są odporne na rozbitcie [167], [234]. W świetle cytowanej literatury

przyjęto, że sposób realizacji procesu (metoda na mokro lub sucho) może wpływać na właściwości sorpcyjne aktywowanego w młynie elektromagnetycznym odpadowego kordierytu. Uwzględnienie w metodologii wariantu realizacji testów metodą na sucho i mokro umożliwiło porównanie właściwości sorpcyjnych otrzymanych próbek w obu metodach z wyborem wariantu efektywniejszego pod względem aktywacji sorpcyjnej materiału.

W zakresie doboru medium płynnego przy realizacji procesu aktywacji odpadowego materiału kordierytowego metodą na mokro wzięto pod uwagę źródła literaturowe [230]–[232]. Jak wspomniano powyżej, kordieryt jest charakteryzowany w literaturze jako materiał odporny chemicznie i termicznie na fizykochemiczną modyfikację. Posiada słabo rozwiniętą powierzchnię właściwą, która wynosi poniżej $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ [230]–[232]. Jest to zasadnicza różnica pomiędzy kordierytem nieaktywowanym, a materiałami sorpcyjnymi, które z reguły charakteryzują się wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą (z zakresu od kilkuset do kilku tysięcy m^2/g) [226], [227]. Literaturowe sposoby aktywacji powierzchniowej kordierytu ukierunkowane na rozwinięcie jego powierzchni właściwej opierają się na procesie kwasowego trawienia [230]–[232]. Z uwagi na wysoką odporność chemiczną i termiczną kordierytu, literaturowe metody aktywacji powierzchniowej kordierytu wymagają ostrego reżimu chemicznego. W przypadku tych procesów zachodzi konieczność kilku- lub kilkunastogodzinnego trawienia w środowisku gorących i stężonych, mocnych kwasów nieorganicznych lub organicznych. Metody literaturowe wskazują na następujące warunki skutecznego rozwinięcia powierzchni właściwej kordierytu [230]–[232]: stężony, gorący kwas azotowy (około 850-krotny wzrost); stężony, gorący kwas chlorowodorowy 37% (około 450-krotny wzrost); stężony, gorący kwas szczawiowy 50% (około 450-krotny wzrost). Literaturowa metodologia aktywacji powierzchniowej kordierytu jest uciążliwa w realizacji z uwagi na wysoki potencjał niebezpieczeństwa i szkodliwości stosowanych reagentów oraz potencjalnie duże obciążenie dla środowiska.

Przy doborze medium płynnego na potrzeby realizacji procesu przetwarzania kordierytu metodą na mokro kierowano się również względami ekologicznymi. Dążono do tego, aby opracowywane w pracy metody przetwarzania i zagospodarowania odpadowego materiału katalitycznego charakteryzowały się jak najmniejszym śladem środowiskowym.

Uwzględniając potwierdzony literaturowo duży potencjał młyna elektromagnetycznego w zakresie intensyfikacji różnych przemian fizykochemicznych i aktywacji powierzchniowej materiałów, w opracowywanej metodologii założono łagodne warunki prowadzenia procesu aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym. Na potrzeby realizacji kwasowego trawienia kordierytu z użyciem młyna elektromagnetycznego zastosowano jako medium płynne 10% roztwór kwasu szczawiowego w temperaturze otoczenia (20°C). Wybrano 10%

kwas szczawiowy z uwagi na jego większe bezpieczeństwo stosowania i mniejszą agresywność chemiczną w porównaniu z gorącymi i stężonymi, mocnymi kwasami mineralnymi. Proces aktywacji kwasowej kordierytu w młynie elektromagnetycznym realizowano bez dodatkowego ogrzewania medium reakcyjnego i w czasie znacząco krótszym niż w literaturowych metodach, ograniczającym się do 120 sekund, a nie kilku lub kilkunastu godzin, jak w literaturowych metodach.

W metodzie przetwarzania na mokro uwzględniono również badanie skuteczności aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym bez wspomagającego udziału kwasu w warunkach użycia wody jako najbardziej prostego i ekologicznie bezpiecznego medium płynnego. Przeprowadzenie testów z użyciem młyna elektromagnetycznego metodą na mokro w układzie z 10% kwasem szczawiowym i w układzie z czystą wodą umożliwiło poznanie jak trawienie kwasowe w warunkach zredukowanego stężenia i mocy kwasu oraz w obecności pola elektromagnetycznego a także innych pól siłowych wpływa na charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych próbek, w tym aktywację powierzchniową i zdolności sorpcyjne. Porównanie charakterystyki próbek aktywowanych w młynie elektromagnetycznym różnymi metodami: na sucho i mokro w układzie z czystą wodą i kwasem szczawiowym i zestawienie tych wyników z próbką kordierytu nieaktywowaną w młynie umożliwiła pozyskanie spektrum informacji w zakresie wpływu warunków realizacji procesu w młynie na intensyfikację przemian fizykochemicznych kordierytu pod kątem kształtowania właściwości sorpcyjnych.

4.2.2.3. Konfiguracja parametrów w poszczególnych testach aktywacyjnych

Podsumowując metodologię prac eksperymentalnych z użyciem młyna elektromagnetycznego na potrzeby przeprowadzenia serii testów w zakresie aktywacji odpadowego materiału kordierytowego założono następujące warunki przetwarzania:

- parametry ustalone (o niezmienną się wartości lub zakresie):
 - młyn elektromagnetyczny firmy GlobeCore wersja AVS-150,
 - ferromagnetyczne mielniki o kształcie cylindrycznym i wymiarze (długość/średnica, mm): 15/3,
 - masa przetwarzanego odpadu kordierytowego: 600 g,
 - próbki przetwarzanego odpadowego kordierytu pochodzące z tej samej partii odpadowego materiału o składzie granulometrycznym z zakresu poniżej 0,500 mm,
 - stosunek wagowy ferromagnetyczne mielniki / przetwarzany kordieryt: 1/2,
 - stopień wypełnienia komory roboczej wsadem: zakres 10-20% objętościowych komory roboczej młyna,

- parametry zmienne:
 - czas aktywacji w komorze roboczej młyna elektromagnetycznego: 20, 40, 60, 80, 100, 120 sekund,
 - sposób realizacji procesu:
 - wariant na sucho: kordierytowy materiał + mielniki ferromagnetyczne,
 - wariant na mokro: kordierytowy materiał + mielniki ferromagnetyczne + medium płynne (600 ml) w dwóch układach:
 - układ M/I - czysta woda bez dodatków chemicznych,
 - układ M/II - wodny roztwór kwasu szczawiowego o stężeniu 10%.

Zestawienie konfiguracji parametrów zmiennych w poszczególnych testach aktywacji w młynie elektromagnetycznym z wykazem 18 próbek złóż aktywowanego kordierytowego materiału przedstawiono w Tabeli 16. Zdjęcie młyna elektromagnetycznego i mieszaniny próbki przetworzonego odpadowego kordierytu wraz z ferromagnetycznymi mielnikami przedstawiono odpowiednio na Rys. 44 i Rys. 45.

Tabela 16. Zestawienie otrzymanych próbek złóż aktywowanego materiału kordierytowego wraz konfiguracją zmiennych w młynie elektromagnetycznym

czas aktywacji, sekundy	NAZWA PRÓBKII		
	metoda na sucho	metoda na mokro/ faza płynna	
		układ M/I z wodą	układ M/II z 10% roztworem kwasu szczawiowego
20	S ₂₀	M/I ₂₀	M/II ₂₀
40	S ₄₀	M/I ₄₀	M/II ₄₀
60	S ₆₀	M/I ₆₀	M/II ₆₀
80	S ₈₀	M/I ₈₀	M/II ₈₀
100	S ₁₀₀	M/I ₁₀₀	M/II ₁₀₀
120	S ₁₂₀	M/I ₁₂₀	M/II ₁₂₀



Rys. 44. Młyn elektromagnetyczny użyty na potrzeby badań



Rys. 45. Mieszanina przetworzonego odpadowego materiału kordierytowego wraz z ferromagnetycznymi mielnikami po aktywacji w młynie elektromagnetycznym

Każda z 18 próbek materiału kordierytowego została otrzymana w odmiennych warunkach aktywacji w młynie elektromagnetycznym i z tego względu różniła się charakterystyką

fizykochemiczną i mogła posiadać inne właściwości sorpcyjne. W toku dalszych prac przeprowadzono badania zdolności sorpcyjnych poszczególnych 18 próbek aktywowanego kordierytu, testując każdą z nich jako odrębny układ sorpcyjny (złożę sorpcyjne) na potrzeby oczyszczania przepracowanych olejów transformatorowych.

4.3. Testy zdolności sorpcyjnych próbek materiału kordierytowego aktywowanych w młynie elektromagnetycznym

Głównym celem badań przedstawionych w niniejszym rozdziale była weryfikacja hipotezy na temat skuteczności przetwarzania odpadowego materiału kordierytowego w młynie elektromagnetycznym na potrzeby nadania materiałowi kordierytowemu właściwości sorpcyjnych, tj. aktywacji sorpcyjnej. Badania ukierunkowane były na porównawcze testy w zakresie zdolności sorpcyjnych 18 próbek materiału kordierytowego aktywowanego w młynie elektromagnetycznym. Otrzymane próbki materiału kordierytowego zostały użyte jako złoża sorpcyjne na potrzeby usuwania zanieczyszczeń i poprawy właściwości użytkowych przepracowanych olejów transformatorowych.

Badania wymagały przygotowania modelowego układu testowego wraz z ustaleniem warunków fizykochemicznych prowadzenia testów sorpcyjnych. W zakresie metodologii badań testowych i modelowego układu testowego odniesiono się do referencji literaturowych [199], [203], [204], [217], [219]. W praktyce badawczej stosuje się dwa rodzaje układów testowych w zakresie badań zdolności sorpcyjnych adsorbentów na potrzeby oczyszczania i regeneracji przepracowanych olejów transformatorowych. W badaniach z olejami transformatorowymi testy zdolności sorpcyjnych prowadzone są [199], [203], [204], [217], [219]:

- w układzie stacjonarnym (z ang. *reclamation by contact*),
- w układzie przepływowym (z ang. *reclamation by percolation*).

W metodzie z układem stacjonarnym, regenerowany olej wraz z adsorbentem umieszcza się w jednym naczyniu, a następnie kontaktuje ze sobą za pomocą intensywnego mieszania dla ustalonych warunków temperaturowych i czasu trwania mieszania. Następnie, olej oddziela się od adsorbentu poprzez filtrację grawitacyjną lub ciśnieniową. Metoda ta jest prosta w zastosowaniu na skalę laboratoryjną i jest powszechnie stosowana w praktyce laboratoryjnej na potrzeby oceny możliwości regeneracji oleju w kontakcie z danym złożem sorpcyjnym [199], [217], [219]. W praktyce przemysłowej metoda jest użyteczna w przypadku regeneracji dużych pojemności przepracowanych olejów transformatorowych

magazynowanych w zbiornikach przemysłowych [217]. Jest rzadziej stosowana w przypadku regeneracji oleju bezpośrednio ze stacji transformatorowej ze względu na konieczność wyłączenia oleju z obiegu w transformatorze na czas trwania procesu regeneracji w układzie stacjonarnym i tym samym zbyt długiego przestoju w pracy sieci elektroenergetycznej [217].

W metodzie z układem przepływowym, regenerowany olej przepływa przez stałe podłoże w kolumnie sorpcyjnej lub w układzie kolumn sorpcyjnych wypełnionych adsorbentem, które zatrzymują zanieczyszczenia i usuwają produkty starzenia oleju [217], [199]. Metoda ta jest często stosowana w praktyce przemysłowej na potrzeby regeneracji olejów bezpośrednio z transformatora, gdyż nie wymaga wyłączenia transformatora z pracy na czas regeneracji (poza włączeniem i później wyłączeniem przepływowej stacji regeneracji z obiegu olejowego) [203], [204], [217]. Olej transformatorowy w czasie regeneracji znajduje się w ciągłym obiegu cyrkulacyjnym między przepływową stacją regeneracji a transformatorem [203], [204], [217].

W metodologii przyjęto, że testy zdolności sorpcyjnych będą prowadzone w układzie stacjonarnym. Przegląd literaturowy wskazuje, że badania w zakresie regeneracji olejów transformatorowych w układzie stacjonarnym z zastosowaniem komercyjnych adsorbentów (takich jak ziemia Fullera czy tlenek glinu aktywowany) prowadzone są w warunkach podwyższonej temperatury oleju transformatorowego (preferowana temperatura 60°C), przy udziale masowym adsorbentu w stosunku do oleju z zakresu (5-20% wag.), intensywnym mieszaniu (750 rpm), czasie kontaktu rzędu kilka godzin [217], [219], [221], [235]. Podane warunki dotyczą adsorbentów przemysłowych, które wykazują podobieństwo chemiczne do kordierytu pod względem zawartości tlenków, tzn. zawierają jako główny składnik tlenek/tlenki, które występują również w kordierycie ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Zgodnie z analizą XRF (fluorescencyjna analiza rentgenowska) kordieryt zawiera dominujące udziały następujących tlenków: $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 40\%$ wag., $\text{SiO}_2 \sim 34\%$ wag., $\text{MgO} \sim 9\%$ wag. [36]. Dla porównania, komercyjny adsorbent ziemia Fullera (zwany inaczej gliną Fullera), zgodnie z analizą XRF, zawiera większościowy udział SiO_2 i Al_2O_3 oraz mniejsze ilości innych tlenków takich jak: CaO , Fe_2O_3 , MgO (z zawartościami poszczególnych dodatków tlenkowych na poziomie 1 – 10% wag.) [236]. Z kolei drugi z porównywanych komercyjnych adsorbentów – tlenek glinu aktywowany, oparty jest w głównej mierze na tlenku glinu z dodatkiem innych domieszek tlenkowych aktywujących.

Żałożono następujące warunki fizykochemiczne prowadzenia testów zdolności sorpcyjnych:

- adsorbent: testowano zdolności sorpcyjne 18 próbek materiału kordierytowego aktywowanych w młynie elektromagnetycznym z zastosowaniem odmiennych warunków aktywacji, stanowiących odrębny materiał sorpcyjny (złożę sorpcyjne). Zestawienie tych wszystkich próbek wraz z charakterystyką warunków ich otrzymania

zestawiono w Tabeli 16. Jako próbki odniesienia użyto komercyjnych adsorbentów – wspomnianych już wcześniej ziemi Fullera i tlenku glinu aktywowanego. Inną próbką odniesienia był materiał kordierytowy nieaktywowany w młynie elektromagnetycznym.

- **przepracowany olej transformatorowy:** w badaniach wykorzystano trzy różne próbki przepracowanych olejów transformatorowych (olej nr 1, 2 i 3), pobrane z trzech różnych źródeł (trzech stacji transformatorowych). Próbki te różniły się zawartością zanieczyszczeń oraz produktów starzenia, co przekładało się na inne numery barw w skali ASTM D1500 dla poszczególnych próbek: olej nr 1 – 5,5, olej nr 2 – 6,5, olej nr 3 – 3,0.
- **ilość adsorbentu i jego udział masowy w stosunku do regenerowanego oleju:** we wszystkich testach stosowano te same ilości i proporcje wagowe adsorbentu wynoszące odpowiednio: 25 g i 10% wag.
- **temperatura oleju transformatorowego:** warunki temperaturowe były ustalone i wynosiły w każdym z testów 60°C.
- **intensywność mieszania:** na potrzeby kontaktowania poprzez mieszanie przepracowanego oleju transformatorowego z adsorbentem zastosowano mieszadło magnetyczne o szybkości obrotów 750 rpm.
- **czas kontaktowania (mieszania) przepracowanego oleju transformatorowego z adsorbentem:** czas ten wyznaczono eksperymentalnie. W tym celu wybrano losowo po trzy próbki z poszczególnych metod aktywacji w młynie elektromagnetycznym (łącznie 9 próbek) i każdą z nich kontaktowano z próbką oleju nr 1 za pomocą mieszania przez ustaloną ilość czasu: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 minut. W analogiczny sposób kontaktowano z olejem adsorbenty komercyjne: ziemię Fullera i tlenek glinu aktywowany (łącznie 2 próbki). Po ustalonym czasie kontaktowania obserwowano zmianę stopnia odbarwienia próbek oleju. Odnotowano, że 180 minut jest minimalnym czasem kontaktowania koniecznym dla osiągnięcia największego stopnia odbarwienia oleju we wszystkich analizowanych układach z 11 rodzajami złóż sorpcyjnych. Dalsze zmiany barwy oleju po czasie 180 minutach były niemożliwe do uchwycenia poprzez obserwację wzrokową. Na podstawie wyników tego eksperymentu przyjęto, że czas kontaktowania oleju z próbkami złóż w testowanych układach sorpcyjnych będzie wynosił 180 minut.

W metodologii zdefiniowano kryteria/wskaźniki, na podstawie których przeprowadzano ocenę skuteczności sorpcyjnej próbek złoża i zweryfikowano skuteczność złoża w zakresie regeneracji oleju transformatorowego.

W badaniach zastosowano trzy rodzaje wskaźników skuteczności złoża sorpcyjnego w zakresie regeneracji olejów transformatorowych, które są powszechnie stosowane w badaniach laboratoryjnych i w praktyce przemysłowej [199], [200], [237], [238]:

- obserwacja wizualna zmiany barwy oleju transformatorowego [207],
- kolorymetryczne monitorowanie zmiany barwy oleju transformatorowego z zastosowaniem znormalizowanej skali barw ASTM [207], [208],
- monitorowanie wybranych parametrów użytkowych oleju transformatorowego z oznaczeniem takich wielkości jak: napięcie przebicia, współczynnik strat dielektrycznych i rezystywności, liczba kwasowa, zawartość wody, napięcie międzyfazowe, temperatura zapłonu [209], [210], [211], [212], [213], [214], [215], [216].

Przeprowadzone testy zdolności sorpcyjnych można podzielić na trzy główne etapy:

- etap I testów sorpcyjnych, oparty na najprostszym i najszybszym wskaźniku skuteczności sorpcyjnej badanych złóż, tzn. obserwacji wzrokowej stopnia odbarwienia próbki oleju transformatorowego w kontakcie z testowanym złożem. Głównymi celami etapu I były:
 - wstępna weryfikacja i analiza porównawcza zdolności sorpcyjnej próbek odpadowego materiału kordierytowego aktywowanego i nieaktywowanego w młynie elektromagnetycznym,
 - weryfikacja skuteczności młyna elektromagnetycznego w zakresie kształtowania właściwości sorpcyjnych przetwarzanego w młynie materiału kordierytowego,
 - analiza jak różne metody aktywacji i czasy aktywacji w młynie elektromagnetycznym wpływają na skuteczność sorpcyjną materiału kordierytowego.
- etap II testów sorpcyjnych w którym posłużono się znormalizowaną skalą barw ASTM D1500 i kolorymetryczną metodą na potrzeby monitorowania stopnia odbarwienia testowanych układów sorpcyjnych. Głównymi celami etapu II były:
 - weryfikacja wyników testów sorpcyjnych z etapu I z użyciem bardziej precyzyjnych i dokładniejszych technik detekcji zmian barwy oleju (kolorymetria),
 - sprawdzenie odtwarzalności wyników testów sorpcyjnych (z użyciem próbek złoża kordierytowego otrzymanych z sześciu powtórzeń cykli aktywacyjnych w młynie elektromagnetycznym),
 - sprawdzenie skuteczności sorpcyjnej otrzymanych złóż na potrzeby oczyszczania różnych próbek oleju transformatorowego różniących się stopniem zanieczyszczenia i zestarzenia.

- etap III testów sorpcyjnych oparty na monitorowaniu układów sorpcyjnych pod względem zmian parametrów użytkowych oleju transformatorowego. Głównymi celami etapu III były:
 - analiza jak dany układ sorpcyjny z określonym rodzajem złoża użytym w badaniach wpływa na poprawę parametrów użytkowych oleju transformatorowego,
 - porównanie skuteczności złoża kordierytowego o największej aktywności sorpcyjnej ze złożami komercyjnymi w zakresie regeneracji przepracowanych olejów transformatorowych,
 - określenie jak aktywacja w młynie elektromagnetycznym wpływa na skuteczność złoża kordierytowego w zakresie przywracania parametrów użytkowych oleju.

Szczegółowa charakterystyka poszczególnych etapów testów zdolności sorpcyjnych badanych złożów stanowiła temat następujących rozdziałów.

4.3.1. Etap I testów sorpcyjnych

W etapie I testów sorpcyjnych przebadano skuteczność sorpcyjną 18 próbek materiału kordierytowego różniących się sposobem aktywacji w młynie elektromagnetycznym (Tabela 16) i mogących w związku z tym różnić się właściwościami sorpcyjnymi. Dodatkowo, przeprowadzono test porównawczy z próbką materiału kordierytowego nieaktywowaną w młynie elektromagnetycznym. Porównanie układów sorpcyjnych z próbkami materiału kordierytowego aktywowanego i kordierytu nieaktywowanego umożliwiło poznanie jaki wpływ na skuteczność sorpcyjną kordierytu w zakresie regeneracji oleju transformatorowego ma aktywacja w młynie elektromagnetycznym. W ramach etapu I na potrzeby wszystkich testów sorpcyjnych użyto próbki oleju transformatorowego ze źródła pochodzenia nr 1. Próbka ta charakteryzowała się ciemnobrunatnym zabarwieniem i numerem barwy 5,5 w skali ASTM D1500, co było jednoznacznym wskaźnikiem zanieczyszczenia i pogorszenia parametrów jakościowych oleju.

W etapie I zastosowano najprostszą metodę oceny skuteczności sorpcyjnej złoża polegającą na obserwacji wzrokowej zmian w barwie oleju transformatorowego kontaktowanego z testowanym złożem sorpcyjnym. W praktyce przemysłowej zmiana zabarwienia z koloru ciemnobrązowego na jasnożółty jest wskaźnikiem postępu regeneracji oleju i świadczy o aktywności sorpcyjnej złoża [200], [238]. Można przyjąć, że im odbarwienie oleju intensywniejsze, tym złożo sorpcyjne jest bardziej aktywne w zakresie regeneracji oleju transformatorowego. Na potrzeby oceny intensywności odbarwienia oleju w poszczególnych

układach sorpcyjnych stosowano próbkę odniesienia, którą był surowy olej transformatorowy nr 1 niekontaktowany ze złożem sorpcyjnym.

Analiza zmian zabarwienia próbek olejowych była prostym narzędziem detekcji tego, czy aktywacja w młynie elektromagnetycznym prowadzi do otrzymania materiału kordierytowego o rozwiniętych właściwościach sorpcyjnych. Umożliwiła także pozyskanie wiedzy na temat tego jak wybór metody aktywacji i czasu aktywacji w młynie elektromagnetycznym kształtują ogólne trendy w zakresie wyników.

W testach sorpcyjnych zaobserwowano, że układ sorpcyjny z materiałem kordierytowym pozbawionym aktywacji w młynie elektromagnetycznym utrzymywał stały, niezmienny stopień zabarwienia oleju transformatorowego. Wynik ten potwierdził brak skuteczności sorpcyjnej materiału kordierytu nieaktywowanego w młynie elektromagnetycznym. Odmienny efekt zaobserwowano przy kontaktowaniu oleju z próbkami materiału kordierytowego aktywowanego w młynie elektromagnetycznym. Układy sorpcyjne z próbkami kordierytu różniącymi się procesem aktywacji w młynie elektromagnetycznym charakteryzowały się różnym stopniem odbarwienia oleju transformatorowego.

Zgodnie z Tabelą 17, przeprowadzono trzy serie testów sorpcyjnych z udziałem próbek kordierytowych aktywowanych w młynie elektromagnetycznym. W serii I testów zastosowano złoża sorpcyjne oparte na próbkach kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym metodą na sucho. Serie II i III dotyczyły testów z zastosowaniem jako złoża sorpcyjnego próbek kordierytu aktywowanych metodą na mokro w układzie z wodą (seria II) i z 10% roztworem kwasu szczawiowego (seria III). Złoża z danej serii różniły się czasami aktywacji w młynie elektromagnetycznym: 20, 40, 60, 80, 100, 120 sekund. Różnice w zmianie barwy próbek oleju transformatorowego po kontakcie ze złożami sorpcyjnymi kordierytu z serii III, II i I wraz próbką pierwotną oleju przed kontaktem ze złożem (stan wyjściowy próbki) pokazano na zdjęciu poniżej (Rys. 46).



Rys. 46. Zestawienie próbek oleju transformatorowego po kontakcie ze złożami kordierytu z serii III, II i I wraz z próbką pierwotną - stan przed kontaktem ze złożem.

Ustawienie próbek ze zdjęcia (Rys. 46) było następujące: pierwsza próbka z lewej strony to olej kontaktowany ze złożem kordierytu z serii III, a następne w kolejności to próbka kontaktowana ze złożem z serii II oraz I; z kolei pierwsza próbka z prawej strony o ciemnobrązowym zabarwieniu to olej transformatorowy w stanie wyjściowym, tj. przed kontaktem z testowanymi złożami.

W Tabeli 17 kolorem wyróżniono układy sorpcyjne z danej serii testów, które charakteryzowały się największym stopniem odbarwienia oleju. Z uwagi na wyraźne różnice w intensywności odbarwień próbek oleju pomiędzy układami sorpcyjnymi z różnych serii testów zastosowano inne kolory oznaczeń:

- jasnożółty dla układów sorpcyjnych z serii III, które wyróżniały się największym stopniem odbarwienia oleju w etapie I testów sorpcyjnych,
- słomkowy dla układów sorpcyjnych z serii II, które osiągały mniejszy stopień odbarwienia oleju niż w układach sorpcyjnych z serii III,
- żółtopomarańczowy dla układów sorpcyjnych z serii I, które w porównaniu z układami sorpcyjnymi z serii II i III charakteryzowały się najniższym stopniem odbarwienia próbek oleju.

Tabela 17. Etap I testów – zestawienie układów sorpcyjnych. Oznaczenia: - kolorem oznaczono układy sorpcyjne z danej serii o największym stopniu odbarwienia oleju; - zróżnicowana

kolorystyka oznaczeń wynika z różnic w intensywności odbarwień oleju w układach sorpcyjnych z różnych serii.

układy sorpcyjne z etapu I testów		
seria I	seria II	seria III
S ₂₀	M/I ₂₀	M/II ₂₀
S ₄₀	M/I ₄₀	M/II ₄₀
S ₆₀	M/I ₆₀	M/II ₆₀
S ₈₀	M/I ₈₀	M/II ₈₀
S ₁₀₀	M/I ₁₀₀	M/II ₁₀₀
S ₁₂₀	M/I ₁₂₀	M/II ₁₂₀

Podsumowując wyniki z poszczególnych serii testów sorpcyjnych (Tabela 17) stwierdzono, że:

- w przypadku układów sorpcyjnych z serii I testów: stopień odbarwienia próbek oleju wzrastał stopniowo w obrębie układu ziół od S₂₀ do S₁₀₀ wraz ze wzrostem czasu aktywacji. Najwyższy stopień odbarwienia w serii I testów osiągnięto dla układów sorpcyjnych ze złożami o najwyższych czasach aktywacji w młynie, tj. S₁₀₀ i S₁₂₀. Wzrokowo nie dało się uchwycić różnic w barwie próbek oleju kontaktowanych ze złożem S₁₀₀ i S₁₂₀.
- w przypadku układów sorpcyjnych z serii II testów: stopień odbarwienia narastał w szeregu ziół od M/I₂₀ do M/I₈₀, a następnie począwszy od układu ze złożem M/I₈₀ wzrokowo nie zauważono dalszego wzrostu stopnia odbarwienia. Zgodnie z obserwacją wzrokową, próbki oleju kontaktowane ze złożami M/I₈₀, M/I₁₀₀, M/I₁₂₀ osiągnęły najwyższy stopień odbarwienia spośród wszystkich układów testowanych w serii II.
- w przypadku serii III testów: wyraźne zmiany w stopniu odbarwienia oleju pojawiły się już przy kontaktowaniu ze złożem o najkrótszym czasie aktywacji – próbka M/II₂₀. Kontaktowanie oleju z próbką złoża M/II₄₀ skutkowało jeszcze wyższym stopniem odbarwienia. Dla próbek oleju kontaktowanych ze złożami o wyższych czasach aktywacji w młynie niż złoże M/II₄₀ wzrokowo nie zaobserwowano dalszego wzrostu stopnia odbarwienia. Z obserwacji wzrokowej wynikało, że próbki oleju kontaktowane ze złożami M/II₆₀, M/II₈₀, M/II₁₀₀, M/II₁₂₀ zmieniały barwę najbardziej intensywnie.

Porównanie wyników z serii testów I, II i III prowadziło do konkluzji, że największą dynamiką zmian w odbarwieniu próbek olejowych charakteryzowała się seria III testów.

W eksperymentach w serii III testów uzyskano najintensywniejszą zmianę barwy próbek olejowych, przy czym rezultat ten był możliwy do osiągnięcia przy kontaktowaniu ze złożami sorpcyjnymi o krótkich zakresach czasowych aktywacji w młynie elektromagnetycznym. Biorąc pod uwagę, że stopień odbarwienia próbek olejowych jest wskaźnikiem skuteczności sorpcyjnej złoża i postępu w regeneracji oleju, zauważono, że złoża sorpcyjne z serii III testów otrzymane metodą aktywacji na mokro w układzie z 10% roztworem kwasu szczawowego charakteryzowały się największą aktywnością sorpcyjną spośród testowanych złożów.

Wyniki testów sorpcyjnych z etapu I potwierdziły, że materiał kordierytowy nieaktywowany w młynie elektromagnetycznym nie wykazywał zdolności sorpcyjnych, natomiast kordieryt aktywowany w młynie posiadał właściwości sorpcyjne. Testy sorpcyjne z etapu I potwierdziły zatem, że aktywacja kordierytu w młynie elektromagnetycznym jest skuteczną techniką umożliwiającą rozwinięcie właściwości sorpcyjnych kordierytu. Jak wskazywały wyniki testów, wybór metody aktywacji w młynie (metoda na sucho lub metoda na mokro – wariant z wodą lub z 10% roztworem kwasu szczawowego), jak i również czasu aktywacji kordierytu w młynie, były czynnikami wpływającymi na właściwości sorpcyjne złoża i skuteczność regeneracji przepracowanego oleju transformatorowego. W świetle przedstawionych badań wynikało, że wybór metody aktywacji na mokro – wariant z 10% roztworem kwasu szczawowego, a także dłuższe czasy aktywacji w młynie, miały korzystny wpływ na skuteczność sorpcyjną otrzymanych próbek złożów kordierytowego w zakresie regeneracji przepracowanych olejów.

4.3.2. Etap II testów sorpcyjnych

Mając na względzie, że obserwacja wzrokowa, będąca najprostszą metodą analizy stanu próbek oleju, jest mało dokładna i precyzyjna, przeprowadzono w ramach etapu II testów sorpcyjnych weryfikację wstępnych wyników z etapu I. W zakresie monitorowania stanu (wyglądu i barwy) próbek oleju z testowanych układów sorpcyjnych kierowano się metodyką i wytycznymi z normy ISO 2049: *Przetwory naftowe - oznaczenie barwy (skala ASTM)*. Jak już wspomniano w rozdziale 1.8, skala ASTM D1500 (Rys. 41) jest referencyjnym wzornikiem barw powszechnie stosowanym przy oznaczaniu barwy użytkowanego oleju transformatorowego i predykcji jego trwałości użytkowej. Na potrzeby dokładnej i precyzyjnej detekcji zmian barwy oleju w kontakcie z próbkami złożów aktywowanego kordierytu użyto kolorymetru z zainstalowanym oprogramowaniem do bezpośredniego odczytu wyników w skali barw ASTM D1500. Zastosowanie techniki kolorymetrycznej było szczególnie pomocne dla układów sorpcyjnych, gdzie obserwacja wzrokowa zawodziła i nie pozwalała na detekcję subtelniejszych różnic w zakresie zmiany barwy oleju. Odnosiło się to

szczególnie do układów sorpcyjnych o najbardziej intensywnym stopniu odbarwienia oleju, tj. układów sorpcyjnych ze złożami kordierytu aktywowanego w młynie metodą na mokro z użyciem 10% roztworu kwasu szczawiowego.

Wyniki oznaczeń kolorymetrycznych wyrażone w skali ASTM D1500 dla próbki oleju w stanie wyjściowym (niekontaktowanej ze złożem sorpcyjnym) i po kontakcie ze złożami kordierytu aktywowanego (seria I-III), gdzie: S- próbka aktywowana na sucho, M/I – próbka aktywowana na mokro w wodzie, M/II- próbka aktywowana na mokro w kwasie szczawiowym przedstawiono w Tabeli 18.

Skala ASTM D1500 posiada 16-stopniowy zakres barw oznaczony numerami od 0,5 do 8,0, przy czym 0,5 odpowiada jasnej barwie o najmniejszej intensywności charakterystycznej dla olejów o największym poziomie czystości, a 8,0 odpowiada ciemnej barwie o największej intensywności odniesionej do olejów o najwyższym stopniu zanieczyszczenia (Rys. 41). Praktykowaną w badaniach i w przemyśle zależnością jest, że próbki oleju transformatorowego o większym stopniu czystości charakteryzują się mniejszym stopniem zabarwienia i posiadają niższe numery w skali ASTM D1500 [200], [207], [208], [238]. Jak wskazywały wyniki oznaczeń kolorymetrycznych odniesione do skali ASTM D1500 (Tabela 18), wszystkie próbki oleju transformatorowego nr 1 kontaktowanego ze złożami kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym charakteryzowały się niższymi numerami w skali ASTM D1500 niż wyjściowa próbka oleju nr 1 (przed testami sorpcyjnymi) z numerem 5,5. Ten rezultat wskazuje na skuteczność sorpcyjną kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym w zakresie oczyszczania i regeneracji oleju transformatorowego.

Tabela 18. Oznaczenia kolorymetryczne w skali ASTM D1500 układów sorpcyjnych kontaktowanych ze złożami sorpcyjnymi. Barwa oleju nr 1 w skali ASTM D1500 przed kontaktem ze złożem sorpcyjnym (stan wyjściowy) = 5,5.

barwa oleju nr 1 w skali ASTM D1500 po kontakcie ze złożami sorpcyjnymi z serii I-III		
seria I	seria II	seria III
S ₂₀ = 4,0	M/I ₂₀ = 3,5	M/II ₂₀ = 2,5
S ₄₀ = 3,5	M/I ₄₀ = 3,0	M/II ₄₀ = 2,0
S ₆₀ = 3,0	M/I ₆₀ = 2,5	M/II ₆₀ = 1,5
S ₈₀ = 3,0	M/I ₈₀ = 2,0	M/II ₈₀ = 1,0
S ₁₀₀ = 2,5	M/I ₁₀₀ = 2,0	M/II ₁₀₀ = 1,0
S ₁₂₀ = 2,5	M/I ₁₂₀ = 2,0	M/II ₁₂₀ = 1,0

Analizy kolorymetryczne próbek olejowych kontaktowanych z poszczególnymi złożami potwierdziły zaobserwowany w etapie I testów sorpcyjnych trend polegający na tym, że metoda aktywacji w młynie elektromagnetycznym i czas aktywacji wpływają na skuteczność sorpcyjną złoża kordierytowego. Najniższe numery w skali ASTM D1500 odnotowano dla próbek oleju kontaktowanych ze złożem kordierytu aktywowanego w młynie metodą na mokro z udziałem 10% kwasu szczawiowego. Wyniki oznaczeń kolorymetrycznych z Tabeli 18 wskazywały, że złoża kordierytu aktywowanego w młynie metodą na mokro z zastosowaniem 10% kwasu szczawiowego charakteryzowały się najlepszą efektywnością jako sorbenty z największą dynamiką odbarwień próbek oleju. Przykładowo, złoża kordierytu o najkrótszym czasie aktywacji w młynie, wynoszącym 20 sekund, otrzymane metodą na mokro z użyciem 10% kwasu szczawiowego prowadziły do znacznego stopnia odbarwienia próbek oleju (wyjściowa próbka oleju nr 1 = 5,5, próbka oleju nr 1 po kontakcie ze złożem = 2,5) i tym samym poprawy czystości oleju. Dzięki oznaczeniu kolorymetrycznemu możliwe było precyzyjne i dokładne wyznaczenie tych próbek złoża kordierytu aktywowanego w młynie, które były najskuteczniejsze pod względem osiągniętego efektu stopnia odbarwienia oleju, a tym samym jego regeneracji. Najwyższą aktywnością sorpcyjną charakteryzowały się próbki złoża kordierytowego otrzymane w młynie elektromagnetycznym metodą na mokro z użyciem 10% kwasu szczawiowego dla czasów aktywacji 80, 100 i 120 sekund, czyli próbki złoża: M/II₈₀, M/II₁₀₀, M/II₁₂₀.

Innym ważnym kierunkiem badań w ramach etapu II testów sorpcyjnych było sprawdzenie skuteczności sorpcyjnej złoża kordierytu aktywowanego w zakresie oczyszczania i regeneracji innych próbek olejów transformatorowych o odmiennym stopniu zanieczyszczenia i poziomie zatarzenia niż dotychczas oznaczany olej nr 1. Na potrzeby tych badań wybrano próbkę złoża o największej aktywności sorpcyjnej M/II₁₀₀ oraz kontrolnie użyto inne próbki złoża o tym samym czasie aktywacji w młynie elektrochemicznym jak próbka M/II₁₀₀, ale różniące się metodą aktywacji: S₁₀₀ i M/I₁₀₀. Zestawienie wyników testów sorpcyjnych dla różnych próbek olejów transformatorowych o odmiennym stopniu czystości i charakterystyce w skali ASTM zestawiono w Tabeli 19.

Tabela 19. Testy skuteczności sorpcyjnej złoża kordierytu aktywowanego dla próbek olejów transformatorowych o różnej charakterystyce barwy w skali ASTM D1500

barwa próbek oleju w skali ASTM D1500	S₁₀₀	M/I₁₀₀	M/II₁₀₀
olej nr 1 = 5,5	2,5	2,0	1,0

olej nr 2 = 6,5	5,0	4,5	3,0
olej nr 3 = 3,0	1,5	1,0	0,5

Na podstawie wyników testów sorpcyjnych podsumowanych w Tabeli 19 można stwierdzić, że:

- złoża kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym charakteryzowały się skutecznością sorpcyjną w warunkach kontaktowania z różnymi rodzajami próbek olejów transformatorowych o zróżnicowanym poziomie zanieczyszczeń i stopniu zesterzenia. Ten wynik wskazuje na potencjał aplikacyjny testowanych złóż aktywowanego kordierytu na potrzeby oczyszczania i regeneracji różnych rodzajów olejów transformatorowych.
- skuteczność regeneracji zależała od rodzaju użytego złoża, a tym samym warunków aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym, jak i również wyjściowego poziomu zanieczyszczenia oleju transformatorowego pomocniczo określonego przez charakterystykę kolorymetryczną w skali ASTM D1500.
- najwyższą aktywność sorpcyjną we wszystkich próbach testowych odnotowano dla próbki M/II₁₀₀, co wskazuje na największy potencjał aplikacyjny tego typu złoża na potrzeby oczyszczania i regeneracji olejów transformatorowych o różnym stopniu zanieczyszczenia.

W dalszej części etapu II wykonano badania kontrolne w celu sprawdzenia odtwarzalności (zgodności) wyników testów sorpcyjnych. W ramach tych prób kontrolnych przeprowadzono sześć prób testów sorpcyjnych z użyciem próbek kordierytu aktywowanego M/II₁₀₀, pochodzących z sześciu powtórzeń cykli aktywacyjnych w młynie elektromagnetycznym. Podsumowanie wyników tych testów sorpcyjnych z oznaczeniami kolorymetrycznymi zmian barwy oleju w poszczególnych próbach kontrolnych przedstawiono w Tabeli 20.

Tabela 20. Próby kontrolne odtwarzalności wyników testów sorpcyjnych. Barwa oleju nr 1 w skali ASTM D1500 przed kontaktem ze złożem sorpcyjnym (stan wyjściowy) = 5,5.

nr próby kontrolnej	barwa oleju po kontakcie z n-tą próbką złoża M/II₁₀₀
I	1,0
II	1,5
III	1,0
IV	1,0
V	1,0

VI	1,0
----	-----

Próby kontrolne wskazywały na mały rozrzut pomiędzy wynikami oznaczeń kolorymetrycznych oleju kontaktowanego z poszczególnymi próbkami złoza M/II₁₀₀ otrzymanych w ramach kolejnych powtórzeń cykli aktywacji w młynie elektromagnetycznym. Wsad kordierytowy z ziarnami o rozmiarach poniżej 0,500 mm, jaki stosowano w kolejnych cyklach aktywacyjnych w młynie na potrzeby otrzymania sześciu próbek złoź M/II₁₀₀, różnił się składem granulometrycznym. Było to przyczyną różnic w charakterystyce ziarnowej poszczególnych próbek złoź M/II₁₀₀ otrzymanych w kolejnych cyklach aktywacyjnych. Różnice te mogły stanowić potencjalny czynnik zakłócający powtarzalność testów sorpcyjnych. Wyniki prób kontrolnych potwierdziły jednak, że wskazane różnice w charakterystyce granulometrycznej pomiędzy poszczególnymi próbkami złoza nie miały znaczącego wpływu na powtarzalność wyników testów sorpcyjnych.

Aktywacja w młynie elektromagnetycznym umożliwiła w kolejnych seriach powtórzeń na otrzymywanie próbek złoza, które charakteryzowały się powtarzalnością wyników testów sorpcyjnych. Ten wynik stanowił potwierdzenie tego, że młyn elektromagnetyczny w kolejnych seriach powtórzeniowych pozwala otrzymywać próbki złoza o powtarzalnej jakości pod względem właściwości sorpcyjnych. Rezultat ten wskazuje na użyteczność młyna elektromagnetycznego na potrzeby przetwórstwa surowca kordierytowego w celu produkcji cyklicznej złoź sorpcyjnych o powtarzalnej jakości.

4.3.3. Etap III testów sorpcyjnych

W ramach etapu III monitorowano jak zmieniają się parametry użytkowe oleju transformatorowego w testowanych układach sorpcyjnych. Skuteczna sorpcja zanieczyszczeń i produktów zesterzenia obecnych w oleju przekłada się na poprawę parametrów użytkowych i dłuższą trwałość użytkową oleju transformatorowego. Analiza zmian parametrów użytkowych oleju transformatorowego stanowi podstawowy wskaźnik skuteczności regeneracji oleju transformatorowego i efektywności sorpcyjnej adsorbentów kontaktowanych z oczyszczanym olejem [199], [217], [219], [235].

W metodologii badawczej etapu III uwzględniono oznaczenia parametrów użytkowych oleju z grupy właściwości fizycznych (np. parametry elektroizolacyjne) oraz chemicznych. Uściślając zakres tych oznaczeń wzięto pod uwagę:

- właściwości fizyczne: barwa, napięcie powierzchniowe, temperatura zapłonu,
- parametry elektroizolacyjne: napięcie przebicia, rezystywność, współczynnik strat dielektrycznych,

- właściwości chemiczne: liczba kwasowa, zawartość wody.

W zakresie oznaczeń poszczególnych parametrów użytkowych oleju kierowano się wytycznymi z norm precyzujących sposób wykonania tych analiz. Wykaz norm, które stanowiły podstawę referencyjną w zakresie tych oznaczeń zestawiono w Tabeli 21. Pod względem oceny jakościowej oleju i jego kondycji użytkowej odwoływano się do dopuszczalnych wartości granicznych tych parametrów określonych w normie [199].

Na potrzeby badań w etapie III wyselekcjonowano następujące rodzaje złóż:

- złożę kordierytu aktywowanego, a dokładniej próbka MII/100 o największej skuteczności sorpcyjnej potwierdzonej w poprzednich testach,
- złożę kordierytu nieaktywowanego jako próbka odniesienia,
- złoża komercyjne: ziemia (glinka) Fullera oraz tlenek glinu aktywowany. Złoża te są powszechnie stosowane w badaniach i w przemyśle w zakresie regeneracji olejów transformatorowych i wykazują pewne podobieństwo chemiczne do kordierytu biorąc pod uwagę skład tlenkowy [217], [219], [221], [222].

Tabela 21. Wykaz norm dotyczących metod oznaczeń parametrów użytkowych analizowanych w etapie III testów sorpcyjnych

parametr użytkowy	norma
kolor i wygląd	ISO 2049, ASTM D1500
liczba kwasowa	IEC 62021
zawartość wody	IEC 60814
napięcie przebicia	IEC 60156
rezystywność	IEC 60247
współczynnik strat dielektrycznych	IEC 60247
napięcie powierzchniowe	ASTM D971, EN 14210
temperatura zapłonu	ISO 2719

Badania sorpcyjne przeprowadzono z użyciem jednego wytypowanego rodzaju oleju transformatorowego. Dysponowano trzema możliwymi do wyboru rodzajami olejów różniącymi się stopniem zanieczyszczenia i charakterystyką kolorymetryczną w skali ASTM D1500: olej nr 1 = 5,5, olej nr 2 = 6,5, olej nr 3 = 3,0. Na potrzeby testów sorpcyjnych wybrano olej nr 1 reprezentujący średnio zaawansowany stopień zabarwienia w skali ASTM D1500 w odróżnieniu od rodzajów oleju nr 2 i 3, które były bliższe skrajnym pozycjom w tej skali barw. Zdecydowano, że olej nr 1 zostanie użyty w zakresie etapu III badań, gdyż pod względem charakterystyki ASTM D1500 był najbardziej reprezentatywny dla grupy olejów transformatorowych, które są powszechnie poddawane prewencyjnym zabiegom procesu regeneracji w ramach usług konserwacyjnych transformatora [235], [237]. Oleje z wyższą charakterystyką ASTM D1500 często pochodzą z awarii transformatorów i innych krytycznych zdarzeń, które występują z mniejszą częstotliwością [235], [237].

W ramach przyjętej metodologii oznaczano parametry użytkowe oleju transformatorowego w stanie wyjściowym (przed regeneracją), a następnie po regeneracji w poszczególnych układach sorpcyjnych z wyselekcjonowanymi rodzajami złożeń na potrzeby testów. Otrzymane wyniki w zakresie oznaczeń parametrów użytkowych oleju umożliwiły:

- poznanie jak dany układ sorpcyjny z określonym rodzajem złoża wpływa na poprawę parametrów jakościowych oleju, co można uważać za wskaźnik skuteczności sorpcyjnej złoża,
- porównanie skuteczności kordierytu aktywowanego ze złożami komercyjnymi w zakresie regeneracji oleju transformatorowego. Przyjęcie takiej skali porównawczej

było istotne dla oceny potencjału aplikacyjnego aktywowanego kordierytu jako złoża sorpcyjnego,

- poznanie jaki wpływ ma aktywacja w młynie elektromagnetycznym na skuteczność materiału kordierytowego w zakresie przywracania parametrów użytkowych oleju.

Podsumowanie otrzymanych wyników z wykazem wszystkich układów badawczych uwzględnionych w etapie III testów sorpcyjnych przedstawiono w Tabeli 22. W Tabeli 22 podano również referencyjne wartości dopuszczalne dla poszczególnych parametrów użytkowych oleju transformatorowego ustalone w normie IEC 60422.

Tabela 22. Parametry użytkowe oleju przed i po regeneracji w układach sorpcyjnych z różnymi typami złoż

parametr użytkowy	kategoria transformatora ze względu na moc napięcia znamionowego	dopuszczalna wartość przydatności użytkowej	parametry użytkowe oleju nr 1 PRZED REGENERACJĄ	parametry użytkowe oleju nr 1 PO REGENERACJI			
				złoże kordierytowe nieaktywowane	złoże komercyjne ziemia Fullera	złoże komercyjne tlenek glinu aktywowany	złoże kordierytowe aktywowane M/II ₁₀₀
barwa, ASTM D1500	-	-	5	5	1,0	1,0	1,0
liczba kwasowa, [mgKOH/g]	≥400 kV	<0,15	0,34	0,32	0,03	0,11	0,06
	(170 kV, 400 kV)	<0,15					
	(72,5 kV, 170 kV]	<0,20					
	≤72,5 kV	<0,30					
zawartość wody, [mg/kg] lub [ppm]	≥400 kV	<20	69	51	25	31,6	28
	(170 kV, 400 kV)	<20					
	(72,5 kV, 170 kV]	<30					
	≤72,5 kV	<40					
napięcie przebicia (kV)	≥400 kV	>50	18,4	24,5	40,1	33,6	36,5
	(170 kV, 400 kV)	>50					

	(72,5 kV, 170 kV]	>40					
	≤72,5 kV	>30					

Tabela 22. (ciąg dalszy) Parametry użytkowe oleju przed i po regeneracji w układach sorpcyjnych z różnymi typami złóż

parametr użytkowy	kategoria transformatora ze względu na moc napięcia znamionowego	dopuszczalna wartość przydatności użytkowej	parametry użytkowe oleju nr 1 PRZED REGENERACJĄ	parametry użytkowe oleju nr 1 PO REGENERACJI			
				złóże kordierytowe nieaktywowane	złóże komercyjne ziemia Fullera	złóże komercyjne tlenek glinu aktywowany	złóże kordierytowe aktywowane M/II ₁₀₀
rezystywność x 10 ⁹ w temp. 90 °C (Ω·m)	≥400 kV	>3	1,053	1,645	153,12	105,04	130,45
	(170 kV, 400 kV)	>3					
	(72,5 kV, 170 kV]	>0,2					
	≤72,5 kV	>0,2					
współczynnik strat dielektrycznych x 10 ⁻⁴ w temp. 90°C	≥400 kV	<2000	2121	2143	31,42	42,23	38,21
	(170 kV, 400 kV)	<2000					
	(72,5 kV, 170 kV]	<5000					

	≤72,5 kV	<5000					
napięcie powierzchniowe, [mN/m]	≥400 kV	>22	17,77	18,5	33,24	31,68	32,64
	(170 kV, 400 kV)	>22					
	(72,5 kV, 170 kV]	>22					
	≤72,5 kV	>22					
temperatura zapłonu w tyglu zamkniętym, (°C)	≥400 kV	maksymalny spadek o 10%	129	129	145	144	145
	(170 kV, 400 kV)						
	(72,5 kV, 170 kV]						
	≤72,5 kV						

Badania oleju transformatorowego w stanie wyjściowym (przed próbą regeneracji) wskazywały na mierne wartości parametrów użytkowych i złą kondycję jakościową oleju w zakresie możliwości aplikacyjnych w transformatorach o mocy powyżej 72,5 kV. W odniesieniu do referencyjnej normy IEC 60422:

- wszystkie parametry użytkowe oleju były poniżej jakości akceptowalnej i nie spełniały wymogów użytkowych cieczy elektroizolacyjnych dla klas transformatorów o napięciu znamionowym z kategorii: ≥ 400 kV oraz (170 kV, 400 kV),
- wszystkie parametry użytkowe za wyjątkiem rezystywności i współczynnika strat dielektrycznych były poniżej jakości akceptowalnej dla klas transformatorów o napięciu znamionowym z kategorii: (72,5 kV, 170 kV].

Otrzymana charakterystyka oleju wskazywała na konieczność jego oczyszczenia i regeneracji w celu poprawy parametrów użytkowych i przywrócenia odpowiedniej jakości. Brak prewencyjnej regeneracji i dalsza eksploatacja oleju transformatorowego o podobnej charakterystyce może być przyczyną przyszłych awarii transformatora i kosztownych napraw.

Wyniki badań układu sorpcyjnego ze złożem kordierytu nieaktywowanego potwierdziły obserwację z etapu I testów na temat braku skuteczności sorpcyjnej kordierytu pozbawionego obróbki i aktywacji w młynie elektromagnetycznym. Parametry użytkowe oleju w przypadku układu sorpcyjnego ze złożem kordierytu nieaktywowanego ulegały jedynie marginalnym zmianom, nie odnotowano wyraźnej poprawy parametrów użytkowych oleju i tym samym jakości. Prowadzi to do konkluzji, że kordieryt nieaktywowany ze względu na niską skuteczność sorpcyjną nie nadaje się do bezpośredniego użycia jako złożo sorpcyjne.

Odmienne wyniki osiągnięto w przypadku układu sorpcyjnego ze złożem kordierytu aktywowanego. Wyniki badań potwierdziły, że aktywacja kordierytu w młynie elektromagnetycznym warunkuje skuteczność sorpcyjną kordierytu i jest niezbędna na potrzeby rozwinięcia jego zdolności sorpcyjnych. Proces adsorpcji w układzie sorpcyjnym ze złożem kordierytu aktywowanego prowadził do znaczącej poprawy parametrów użytkowych oleju. Stopień tej poprawy wyrażono ilościowo jak i również opisano jakościowo odnosząc się do referencyjnej normy IEC 60422.

Osiągnięto następujące wskaźniki w zakresie stopnia poprawy parametrów użytkowych oleju w porównaniu do stanu wyjściowego oleju:

- właściwości chemiczne:
 - liczba kwasowa: obniżenie o 82%,
 - zawartość wody: obniżenie o 59%,
- parametry elektroizolacyjne:
 - napięcie przebicia: wzrost o 50%,
 - rezystywność: 124 razy wyższa,

- współczynnik strat dielektrycznych: 56 razy niższy,
- właściwości fizyczne:
 - napięcie powierzchniowe: wzrost o 84%,
 - temperatura zapłonu: wzrost o 11%.

W odniesieniu do referencyjnej normy IEC 60422, stopień poprawy parametrów użytkowych wyrażał się następująco:

- liczba kwasowa, rezystywność, współczynnik strat dielektrycznych, napięcie powierzchniowe, temperatura zapłonu – jakość bardzo dobra dla wszystkich klas transformatorów o różnych napięciach znamionowych,
- zawartość wody i napięcie przebicia – jakość akceptowalna dla transformatorów o napięciu znamionowym: (72,5 kV, 170] i jakość bardzo dobra dla transformatorów o napięciu znamionowym $\leq 72,5$ kV.

Jak wspomniano już wcześniej, badany olej pierwotnie posiadał parametry użytkowe poniżej poziomu akceptowalnego dla klas transformatorów o wyższych napięciach znamionowych niż 72,5 kV. Zgodnie z normą IEC 60422 regeneracja oleju na złożu kordierytu aktywowanego poprawiła jakość większości parametrów użytkowych do poziomu bardzo dobrego. Biorąc pod uwagę wszystkie oznaczane parametry użytkowe, zregenerowany olej zaczął spełniać wymogi cieczy elektroizolacyjnej dla transformatorów o napięciu znamionowym (72,5 kV, 170 kV] [199]. Odnotowana w testach skuteczność kordierytu aktywowanego w zakresie przywracania parametrów użytkowych oleju do poziomu zgodnego z wymogami normy IEC 60422 stanowi potwierdzenie potencjału aplikacyjnego kordierytu aktywowanego jako złoża sorpcyjnego.

Znacząca poprawa parametrów użytkowych oleju transformatorowego w kontakcie ze złożem kordierytu aktywowanego w stosunku do miernych wyników osiągniętych dla układu z kordierytem nieaktywowanym stanowiła potwierdzenie przyjętej w pracy hipotezy na temat użyteczności młyna elektromagnetycznego w zakresie aktywacji sorpcyjnej kordierytu. Użycie młyna elektromagnetycznego okazało się być kluczowe dla osiągnięcia docelowego rezultatu w zakresie rozwinięcia właściwości sorpcyjnych kordierytu i przesądziło o wynikach testów sorpcyjnych i jego skuteczności jako złoża w regeneracji oleju transformatorowego.

Otrzymane parametry użytkowe oleju dla układu sorpcyjnego z aktywowanym kordierytem porównano z wynikami dla układów sorpcyjnych ze złożami komercyjnymi. Zaobserwowano, że wartości parametrów użytkowych oleju przy kontaktowaniu z kordierytem aktywowanym i złożami komercyjnymi były porównywalne. Oznaczenia kolorymetryczne oleju po regeneracji w przypadku tych trzech układów sorpcyjnych były

jednakowe z numerem 1 w skali barw ASTM D1500. Zaobserwowany znaczący stopień odbarwienia oleju świadczył o poprawie parametrów użytkowych oleju transformatorowego.

Charakterystyka chemiczna parametrów użytkowych oleju przy kontaktowaniu z kordierytym aktywowanym i złożami komercyjnymi wykazywała nieznaczne różnice. Spośród analizowanych złóż sorpcyjnych najwyższy spadek liczby kwasowej i zawartości wody odnotowano dla próbek oleju kontaktowanych z ziemią Fullera. Wyniki potwierdziły tym samym, że spośród analizowanych złóż największym powinowactwem do organicznych kwasów i wody charakteryzowała się ziemia Fullera. Publikacje przy opisie właściwości sorpcyjnych ziemi Fullera wskazują, że jest adsorbentem z dużą ilością polarnych centrów aktywnych [217], [222]. Dzięki takiej budowie wykazuje dużą aktywność sorpcyjną do związków polarnych, takich jak woda czy związki organiczne ze spolaryzowanymi grupami funkcyjnymi, jak np. karboksylowa, karbonylowa, hydroksylowa, estrowa. Porównując wyniki oznaczeń liczby kwasowej i zawartości wody można stwierdzić, że otrzymane w pracy aktywowane złożo kordierytowe M/II₁₀₀ charakteryzowało się pośrednią aktywnością sorpcyjną względem wody i kwasów organicznych, tj. niższą niż ziemia Fullera, a nieznacznie wyższą od tlenku glinu aktywowanego. Obserwowane w przypadku wszystkich analizowanych układów sorpcyjnych porównywalne wyniki w zakresie stopnia obniżenia liczby kwasowej i zawartości wody wskazywały na podobieństwo w aktywności sorpcyjnej złóż do tej samej grupy zanieczyszczeń, tj. związków polarnych.

Poprawa właściwości chemicznych oleju w postaci obniżenia liczby kwasowej i zawartości wody skutkowałą poprawą parametrów fizycznych. Stopień poprawy właściwości fizycznych oleju, w tym, m.in., parametrów elektroizolacyjnych, był ściśle powiązany z charakterystyką chemiczną oleju, a ściślej stopniem obniżenia liczby kwasowej i zawartości wody. Zmniejszenie poziomu liczby kwasowej oraz zawartości wody wpłynęło na znaczącą poprawę charakterystyki elektroizolacyjnej oleju, wyrażającą się wzrostem napięcia przebicia i rezystywności przy jednoczesnym obniżeniu wartości współczynnika strat dielektrycznych. Inne parametry fizyczne również uległy poprawie, czego przykładem jest wzrost napięcia powierzchniowego i temperatury zapłonu. Zaobserwowana zależność pomiędzy charakterystyką chemiczną oleju po względem zawartości zanieczyszczeń, a otrzymanymi parametrami fizycznymi określającymi właściwości użytkowe oleju była zgodna z wynikami innych prac z zakresu regeneracji oleju transformatorowego [219], [220], [221], [235], [239].

Znacząca poprawa parametrów użytkowych oleju w układzie ze złożem kordierytu aktywowanego, porównywalna z wynikami w warunkach stosowania złóż komercyjnych, świadczy o dużym potencjale aplikacyjnym opracowanego złoża kordierytowego jako alternatywnego adsorbentu na potrzeby oczyszczania przepracowanych olejów transformatorowych.

4.4. Fizykochemiczna analiza złoża kordierytowego aktywowanego

4.4.1. Charakterystyka celów badawczych i zakresu analiz

Na potrzeby przeprowadzenia analiz fizykochemicznych wyselekcjonowano trzy próbki złóż kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym: S_{100} , M/I_{100} i M/II_{100} . Wybrano próbki, które różniły się metodą aktywacji, tzn.: próbka S_{100} - metoda na sucho, próbka M/I_{100} - metoda na mokro z zastosowaniem wody jako fazy płynnej, próbka M/II_{100} - metoda na mokro z zastosowaniem 10% roztworu kwasu szczawiowego. Przy wyborze próbek kierowano się wynikami testów sorpcyjnych z rozdziału 4.3. Wytypowane próbki złóż kordierytowych o czasie aktywacji w młynie 100 sekund charakteryzowały się, na tle innych układów sorpcyjnych, intensywną sorpcją, a próbka złoża M/II_{100} stanowiła najbardziej aktywny układ sorpcyjny. Jako próbkę odniesienia zastosowano złożo kordierytu nieaktywowanego w młynie elektromagnetycznym.

Zastosowane w metodologii badawczej kryteria wyboru próbek umożliwiły:

- zgłębienie wiedzy jaki wpływ ma aktywacja w młynie elektromagnetycznym na właściwości fizykochemiczne kordierytu i jakie to ma przełożenie na właściwości sorpcyjne,
- analizę porównawczą właściwości fizykochemicznych złóż kordierytu o tym samym czasie aktywacji, ale różniących się metodą aktywacji w młynie elektromagnetycznym,
- pozyskanie wiedzy na temat wpływu wyboru metody aktywacji na właściwości fizykochemiczne kordierytu,
- zbadanie jak różnice w charakterystyce fizykochemicznej kordierytu aktywowanego w młynie różnymi metodami wpływają na skuteczność sorpcyjną i wyniki testów sorpcyjnych.

Analizy fizykochemiczne aktywowanego kordierytu ukierunkowano na oznaczenia tych parametrów fizykochemicznych, które mają istotny wpływ na kształtowanie właściwości sorpcyjnych i są powszechnie używane przy charakterystyce właściwości sorpcyjnych materiałów [229], [227], [240], [241], [242].

W badaniach uwzględniono następujące analizy fizykochemiczne:

- charakterystyka ziarnowa za pomocą analizatora składu ziarnowego IPS-U,
- charakterystyka teksturalna: oznaczenie powierzchni właściwej techniką BET oraz objętości i średniego wymiaru porów według metody BJH,
- analizę składu powierzchniowego metodą SEM-EDS.

4.4.2. Charakterystyka ziarnowa złóż kordierytu aktywowanego

Wyniki analizy ziarnowej wytypowanych próbek aktywowanego kordierytu S_{100} , M/I_{100} i M/II_{100} oraz próbki odniesienia: kordierytu nieaktywowanego przedstawiono w Tabeli 23.

Kontrolna analiza sitowa losowo wybranej próbki kordierytu aktywowanego (po przerobieniu w młynie elektromagnetycznym) wskazywała na największy udział masowy (ponad 60% udziału) frakcji drobnych poniżej 0,100 mm. W zakresie wyboru metodologii analizy ziarnowej wzięto pod uwagę, że technika analizy sitowej może być kłopotliwa z dwóch głównych powodów [243], [244]. Jej wadą jest „mało elastyczny” zakres oznaczalności limitowany rozmiarami sit, a także dolną granicą najmniejszego sita [243], [244]. Dodatkowym utrudnieniem jest możliwość adhezji między cząsteczkami, która wzrasta wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru cząstki, wskutek czego wyniki mogą charakteryzować się słabą odtwarzalnością pomiarową przy „przesiewie” na sucho, a trudne do rozbicia aglomeraty mogą blokować oczka sita [243], [244]. W rezultacie na potrzeby oznaczeń ziarnowych wybrano pomiar z użyciem analizatora składu ziarnowego w podczerwieni IPS-U (Infrared Particle Sizer) [245], [246]. Zaletą tej techniki jest szeroki zakres analizy i możliwość szczegółowego pomiaru zarówno drobnych, jak i grubszych frakcji, z uwzględnieniem próbek o szerokim polidispersyjnym rozkładzie wielkości cząstek [245], [246]. Wybór techniki z analizatorem IPS-U umożliwił uzyskanie bardziej szczegółowego oznaczenia frakcji ziarnowych w próbkach złoża kordierytowego aktywowanego.

W Tabeli 23 zawarto szczegółowe zestawienie wyników analizy ziarnowej z podziałem na zawężone klasy ziarnowe. Przy podsumowaniu ogólnym wyników z Tabeli 23 umownie wyodrębniono trzy podstawowe przedziały wielkości ziaren: frakcja drobnoziarnista (0-0,100) mm; frakcja średnioziarnista (0,100-0,200) mm; frakcja gruboziarnista (0,200-0,500) mm. W oparciu o charakterystykę ziarnową porównywanych próbek złóż kordierytowych zaobserwowano następujące zależności:

- najwyższy poziom udziału masowego frakcji drobnoziarnistej (0-0,100) mm został osiągnięty w próbce kordierytu aktywowanego na mokro w układzie z 10% kwasem szczawiowym (próbka M/II_{100}). Klasa ziarnowa (0-0,100) mm stanowiła tutaj większościowy udział masowy próbki, tj. 86%. Niższe i porównywalne poziomy udziału

masowego frakcji drobnoziarnistej odnotowano w próbkach kordierytu aktywowanego na sucho S_{100} i na mokro w układzie z wodą M/I_{100} . Klasa ziarnowa (0-0,100) mm stanowiła tutaj odpowiednio 56% i 57,5% zawartości masowej próbki. Z kolei najniższym poziomem udziału masowego frakcji (0-0,100) mm wynoszącym 26,4% charakteryzowała się próbka kordierytu nieaktywowanego w młynie (próbka odniesienia).

- najwyższe i porównywalne poziomy udziałów masowych frakcji średnioziarnistej (0,100-0,200) mm odnotowano w próbce kordierytu aktywowanego metodą na mokro w układzie z wodą M/I_{100} i w próbce kordierytu nieaktywowanego w młynie. Zawartości masowe tej frakcji wynoszą tutaj odpowiednio: 35% i 34%. Nieco niższym poziomem udziału masowego frakcji średnioziarnistej charakteryzowała się próbka kordierytu aktywowanego na sucho S_{100} , tj. 28%. Natomiast najniższy udział masowy frakcji średnioziarnistej: (0,100-0,200) mm odnotowano w próbce kordierytu aktywowanego metodą na mokro w układzie z 10% kwasem szczawiovym (próbka M/II_{100}), tj. 12%.
- najwyższy poziom udziału masowego w przypadku frakcji gruboziarnistej (0,200-0,500) mm wynoszący 39,9% odnotowano w próbce kordierytu nieaktywowanego w młynie. Z kolei próbki kordierytu aktywowanego w młynie charakteryzowały się znacznie niższymi udziałami masowymi frakcji gruboziarnistej. Zawartości masowe frakcji (0,200-0,500) mm dla próbek kordierytu aktywowanego w młynie metodą na sucho S_{100} i mokro w układzie z wodą M/I_{100} kształtowały się następująco: $S_{100}=16\%$ i $M/I_{100}=7,5\%$. Najniższy poziom udziału masowego frakcji (0,200-0,500) mm odnotowano dla próbki kordierytu aktywowanego w młynie metodą na mokro w układzie z kwasem szczawiovym M/II_{100} , tj. 2%.

W celu uzyskania bardziej szczegółowej charakterystyki ziarnowej oszacowano przeciętne wielkości ziaren dla frakcji drobnoziarnistej (0-0,100) mm oraz dla pełnego zakresu ziarnowego próbki, tj. (0,100-0,500) mm. Na potrzeby wyznaczenia przeciętnej wielkości ziaren wykorzystano estymatę średniej ważonej. Wyniki z Tabeli 23 wyraźnie wskazywały, że poszczególne klasy ziarnowe (odpowiednik wartości średniej ważonej) różnią się udziałami masowymi (odpowiednik wagi średniej ważonej). W związku z tym im większy jest udział masowy danej klasy ziarnowej, tym większy wpływ dana frakcja będzie miała na ostateczny wynik, tj. uśrednioną wielkość ziaren. Z uwagi na brak danych na temat rozkładu wielkości ziaren w poszczególnych klasach ziarnowych estymowano, że klasy ziarnowe zostaną ilościowo wyrażane przez podanie środkowej wartości przedziału, np. frakcji (0,010-0,020) mm przypisano wartość 0,015, z kolei frakcji (0,070-0,100) mm przypisano wartość 0,085. Wyniki w postaci estymowanej średniej ważonej wielkości ziaren odniesione do frakcji

drobnoziarnistej (0-0,100) mm oraz dla pełnego zakresu ziarnowego próbki, tj. (0,100-0,500) mm podsumowano w Tabeli 24.

Tabela 23. Charakterystyka ziarnowa wybranych złóż kordierytu

klasa ziarnowa, mm	kordieryt nieaktywowany (próbka odniesienia)	kordieryt aktywowany S_{100}	kordieryt aktywowany M/I_{100}	kordieryt aktywowany M/II_{100}
< 0,010	2,5	13,8	4,5	10,3
0,010-0,020	3,6	10,3	4,9	7,6
0,020-0,030	3,1	6,2	4,6	9,2
0,030-0,040	4,2	4,9	7,6	16,3
0,040-0,070	5,6	8,8	12,1	22,7
0,070-0,100	7,4	11,8	24,4	20,1
0,100-0,150	15,0	15,2	22,4	7,1
0,150-0,200	19,0	13,2	11,9	4,7
0,200-0,300	24,6	10,5	6,2	1,8
0,300-0,500	15,0	5,3	1,4	0,2
> 0,500	0	0	0	0

Tabela 24. Estymowana średnia ważona wybranych złóż kordierytu

klasa ziarnowa, mm	estymowana średnia ważona wielkości ziaren, mm			
	kordieryt nieaktywowany (próbka odniesienia)	kordieryt aktywowany S_{100}	kordieryt aktywowany M/I_{100}	kordieryt aktywowany M/II_{100}
0-0,100	0,047	0,037	0,055	0,046
0-0,500	0,186	0,110	0,102	0,062

Analiza wyników z Tabeli 23 i estymacji z Tabeli 24 pozwala na bardziej szczegółowe konkluzje/opisy na temat różnic w charakterystyce ziarnowej złóż kordierytu aktywowanego w młynie różnymi metodami. Omówienie wyników z Tabeli 23 i estymat z Tabeli 24 wraz z najważniejszymi wnioskami zestawiono poniżej:

- spośród analizowanych złóż próbka kordierytu aktywowanego metodą na sucho S_{100} wyróżniała się najmniejszą średnią w zakresie wielkości ziaren w przedziale frakcji drobnoziarnistej (0-0,100) mm, wynoszącą zgodnie z estymacjami około 0,037 mm. Ten wynik można wyjaśnić najwyższą zawartością ziaren najmniejszych do 0,020 mm, które stanowiły aż 50% udziału masowego frakcji (0-0,0100) mm próbki S_{100} . Jednocześnie, dla całego zakresu uziarnienia próbki (tj. przedział 0-0,500 mm) estymowana średnia w zakresie wielkości ziaren osiągnęła wartość 0,110 mm, czyli w porównaniu z innymi próbkami można powiedzieć, że kształtowała się raczej na poziomie umiarkowanym. Wynik ten można wyjaśnić stosunkowo dużym udziałem frakcji gruboziarnistych (0,200-0,300) mm stanowiących 16% udziału masowego próbki i względnie dużym udziałem frakcji średnioziarnistych (0,200-0,100) mm stanowiących 28% udziału masowego próbki.
- charakterystyka ziarnowa uzyskana dla próbki S_{100} była zgodna z danymi literaturowymi na temat specyfiki przetwarzania materiałów metodą na sucho w młynie elektromagnetycznym [167]. Wyniki potwierdziły znany z innych publikacji rezultat, że metoda mielenia na sucho, w porównaniu z metodą na mokro, umożliwia uzyskanie większego udziału frakcji najdrobniejszych w badanym materiale i prowadzi do otrzymania materiału o większym rozrzucie wielkości ziarna i stopnia uziarnienia [167]. Metoda mielenia na sucho charakteryzuje się małą stabilnością przebiegu procesu mielenia i jest podatna na chwilowe zaburzenia układu, kiedy drobiny przetwarzanego materiału zostają wybite ze strefy aktywnego rozdrobnienia i gromadzą się w martwych punktach komory młyna [159], [160], [167]. W ten sposób dochodzi do zakłóceń w stopniu rozdrobnienia ziaren. W czasie mielenia metodą na sucho straty energii mechanicznej na pokonanie oporu ruchu obrotowego mielników są znacznie niższe niż w czasie mielenia metodą na mokro w medium płynnym [158], [167]. Opory ruchu zwiększają się wraz ze wzrostem prędkości poruszającego się ciała, zatem w komorze roboczej młyna, gdzie zakres prędkości obrotowej mielników zbliża się do górnej wartości 3000 rpm, opory ruchu mogą być znaczne [233]. Wyższa energia mechaniczna mielników przy realizacji procesu w układzie na sucho może przyczynić się do intensywniejszego rozdrobnienia materiału również w strefie frakcji drobnoziarnistych.
- w przypadku próbek aktywowanych w młynie metodą na mokro uzyskano mniejszy rozrzut wielkości ziaren w porównaniu z próbką aktywowaną metodą na sucho, co wyraźnie potwierdziły porównania estymacji średniej wielkości ziaren z Tabeli 24.
- w przypadku próbki aktywowanej metodą na mokro w układzie z wodą M/I_{100} rozrzut pomiędzy estymowaną średnią wielkością ziaren dla klasy ziarnowej (0-0,100 mm), tj.

0,055 mm i dla przedziału (0-0,500) mm, tj. 0,101 mm był mniejszy niż w przypadku próbki aktywowanej na sucho S_{100} , gdzie analizowane wielkości wynosiły odpowiednio: 0,037 mm i 0,110 mm.

- najlepszy jakościowo wynik ze względu na stopień rozrzutu wielkości ziaren uzyskano dla próbki M/II₁₀₀ aktywowanej metodą na mokro w układzie z kwasem szczawiowym. Spośród wszystkich rozpatrywanych próbek, w przypadku próbki M/II₁₀₀ uzyskano najmniejszy rozrzut pomiędzy estymowaną średnią wielkości ziaren dla klasy ziarnowej (0-0,100) mm, tj. 0,046 mm i dla przedziału (0-0,500) mm, tj. 0,062 mm.
- metody mielenia zapewniające węższy rozrzut wielkości ziaren są preferowane w zakresie przetwórstwa surowców na potrzeby wytwarzania materiałów użytkowych o powtarzalnych właściwościach i są również pożądane w przypadku projektowania złóż sorpcyjnych. Uzyskane rezultaty potwierdziły, że metoda mielenia na mokro umożliwia uzyskanie niższego rozrzutu wielkości ziaren w porównaniu z metodą na sucho. Realizacja procesu metodą na mokro w obecności fazy płynnej umożliwia intensywniejsze rozbicie większych aglomeratów i rozproszenie ziaren materiału przetwarzanego w medium płynnym [167], [171], co może ułatwić kontakt poszczególnych ziaren z mielnikami i powodować stabilniejszy przebieg procesu mielenia.
- stopień rozdrobnienia frakcji grubo- i średnioziarnistych w wyjściowym materiale kordierytowym w metodzie na mokro zależał od rodzaju użytej fazy płynnej. W metodzie na mokro w najprostszym układzie z samą wodą rozdrobnienie frakcji grubo- i średnioziarnistych było najmniej efektywne. W układzie na mokro opory ruchu mielników poruszających się z dużą siłą obrotową są większe niż w powietrzu, co powoduje większe straty energii mechanicznej mielników na ruch w komorze roboczej [167], [171]. Ten ubytek energii może przyczynić się do niższej energii mechanicznej mielników w strefie kontaktu z przetwarzanymi ziarnami, co z kolei może powodować mniej efektywny poziom rozdrobnienia materiału. Odmienny wynik zaobserwowano w metodzie na mokro z użyciem 10% kwasu szczawiowego. Próbka M/II₁₀₀ charakteryzowała się najwyższym stopniem rozdrobnienia frakcji grubo- i średnioziarnistych spośród wszystkich próbek. Ten wynik wskazywał, że proces mielenia na mokro w sprzężeniu z wyborem kwasu prowadzi do uzyskania korzystniejszej charakterystyki ziarnowej otrzymywanego w młynie materiału. W tym wypadku można mówić o efekcie synergii polegającym na tym, że młyn intensyfikujący mieszanie i aktywny kontakt na granicy dwóch fazy (pomiędzy powierzchnią stałą ziarna a kwasem) wzmacnia proces kwasowego trawienia powierzchni ziaren. Intensywny ubytek masy z powierzchni ziaren na skutek kwasowego trawienia w

młynie przyczynia się do pogorszenia wytrzymałości mechanicznej i odporności abrazyjnej kordierytu, co w efekcie powoduje skuteczne rozdrobnienie ziaren, szczególnie tych o większych rozmiarach.

Podsumowując, otrzymane rezultaty wskazywały że zastosowanie młyna elektromagnetycznego, jak i wybór metodologii przetwarzania materiału, wywiera duży wpływ na charakterystykę ziarnową materiału. Surowiec kordierytowy użyty do przeróbki w młynie elektromagnetycznym charakteryzował się pierwotnie szerokim rozrzutem wielkości ziaren z największym udziałem frakcji grubo- i średnioziarnistych. Użycie młyna elektromagnetycznego i zastosowanie odpowiedniej metodologii przetwarzania z wyborem metody na mokro w układzie z 10% kwasem szczawiovym umożliwiło optymalizację parametrów złoza pod względem charakterystyki ziarnowej.

4.4.3. Charakterystyka teksturalna i składu powierzchniowego

Właściwości teksturalne materiału są jednym z podstawowych czynników determinujących zdolności sorpcyjne [227], [229], [241], [247]. Jak wskazują doniesienia literaturowe, materiałami o właściwościach sorpcyjnych są substancje, które z reguły wyróżniają się wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą (od kilkuset do kilku tysięcy m^2/g) i są materiałami porowatymi [227], [241]. Istnieje ścisła zależność pomiędzy rodzajem porów w adsorbencie, a jego powierzchnią właściwą [227], [241]. Zgodnie z wytycznymi IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej), pory – z punktu widzenia ich liniowych wymiarów, dzieli się na mikropory (o średnicy mniejszej od 2 nm), mezopory (o średnicy 2-50 nm) i makropory (o średnicy większej od 50 nm) [227], [241]. Materiały makroporowate charakteryzują się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą, rzędu od kilku do kilkudziesięciu m^2/g , mezoporowate – kilkuset m^2/g , natomiast mikroporowate osiągają powierzchnie rzędu kilku tysięcy m^2/g [227].

W zakresie charakterystyki teksturalnej wykonano następujące badania: powierzchnia właściwa metodą BET, objętość porów i średni wymiar porów techniką BJH. Podsumowanie wyników tych oznaczeń zawarto w Tabeli 25. Oznaczenia przeprowadzono dla próbek kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym: S_{100} , M/I_{100} i M/II_{100} , a także próbki kordierytu aktywowanego chemicznie bez użycia młyna elektromagnetycznego oraz próbki kordierytu nieaktywowanego (tzw. próbka odniesienia).

Badania powierzchni właściwej przeprowadzone metodą BET potwierdziły, że próbka kordierytu nieaktywowanego charakteryzowała się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą i małą porowatością. Ten wynik był zgodny z danymi literaturowymi na temat właściwości powierzchniowych kordierytu [36], [231], [232]. Z powodu słabo rozwiniętej powierzchni

właściwej kordierytu przy projektowaniu katalizatorów samochodowych nie jest możliwe bezpośrednie nanoszenie frakcji PGM na fazę nośną kordierytu [36]. W celu zapewnienia odpowiedniej dyspersji frakcji PGM stosuje się warstwę pośrednią washcoatu.

Omówienie przedstawionych w Tabeli 25 rezultatów z najważniejszymi wnioskami zestawiono poniżej:

- wyniki wskazywały, że aktywacja kordierytu w młynie elektromagnetycznym skutkowała znaczącym wzrostem powierzchni właściwej i porowatości. Stopień zmian w charakterystyce powierzchni właściwej i porowatości zależał od zastosowanej metody aktywacji próbek kordierytu w młynie elektromagnetycznym.
- próbka kordierytu aktywowanego w młynie metodą na sucho S_{100} charakteryzowała się w przybliżeniu 130-krotnym wzrostem powierzchni właściwej i 60-krotnym wzrostem objętości porów w porównaniu z próbką odniesienia kordierytu nieaktywowanego.
- próbka kordierytu M/I_{100} otrzymana metodą aktywacji na mokro z zastosowaniem wody jako fazy płynnej wyróżniała się około 150-krotnym wzrostem powierzchni właściwej i ponad 70-krotnym wzrostem objętości porów w odniesieniu do próbki kordierytu nieaktywowanego. Można stwierdzić, że aktywacja kordierytu metodą na mokro z zastosowaniem wody jako fazy płynnej (próbka M/I_{100}) i metodą na sucho (próbka S_{100}) prowadziła do porównywalnych wyników z nieco większymi wartościami oznaczanych parametrów dla próbki aktywowanej metodą na mokro w fazie wodnej M/I_{100} .
- wyniki potwierdziły, że metoda aktywacji na mokro w warunkach zmodyfikowanego składu fazy płynnej, tzn. przy użyciu 10% roztworu kwasu szczawiowego, skutkowała najwyższym stopniem rozwinięcia powierzchni właściwej i porowatości kordierytu spośród wszystkich metod aktywacji w młynie elektromagnetycznym.
- próbka kordierytu M/II_{100} otrzymana metodą aktywacji na mokro z zastosowaniem 10% wodnego roztworu kwasu szczawiowego jako fazy płynnej wyróżniała się ponad 245-krotnym wzrostem powierzchni właściwej i ponad 110-krotnym wzrostem objętości porów w odniesieniu do próbki kordierytu nieaktywowanego.
- dodatkowo przeprowadzono próby aktywacji kordierytu za pomocą kwasowego trawienia w zwykłych warunkach laboratoryjnych bez użycia młyna elektromagnetycznego z zastosowaniem tej samej fazy płynnej jaką użyto przy aktywacji metodą kwasową w młynie, tzn. 10% wodnego roztworu kwasu szczawiowego. Wyniki oznaczeń próbki kordierytu trawionej w 10% roztworze kwasu szczawiowego w temperaturze 100°C przez 15 godzin bez użycia młyna elektromagnetycznego wskazywały na niską skuteczność tej metody pod względem

rozwinięcia powierzchni właściwej i porowatości kordierytu w porównaniu do metod, gdzie na potrzeby aktywacji kordierytu użyto młyna elektromagnetyczny. Ten wynik wskazywał na wysoką odporność fizykochemiczną kordierytu na aktywację powierzchni i małą podatność na chemiczne trawienie nawet przy stosowaniu wysokich temperatur i przy dłuższym czasie kontaktowania kordierytu z kwasem szczawiowym. Ten rezultat był zgodny z danymi literaturowymi na temat niskiej reaktywności kordierytu i stanowił potwierdzenie, że w zwykłych warunkach laboratoryjnych kordieryt jest materiałem opornym na aktywację fizykochemiczną [36].

- aktywacja kordierytu w młynie elektromagnetycznym metodą na sucho bez użycia fazy płynnej lub metodą na mokro z użyciem wyłącznie wody jako fazy płynnej powodowała rozwinięcie powierzchni właściwej i porowatości w stopniu znacznie wyższym niż chemiczne trawienie z użyciem 10% kwasu szczawiowego bez wspomagającego działania młyna w zwykłych warunkach laboratoryjnych.
- w przypadku najbardziej skutecznej metody aktywacji powierzchniowej kordierytu realizowanej w młynie elektromagnetycznym w układzie z 10% kwasem szczawiowym można zaobserwować występowanie efektu synergii. Połączenie obydwu technik, tzn. użycie młyna elektromagnetycznego na potrzeby fizykochemicznej aktywacji kordierytu w sprzężeniu z chemicznym trawieniem za pomocą 10% kwasu szczawiowego, spowodowało jeszcze wyższy stopień rozwinięcia powierzchni właściwej i porowatości kordierytu.
- na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że warunki reakcyjne w komorze roboczej młyna elektromagnetycznego wpływały intensyfikująco na proces kontaktowania powierzchni kordierytu z kwasowym roztworem i zwiększały reaktywność fazy powierzchniowej kordierytu, co miało korzystny wpływ na jeszcze większe rozwinięcie powierzchni właściwej i porowatości. W zwykłych warunkach laboratoryjnych bez użycia młyna elektromagnetycznego aktywacja chemiczna powierzchni kordierytu za pomocą kwasu nie zachodziła tak intensywnie i metoda nie okazała się być skuteczną pod względem aktywacji powierzchniowej kordierytu [36], [231].

Tabela 25. Charakterystyka teksturalna wybranych złóż kordierytu

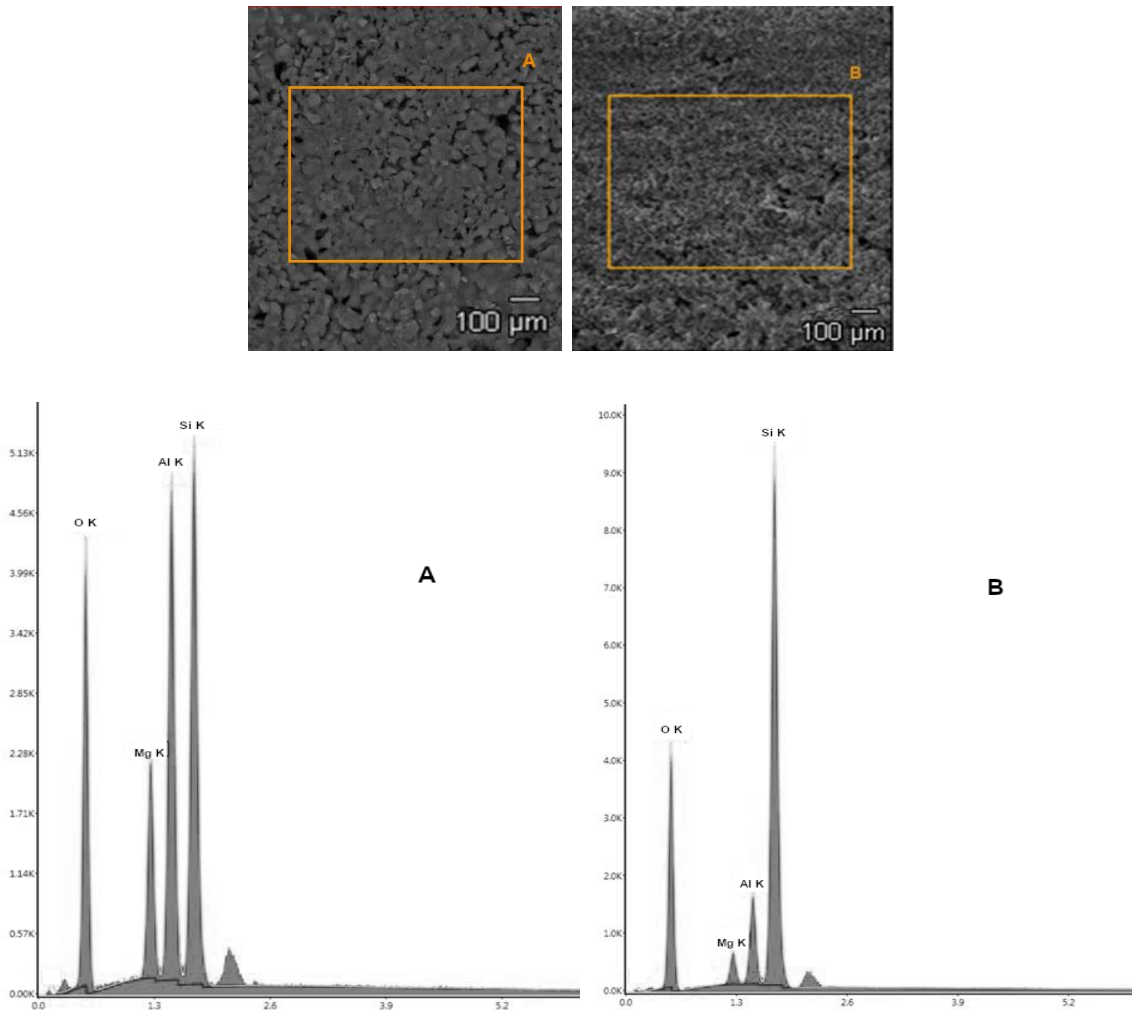
próbka	powierzchnia właściwa, m ² /g	objętość porów, cm ³ /g	średni wymiar porów, nm
kordieryt nieaktywowany - próbka odniesienia	0,9	0,003	16,3
kordieryt aktywowany - próbka S ₁₀₀	115	0,17	3,5
kordieryt aktywowany - próbka M/I ₁₀₀	134	0,22	3,0
kordieryt aktywowany próbka M/II ₁₀₀	221	0,35	2,2
aktywacja bez młyna elektromagnetycznego: 10% kwas szczawiowy, 100°C, 15h	25	0,04	11,0

Opracowana w pracy metodologia aktywacji powierzchniowej kordierytu z zastosowaniem młyna elektromagnetycznego w układzie z 10% kwasem szczawiowym jest innowacyjną metodą, która stanowi atrakcyjniejsze rozwiązanie w porównaniu z literaturowymi metodami aktywacji kordierytu. Publikacje wskazują, że skuteczna aktywacja powierzchniowa kordierytu za pomocą kwasowego trawienia w zwykłych warunkach laboratoryjnych jest możliwa, ale wymaga zastosowania ostrego reżimu chemicznego [231]. Literaturowe metody aktywacji powierzchniowej kordierytu wymagają zastosowania: stężonych mocnych kwasów nieorganicznych lub stężonych mocnych kwasów organicznych, podwyższonych temperatur i kilkugodzinnego czasu kontaktowania kordierytu z kwasami [231]. Literaturowe przykłady prób aktywacji kordierytu w łagodniejszych warunkach z zastosowaniem kwasów o niższym stężeniu lub mniejszej mocy, niższych temperatur i krótszego czasu kontaktowania były nieskuteczne [231]. Zgodnie z publikacjami rozwinięcie powierzchni kordierytu do poziomu powyżej 200 m²/g jest możliwe w warunkach zastosowanie wrzącego 37% HCl przy 4-godzinnym czasie aktywacji lub wrzącego 50% kwasu szczawiowego przy 7-godzinnym czasie aktywacji [231].

W odróżnieniu od literaturowych metod, zaproponowana w pracy metoda aktywacji powierzchniowej kordierytu umożliwiła uzyskanie porównywalnego z opublikowanymi rezultatami stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej kordierytu (powyżej 200 m²/g) w znacznie łagodniejszych warunkach. Dzięki zastosowaniu młyna elektromagnetycznego proces był realizowany w warunkach stosowania rozcieńczonej formy kwasu szczawiowego (10% roztwór), bez dodatkowego podgrzewania kwasu, i w warunkach bardzo krótkiego czasu

aktywacji – wynoszącego zaledwie 100 sekund. **Metoda wskazana w pracy umożliwiła odejście od agresywnych chemicznie stężonych kwasów nieorganicznych na rzecz rozcieńczonej formy słabszego kwasu szczawiowego o niższej lotności i prężności par niż kwasy mineralne, a także zapewniła minimalizację czasu realizacji procesu.** Zaproponowane w pracy warunki prowadzenia procesu aktywacji znacznie się różniły od metod literaturowych i były korzystniejsze pod względem bezpieczeństwa, ekologii oraz oszczędności zasobów, co stanowi istotny walor procesu z punktu widzenia potencjału aplikacyjnego.

Znaczący wzrost powierzchni właściwej i porowatości kordierytu w wyniku aktywacji w młynie elektromagnetycznym w układzie z 10% kwasem szczawiowym mógł być efektem intensyfikacji procesów kontaktowania warstwy powierzchniowej kordierytu z kwasem i zwiększenia reaktywności układu na granicy faz [231]. W ujęciu mikroskopowym warstwa powierzchniowa jest pewnego rodzaju reaktorem chemicznym, w którym zachodzą przemiany fizykochemiczne [241]. Warstwy powierzchniowe są z reguły bardzo niejednorodne pod względem składu chemicznego [241]. Można jednak przyjąć, że powierzchniowa warstwa kordierytu zawierała charakterystyczne dla kordierytu struktury tlenkowe z amorficznym tlenkiem glinu Al_2O_3 , kwasową krzemionką SiO_2 i alkalicznym tlenkiem magnezu MgO [231]. Dla obserwacji zmian w składzie chemicznym warstwy powierzchniowej kordierytu po kwasowej aktywacji w młynie elektromagnetycznym wykonano oznaczenia techniką skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z mikroanalizą rentgenowską, tj. SEM-EDS. Wyniki analizy SEM-EDS dla próbki kordierytu nieaktywowanego (próbka odniesienia) i próbki kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym w układzie z 10% kwasem szczawiowym M/II₁₀₀ przedstawiono na Rys. 47 i w Tabeli 26. Analiza SEM-EDS potwierdziła różnice w udziałach wagowych i stosunkach atomowych poszczególnych pierwiastków, tj. glinu, krzemu, magnezu oraz tlenu dla próbki nieaktywowanego i aktywowanego kordierytu. Oznaczenie SEM-EDS dla próbki kordierytu aktywowanego wykazało większą zawartość krzemu, a mniejsze ilości glinu i magnezu. Wynik ten można wyjaśnić efektem powierzchniowego procesu kwasowego trawienia kordierytu. Podczas kwasowego trawienia, kwas szczawiowy reaguje z kationami magnezu i glinu z warstwy powierzchniowej kordierytu [231]. W efekcie dochodzi do wymywania jonów magnezu i glinu z warstwy powierzchniowej kordierytu, stąd ubytki w zawartości glinu i magnezu odnotowane dla próbki kordierytu aktywowanego M/II₁₀₀ [231]. Jak potwierdza literatura, selektywna utrata magnezu i glinu prowadzi do destrukcji krzemianowej struktury i defektów w sieci krystalicznej kordierytu [231]. Strukturalne przegrupowania atomów krzemu prowadzą do utworzenia nowej fazy amorficznej krzemionki, co z kolei przyczynia się do zwiększenia powierzchni BET i porowatości [231].



Rys. 47. Zdjęcia skaningowe (SEM) i widma EDS wybranych złóż kordierytu; (A) – kordieryt nieaktywowany; (B) kordieryt aktywowany M/II100

Tabela 26. Wyniki energodispersyjnej analizy rentgenowskiej z zastosowaniem mikros sondy (SEM-EDS) wybranych złóż kordierytu

pierwiastek	(A) kordieryt nieaktywowany		(B) kordieryt aktywowany M/II ₁₀₀	
	% wag.	% atom.	% wag.	% atom.
O	43,34	55,60	49,81	62,20
Mg	10,42	8,80	3,26	2,68
Al	22,67	17,25	7,92	5,86
Si	25,11	18,35	41,13	29,26

4.5. Analiza zmian powierzchni właściwej w czasie dla próbek kordierytu przetwarzanych w młynie elektromagnetycznym

Wyniki analizy BET potwierdziły, że aktywacja próbki kordierytu M/II₁₀₀ w młynie elektromagnetycznym metodą na mokro z udziałem 10% kwasu szczawiowego powoduje wzrost powierzchni właściwej 245,5 razy od 0,9 do 221 m²/g. Zmiana powierzchni właściwej próbek kordierytu jest wynikiem współistnienia różnorodnych przemian fizycznych i chemicznych, jakie zachodzą w młynie elektromagnetycznym w procesie aktywacji powierzchniowej kordierytu. Z racji złożoności procesu, nie ma możliwości wszystkie je wymienić i zrozumieć w pełni powiązania między nimi. Niemniej jednak, można wyróżnić trzy kluczowe czynniki (parametry) mające bezpośredni wpływ na wzrost powierzchni właściwej przetwarzanego materiału [229], [248]:

- zmiana rozkładu wielkości ziaren, tj. wzrost frakcji o mniejszych średnicach,
- zmiana kształtu ziaren, tj. zmiana z form bardziej kulistych na inne kształty, np. walcowate lub dyskowe. Spośród cząstek o jednakowej objętości, ale różnych kształtach, najmniejszą powierzchnię mają cząstki o kształcie kulistym,
- zmiana (zwiększenie) porowatości materiału.

W tej części pracy pierwotne wyniki z pomiarów ziarnistości (metoda IPS-U) oraz powierzchni właściwej (metoda BET) dla próbek kordierytu przy różnych czasach aktywacji powierzchniowej w młynie elektromagnetycznym zostały użyte na potrzeby analizy zmian powierzchni właściwej kordierytu w czasie. W ramach tego tematu przeprowadzono następujące analizy:

- analiza całościowa z uwzględnieniem wszystkich czynników wpływających na zmianę powierzchni właściwej. W oparciu o wyniki pomiarów BET dla 6 różnych punktów czasowych wyznaczono ogólną zależność opisującą jak zmienia się powierzchnia właściwa kordierytu w czasie.
- analiza danych pomiarowych z oznaczenia ziarnistości metodą IPS-U na potrzeby poznania i wyznaczenia zależności opisującej jak zmiany w charakterystyce ziarnowej kordierytu wpływają na zmianę powierzchni właściwej kordierytu.
- opracowanie modeli matematycznych opisujących zmianę powierzchni właściwej kordierytu w czasie $S(t)$ pod wpływem zmiany rozmiaru ziaren i kształtu ziaren.
- analiza porównawcza całościowych zmian powierzchni właściwej w czasie z częściowymi zmianami wynikającymi z modeli obrazujących:

- jak zmiana rozmiaru ziaren (tj. zmiana rozkładu wielkości ziaren) w czasie przekłada się na zmianę powierzchni właściwej kordierytu,
- jak zmiany jednocześnie i rozmiaru i kształtu ziaren w czasie wpływają na zmianę powierzchni właściwej kordierytu.

Dane pomiarowe otrzymane z oznaczenia ziarnistości próbek metodą IPS-U mogą zawierać [249]:

- podział próbki na frakcje ziarnowe z dopuszczanym maksymalnym stopniem podziału do 256 klas ziarnowych (po kalibracji analizatora) i z dolną możliwą granicą oznaczalności wynoszącą 0,0005 mm,
- procentowy udział objętościowy ziaren w poszczególnych frakcjach (klasach ziarnowych) określający objętościowy rozkład ziarnowy próbki,
- liczbę ziaren w próbce,
- charakterystykę wymiarową ziaren z podaniem wymiarów ziaren w trzech prostopadłych kierunkach X, Y, Z. Charakterystyka wymiarowa umożliwi analizę ziaren pod kątem ich kształtu.

Poniżej w celach poglądowych zamieszczono przykładowe wyniki z programu analizatora ziarnistości IPS-U (Rys. 48) [249].

D _i [mm]	B _v [%]	D _i [mm]	B _v [%]	D _i [mm]	B _v [%]
0,002	0,0	0,360	67,22	10,0	97,55
0,004	11,0	0,400	68,44	11,0	98,80
0,008	21,2	0,500	70,75	12,0	99,56
0,012	31,0	0,600	71,87		
0,016	33,5	0,750	73,21		
0,020	34,1	0,900	73,70		
0,022	34,2	1,0	75,01		
0,024	34,3	2,0	75,01		
0,026	34,5	3,0	75,01		
0,028	34,6	4,0	75,05		
0,032	34,7	5,0	75,80		
0,050	34,8	6,0	79,83		
0,100	45,2	7,0	86,36		
0,160	53,5	8,0	92,16		
0,200	57,9	9,0	96,00		

Rys. 48. Przykładowe wyniki z analizy ziarnistości metodą IPS-U [249]

Na potrzeby badań zaplanowano oznaczenia powierzchni właściwej metodą BET oraz ziarnistości metodą IPS-U dla następujących próbek:

- próbka wyjściowa kordierytu z odpadowego materiału katalitycznego przed aktywacją w młynie elektromagnetycznym, której górna granica uziarnienia nie przekraczała 0,500 mm,

- próbki kordierytu (5 sztuk) po przeróbce w młynie elektromagnetycznym metodą na mokro z użyciem 10% roztworu kwasu szczawiowego, różniące się pod względem metodyki otrzymania jedynie czasami aktywacji: 20, 40, 60, 80 i 100 sekund.

W przypadku analizy IPS-U założono pomiar z podziałem na 250 klas ziarnowych (po kalibracji analizatora) przy zakresie pomiarowym ziarnistości od 0,0005 mm do 0,500 mm. Pierwsza frakcja uwzględnia ziarna o wielkości od 0,0005 mm do 0,002 mm. Każda kolejna frakcja począwszy od frakcji numer 2 rozpoczyna się od wielkości ziaren będących górną granicą frakcji wcześniejszej i ma zawsze taki sam zakres przedziałowy ustalony na 0,002 mm. Tak uzyskany podział na dużą liczbę klas ziarnowych umożliwia uzyskanie wąskich zakresów klas (inaczej frakcji), co wpływa na wyższą dokładność uzyskanych wyników.

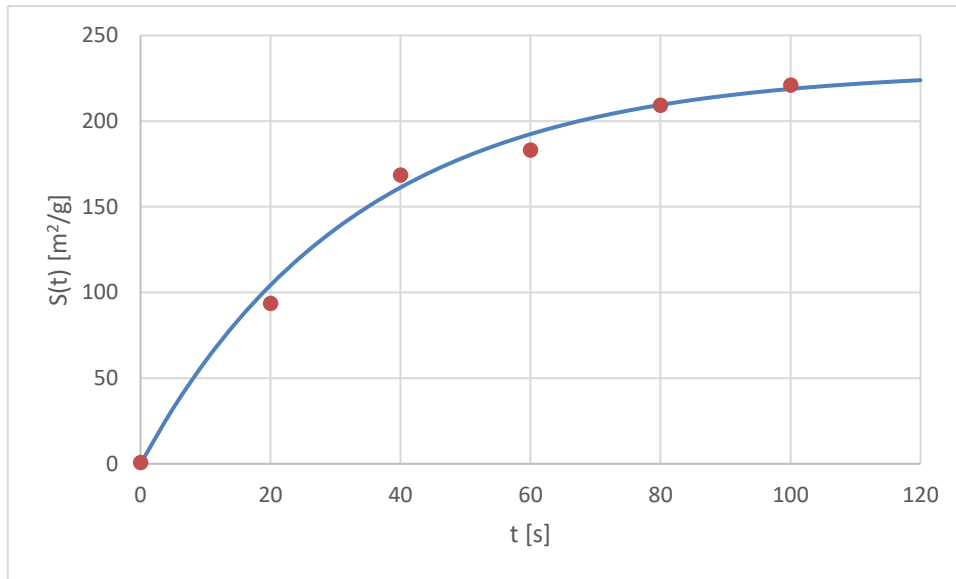
4.5.1. Analiza danych pomiarowych BET na potrzeby estymacji zmian powierzchni właściwej w czasie

Charakterystyka zmian powierzchni właściwej materiału w czasie t jest zależna od właściwości fizykochemicznych aktywowanego materiału i metody aktywacji. W publikacji [250] zmiany powierzchni właściwej kordierytu w czasie t wyrażono równaniem kinetycznym:

$$\frac{(S_{\infty}-S(t))}{(S_{\infty}-S_0)} = e^{-kt} \quad (4)$$

gdzie: t – czas aktywacji [s]; $S(t)$ - powierzchnia właściwa po czasie t [m^2/g]; S_0 i S_{∞} – powierzchnie właściwe graniczne odpowiednio dla czasu $t=0$ (kordieryt przed aktywacją) i dla t odpowiednio dużego, dla którego krzywa $S(t)$ dąży do osiągnięcia plateau; k – stała procesu aktywacji [s^{-1}] charakterystyczna dla danej metody aktywacji powierzchniowej.

W oparciu o dane pomiarowe BET dla różnych czasów aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym, i wykorzystując powyższe równanie, przeprowadzono estymację zmian powierzchni właściwej kordierytu w czasie. Wykreślono krzywą aproksymującą zmiany $S(t)$ w procesie aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym (Rys. 49). Wyznaczona wartość stałej k dla analizowanych danych wynosiła $k = 0,03018 s^{-1}$. Wielkość ta jest estymatą szybkości zmian powierzchni właściwej kordierytu w czasie charakterystyczną dla procesu aktywacji powierzchniowej kordierytu w młynie elektromagnetycznym metodą na mokro z użyciem 10% kwasu szczawiowego.



Rys. 49. Zmiana powierzchni właściwej kordierytu w czasie podczas procesu przetwarzania w młynie elektromagnetycznym na podstawie analizy BET. Linią ciągłą oznaczono wyniki z modelu, kropkami dane eksperymentalne.

Przedstawiona powyżej metodyka dotycząca analizy z użyciem pomiarów BET uwzględnia wszystkie czynniki zmiany powierzchni właściwej w młynie elektromagnetycznym. Wyniki tej analizy zestawione zostaną z wynikami analiz wpływu wybranych cząstkowych czynników przeprowadzonych w oparciu o pomiary z wykorzystaniem analizatora IPS-U.

4.5.2. Analiza wpływu ziarnistości na zmiany powierzchni właściwej w czasie

4.5.2.1. Wykaz oznaczeń, przyjętych założeń oraz normalizacji

Na potrzeby opracowania modelu wprowadzono następujące oznaczenia, założenia i normalizacje wynikające z analizy pierwotnych danych z pomiarów ziarnistości metodą IPS-U:

- **X, Y, Z** – wymiary ziarna określone w trzech prostopadłych kierunkach,
- **D_{ek}** – średnica ekwiwalentna pojedynczego ziarna wyznaczona na podstawie wymiarów X, Y, Z. Parametr D_{ek} wprowadzono w celu znormalizowania charakterystyki wymiarowej ziaren, które różnią się wielkością i kształtem. Wartość D_{ek} odpowiada średnicy modelowej kuli mającej taką samą objętość jak analizowane ziarno. Objętość ziarna o dowolnym kształcie określa wzór:

$$V_Z = \frac{4}{3} * \pi * \frac{X}{2} * \frac{Y}{2} * \frac{Z}{2} = \frac{1}{6} * \pi * X * Y * Z \quad (5)$$

Wartość D_{ek} dla pojedynczych ziaren jest wyznaczona poprzez porównanie wzoru na objętość ziarna V_Z ze wzorem na objętość kuli V_{kuli} , tj.:

$$V_Z = \frac{4}{3} * \pi * \frac{X}{2} * \frac{Y}{2} * \frac{Z}{2} = \frac{1}{6} * \pi * X * Y * Z = V_{kuli} = \frac{1}{6} * \pi * D_{ek}^3 \quad (6)$$

$$D_{ek} = \sqrt[3]{\frac{6 * V_Z}{\pi}} \quad (7)$$

Średnica ekwiwalentna jest podstawowym parametrem opisującym każde ziarno.

- **M** – liczba frakcji (klas ziarnowych) z zakresu od 1 do 250. Frakcje numerowane są od 1 do 250, przy czym:
 - przynależność ziarna do frakcji odbywa się na podstawie wartości D_{ek} ziarna,
 - dla frakcji nr 1 dolny zakres pomiarowy ziarnistości to 0,0005 mm (ziarna poniżej średnicy 0,0005 mm wychodzą poza zakres oznaczalności i nie są mierzone),
 - dla frakcji nr 250 górny zakres pomiarowy ziarnistości to 0,500 mm (w analizowanych próbkach występują ziarna o górnym możliwym zakresie ziarnistości 0,500 mm),
 - zakres pomiarowy frakcji nr 1 wynosi od 0,0005 mm do 0,002 mm,
 - zakres pomiarowy dla i-tej frakcji (poza frakcją numer 1) wynosi od $0,002 * (i-1)$ mm do $0,002 * i$ mm.
- **D_{i_sr}** – przeciętna wielkość ziaren we frakcji i-tej. Przyjęta na potrzeby pomiarów liczba frakcji jest na tyle duża (podział na 250 frakcji), że zakres przedziałowy rozmiarów poszczególnych frakcji jest zawężony do 0,002 mm. Pozwala to, bez większego wpływu na uzyskane wyniki, założyć uproszczenie, że wszystkie ziarna w danej frakcji mają tę samą wielkość (średnicę ekwiwalentną) równą wartości środka przedziału frakcji i-tej:

$$D_{i_sr} = 0,002 * i - 0,001 \quad (8)$$

- **$BV_i(t)$** – skumulowany % udział objętościowy frakcji i-tej w czasie t,
- **$dBV_i(t)$** – zmiana skumulowanego % udziału objętościowego frakcji i-tej od początku do czasu t,
- **$V_i(t)$** – % udział objętościowy frakcji i-tej w czasie t,

$$V_i(t) = BV_i(t) - BV_{i-1}(t), \text{ gdzie } BV_0(t) = 0 \quad (9)$$

- λ_i – parametr w modelu matematycznym estymującym wartości $BV_i(t)$ dla frakcji i-tej w czasie t ,
- $N_i(t)$ – znormalizowana liczba ziaren dla frakcji i-tej w czasie t . Normalizacja polega na tym, że liczba ziaren frakcji i w czasie t jest odniesiona do stałej wartości objętości V_N (i tym samym masy, przyjęta gęstość $\rho = 2,6 \text{ mg/mm}^3$) wszystkich ziaren w próbce oznaczonych analizatorem IPS-U. Dzięki normalizacji można porównywać wartości $N_i(t)$ wynikające z oznaczeń IPS-U dla różnych próbek z różnymi czasami mielenia.
- V_N – zakładana stała objętość wszystkich ziaren w próbce oznaczonych w analizatorze IPS-U. Założono, że 100% wszystkich ziaren w próbce zajmuje objętość 1 mm^3 .
- $S(t)$ – powierzchnia właściwa kordierytu w czasie t ,
- $dS(t)$ – zmiana powierzchni właściwej kordierytu po aktywacji w młynie przez czas t . W opracowywanym modelu matematycznym na $S(t)$ oraz $dS(t)$ założono, że zmiana powierzchni właściwej jest zależna wyłącznie od zmian wielkości i kształtu ziaren w czasie bez uwzględnienia zmian porowatości i innych pozostałych czynników wpływających na aktywację powierzchniową.
- $\gamma(t)$ – współczynnik kształtu ziaren w czasie t liczony dla całej próbki i estymowany modelem opisanym w rozdziale 4.5.2.4. Dla cząstek o takiej samej objętości ale różnym kształcie, najmniejszą powierzchnię posiada cząstka o kształcie kuli. Współczynnik kształtu $\gamma(t)$ odpowiada wzrostowi powierzchni ziaren ze względu na różnicę kształtu ziaren w porównaniu z ziarnami kulistymi o tej samej objętości.
- $P_i(t)$ – powierzchnia pojedynczego ziarna z frakcji i-tej w czasie t . Przy założeniu, że uśredniony rozmiar ziaren we frakcji i-tej odpowiada średnicy D_{i_sr} , pole powierzchni wyznaczono ze wzoru na pole powierzchni kuli:

$$P_i(t) = 4 * \pi * \left(\frac{D_{i_sr}(t)}{2} \right)^2 \quad (10)$$

- $V_i(t)$ – objętość pojedynczego ziarna z frakcji i-tej w czasie t . Przy założeniu, że uśredniony rozmiar ziaren we frakcji i-tej odpowiada średnicy D_{i_sr} , objętość wyznaczono ze wzoru na objętość kuli:

$$V_i(t) = \frac{1}{6} * \pi * D_{i_sr}^3 \quad (11)$$

4.5.2.2. Wyznaczenie $S(t)$, $dS(t)$ oraz $BV_i(t)$

Model zmiany powierzchni właściwej w czasie $dS(t)$ opracowano przy ograniczeniu się do dwóch czynników mających wpływ na zmianę powierzchni właściwej, tj., zmiany kształtu

i wielkości ziaren w czasie. Przy opracowaniu modelu wykorzystano dwie podstawowe prawidłowości:

- pojedyncza cząstka po podziale na większą liczbę mniejszych cząstek o takim samym kształcie i łącznie takiej samej objętości jak cząstka podstawowa, ma powierzchnię mniejszą od sumy powierzchni cząstek po podziale;
- spośród dwóch cząstek o takiej samej objętości, mniejszą powierzchnię ma cząstka bardziej kulista.

Model oparto na założeniach, które zostały szczegółowo wyjaśnione w rozdziale 4.5.2.1. W szczególności, przy wyznaczaniu wielkości ziarna posłużono się trzema wymiarami ziarna wzajemnie prostopadłymi i uzyskanymi z analizatora IPS-U. Wartości te zestawiono ze średnicą ekwiwalentną definiowaną jako średnica kuli o objętości równej objętości ziarna wynikającej z powyższych wymiarów. Tak wyznaczona średnica definiuje przynależność ziarna do odpowiedniej frakcji. Wprowadzono również normalizację liczby ziaren w czasie poprzez ustalenie stałej objętości (i tym samym stałej masy) próbki oznaczanej metodą IPS-U. Zależność $S(t)$ opisano równaniem:

$$S(t) = \frac{y(t) * \sum_{i=1}^M (P_i(t) * N_i(t))}{\rho V_N} \quad (12)$$

Uwzględniając założenia z rozdziału 4.5.2.1:

$$S(t) = \frac{y(t)}{\rho V_N} * \sum_{i=1}^M \left(4 * \pi * \left(\frac{D_{i,śr}}{2} \right)^2 * N_i(t) \right) = \frac{y(t)}{\rho V_N} * \sum_{i=1}^M \left(\pi * D_{i,śr}^2 * N_i(t) \right) \quad (13)$$

gdzie wartość $N_i(t)$ wyrażono zależnością:

$$N_i(t) = \frac{(BV_i(t) - BV_{i-1}(t)) * V_N}{V_i} = \frac{(BV_i(t) - BV_{i-1}(t))}{\frac{1}{6} * \pi * D_{i,śr}^3} \quad (14)$$

Z powyższych przekształceń otrzymano następującą postać:

$$S(t) = \frac{y(t)}{\rho V_N} * \sum_{i=1}^M \left(\frac{(BV_i(t) - BV_{i-1}(t)) * 6}{D_{i,śr}} \right) \quad (15)$$

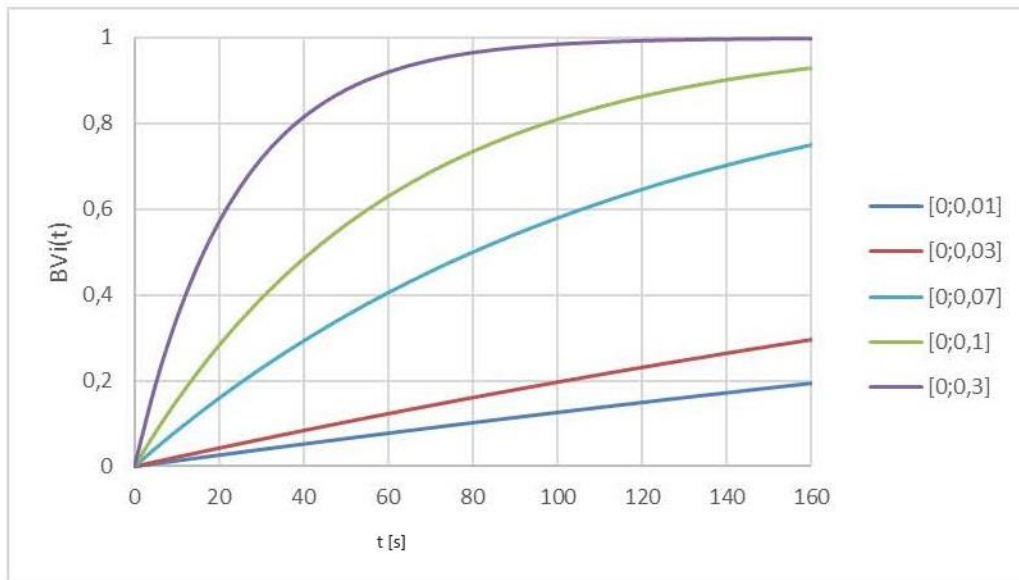
oraz:

$$dS(t) = \frac{S(t)}{S(0)} = \frac{y(t)}{y(0)} * \frac{\sum_{i=1}^M \left(\frac{BV_i(t) - BV_{i-1}(t)}{D_{i,śr}} \right)}{\sum_{i=1}^M \left(\frac{BV_i(0) - BV_{i-1}(0)}{D_{i,śr}} \right)} \quad \text{(model 1)} \quad (16)$$

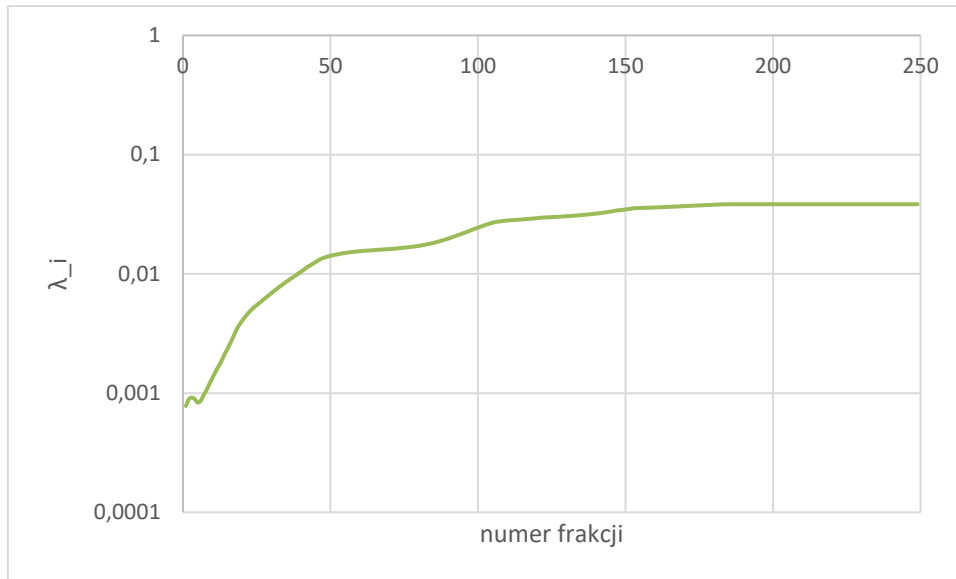
W oparciu o publikację [251] wartości $BV_i(t)$ dla każdej z frakcji można wyznaczyć wykorzystując następującą zależność wynikającą z równania kinetycznego na $dBV_i(t)$:

$$dBV_i(t) = 100 * (1 - e^{-\lambda_i t}) \quad (\text{model 2}) \quad (17)$$

W oparciu o model 2 i na podstawie danych pomiarowych oznaczeń $BV_i(t)$ w 6 różnych odstępach czasu ($t = 0, 20, 40, 60, 80$ i 100 sekund), metodą regresji dokonano aproksymacji współczynnika λ_i dla każdej z 250 frakcji. Otrzymane w ten sposób estymacje określały wartości poszczególnych 250 współczynników λ_i . Przykładowe krzywe $BV_i(t)$ dla wybranych frakcji przedstawiono na Rys. 50. Wartości współczynników λ_i są różne i zmieniają się dla każdej z 250 frakcji. Wykres zmiany współczynnika λ_i dla kolejnych frakcji zamieszczono na Rys. 51.



Rys. 50. Udziały $BV_i(t)$ dla wybranych frakcji

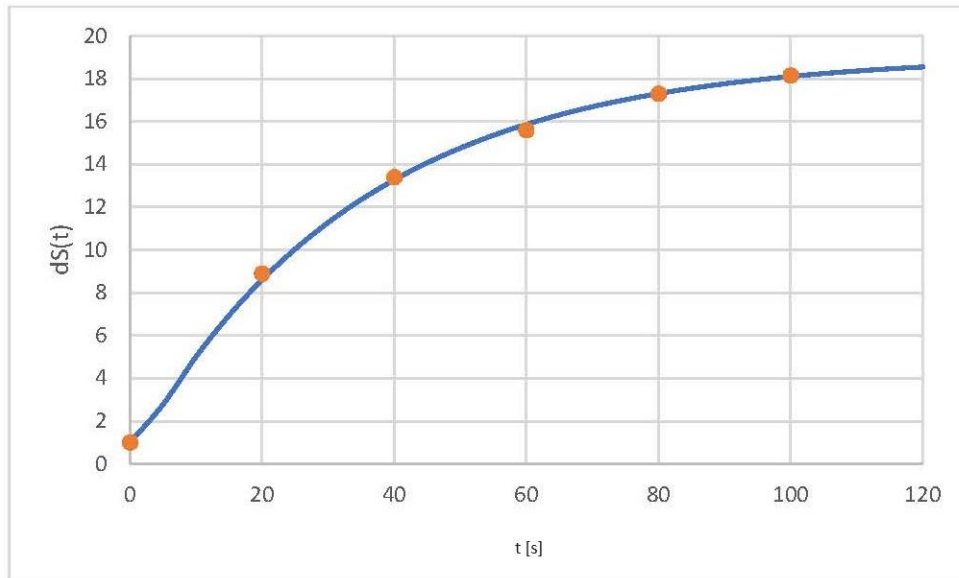


Rys. 51. Wartości współczynników λ_i dla kolejnych frakcji

4.5.2.3. Analiza wpływu zmian wielkości ziaren w czasie na zmianę powierzchni właściwej

Do analizy wpływu zmian wielkości ziaren w czasie na zmianę powierzchni właściwej przyjmuje się, że model 1 nie uwzględnia kształtu ziaren, a więc współczynnik kształtu ziaren $y(t)$ przyjmuje wartości $y(t) = y(20) = y(40) = y(60) = y(80) = y(100) = 1$.

Powyższe uproszczenie umożliwia estymację zmian powierzchni właściwej wynikającą tylko i wyłącznie ze zmian wielkości ziaren w czasie. Przy wyznaczaniu krzywej $dS(t)$ wzięto pod uwagę aproksymowane wartości skumulowanych rozkładów wszystkich 250 frakcji. W oparciu o uproszczoną formę modelu 1, gdy $y(t)=1$ wykreślono krzywą zależności zmiany powierzchni właściwej kordierytu w czasie t wynikającą tylko i wyłącznie ze zmiany wielkości ziaren (Rys. 52) dla rozpatrywanego w pracy procesu aktywacji w młynie elektromagnetycznym. Krzywa zachowuje postać wykładniczą. Estymowana metodą regresji wartość stałej k wynosi $0,02846 \text{ s}^{-1}$. Wartość ta jest estymatą szybkości zmian powierzchni właściwej kordierytu w czasie wynikającą wyłącznie ze zmian wielkości ziaren podczas obróbki kordierytu w młynie elektromagnetycznym. Z otrzymanych analiz wynikało, że po 100 s w młynie powierzchnia właściwa wzrosła 18,145 razy tylko i wyłącznie ze względu na zmianę rozmiaru ziaren.







Rys. 52. Zmiana powierzchni właściwej kordierytu w czasie wynikająca tylko i wyłącznie ze zmiany wielkości ziaren podczas procesu przetwarzania w młynie elektromagnetycznym. Linią ciągłą oznaczono wyniki aproksymowane z modelu, a punktami oznaczono wartości bezpośrednio wyznaczone z modelu wykorzystując dane eksperymentalne.

4.5.2.4. Analiza współczynnika zmiany kształtu ziaren w czasie

W trakcie przetwarzania w młynie elektromagnetycznym ziarna ulegają rozpadowi zmieniając swój kształt i tym samym pole powierzchni. Spośród ziaren o różnych kształtach najmniejszą powierzchnię w stosunku do objętości mają ziarna idealnie kuliste [248]. W literaturze do analizy kształtu ziaren wykorzystywana jest najczęściej klasyfikacja Zingga [252], [253]. Na podstawie tej klasyfikacji wyróżnia się cztery podstawowe formy (kształty) ziaren: dysk, kulę, walec i klingę (Rys. 53) [249], [252], [253], [254]. Znając trzy wymiary ziarna odpowiadające trzem głównym osiom, a mianowicie oś długa – długość a , oś średnia – szerokość b , oś krótka – grubość c , oraz opierając się na stosunku b/a i c/b tych osi, wymienione kształty zdefiniowane są w następujący sposób: dysk ($b/a > 2/3$ i $c/b < 2/3$), kula ($b/a > 2/3$ i $c/b > 2/3$), walec ($b/a < 2/3$ i $c/b > 2/3$), klinga ($b/a < 2/3$ i $c/b < 2/3$). Przytoczone wartości a , b , c utożsamiane są z wymiarami ziaren X , Y , Z otrzymanymi z analizy metodą IPS-U. Z odczytu wymiarów ziaren tą metodą zaobserwowano, że większość ziaren, ze względu na kształt w klasyfikacji Zingga, jest zaliczana do klasy kul, z kolei ziaren klingowych jest znikoma liczba. W analizach założono, że ziarna które nie są klasyfikowane jako kule, będą rozpatrywane jako ziarna o kształcie walca lub dysku. Oznacza to, iż ziarna klingowe będą

rozpatrywane jako walce lub dyski w zależności od tego, który kształt bardziej przypominają (analizując stosunki b/a oraz c/b).

	$b/a < 2/3$	$b/a > 2/3$
$c/b < 2/3$	KLINGA 	DYSK 
$c/b > 2/3$	WALEC 	KULA 

$a > b > c$: długości prostopadłych osi

Rys. 53. Podstawowe kształty w klasyfikacji Zingga [249]

W obliczeniach powierzchnię ziaren kulistych wyznaczono wzorem na pole powierzchni kuli o średnicy D_{ek} :

$$P_{Z_kula} = 4 * \pi * \left(\frac{D_{ek}}{2}\right)^2 \quad (18)$$

Dla ziaren walcowatych posłużono się wzorem na pole powierzchni elipsoidy obrotowej wydłużonej:

$$P_{Z_walec} = 2 * \pi * b * \left(b + \frac{a}{\varepsilon} * \arcsin \varepsilon\right) \quad (19)$$

gdzie $a > b$, oraz:

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (20)$$

Dla ziaren dyskowych użyto wzoru na pole powierzchni elipsoidy obrotowej spłaszczonej:

$$P_{Z_dysk} = 2 * \pi * a^2 + \frac{\pi * b^2}{\varepsilon} * \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (21)$$

gdzie $a > b$, oraz:

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (22)$$

Współczynnik zmiany kształtu dla i-tego ziarna w czasie t ma postać:

$$y_i(t) = \frac{P_{z_i}(t)}{P_{kula}(t)} \quad (23)$$

gdzie:

$P_{z_i}(t)$ – pole powierzchni wyznaczone dla i-tego ziarna w czasie t według wzoru na kulę lub elipsoidę w zależności od kształtu ziarna,

$P_{kula}(t)$ – pole powierzchni kuli o objętości takiej samej jak estymowana objętość i-tego ziarna w czasie t.

Przykładowe wartości współczynnika zmiany kształtu $y_i(t)$ dla różnych ziaren według klasyfikacji Zingga przedstawiono poniżej (Tabela 27).

Tabela 27. Wartości współczynnika zmiany kształtu $y_i(t)$ dla ziaren o różnym kształcie

wymiary ziarna z odczytu IPS-U			kształt ziarna wg klasyfikacji Zingga	współczynnik zmian kształtu $y_i(t)$
a	b	c		
1	1	1	kula	1
1,2	1,1	1	kula	1
2	1	1	walec	1,077
3	1	1	walec	1,182
2	2	1	dysk	1,095
3	3	1	dysk	1,256

Na podstawie przykładów z Tabeli 27 wynika, że estymowane współczynniki zmiany kształtu $y_i(t)$ dla poszczególnych ziaren mogą być nieco niedoszacowane (np. ziarno z wiersza drugiego z Tabeli 27 zaliczane pod względem kształtu w klasyfikacji Zingga do klasy kul ma minimalnie większą powierzchnię od idealnej kuli o takiej samej objętości). Nie zmienia to jednak faktu, że współczynniki zmiany kształtu $y_i(t)$ dobrze odzwierciedlają ogólny trend w zakresie zmiany kształtu ziaren kordierytu poddawanego aktywacji powierzchniowej w młynie elektromagnetycznym, a niedoszacowanie zostanie uwzględnione w modelu $y(t)$.

Poniżej zaproponowano model dla współczynnika zmiany kształtu $y(t)$ wyznaczony dla wszystkich ziaren oznaczanych w analizatorze IPS-U w czasie t :

$$y(t) = C(t) * \frac{\sum_{i=1}^{N_Z(t)} (y_i(t) * Vz_i(t))}{\sum_{i=1}^{N_Z(t)} (Vz_i(t))} \quad (\text{model 3}) \quad (24)$$

gdzie:

$C(t)$ – współczynnik niedoszacowania kształtu ziaren w czasie t ,

$N_Z(t)$ – liczba wszystkich ziaren w czasie t wyznaczona z oznaczeń ziarnistości metodą IPS-U,

$y_i(t)$ – współczynnik zmiany kształtu i -tego ziarna w czasie t ,

$Vz_i(t)$ – objętość i -tego ziarna w czasie t wyznaczona wzorem:

$$Vz_i(t) = \frac{4}{3} * \pi * \frac{a}{2} * \frac{b}{2} * \frac{c}{2} = \frac{1}{6} * \pi * a * b * c \quad (25)$$

Współczynnik niedoszacowania kształtu po czasie t z modelu 3 określono na podstawie zależności:

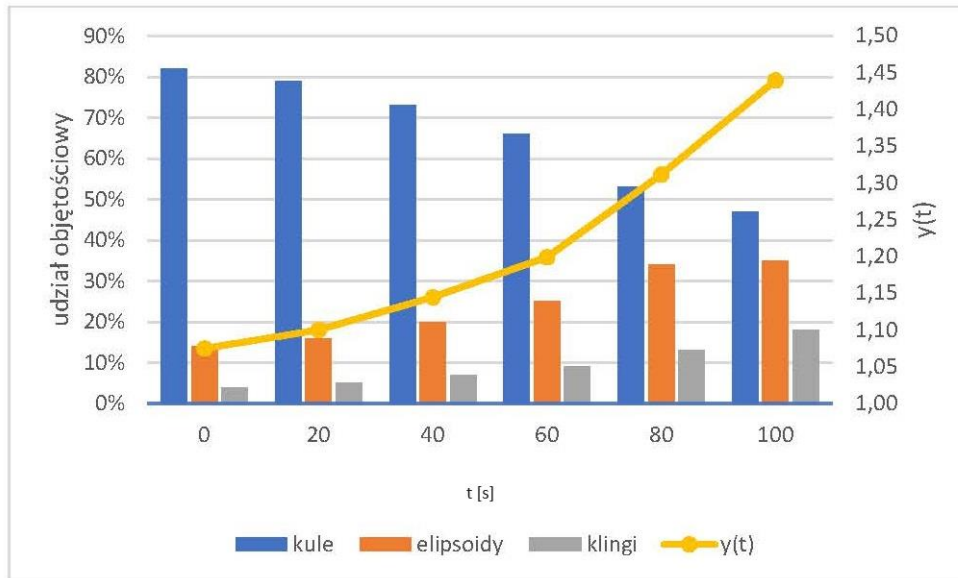
$$C(t) = c_{kula} * R_{kula}(t) + c_{elipsoida} * R_{elipsoida}(t) + c_{klinga} * (1 - R_{kula}(t) - R_{elipsoida}(t)) \quad (26)$$

gdzie:

c_{kula} , $c_{elipsoida}$, c_{klinga} – stałe współczynniki niedoszacowania kształtu ziaren dla różnych typów kształtu ziaren, wyznaczone na podstawie analizy ziarnistości metodą IPS-U, przy czym $c_{kula} = 1,03$ dla ziaren kulistych, $c_{elipsoida} = 1,07$ dla ziaren elipsoidalnych, $c_{klinga} = 1,14$ dla ziaren o kształcie klingi,

$R_{kula}(t)$, $R_{elipsoida}(t)$ - ułamek objętościowy ziaren w czasie t o kształcie odpowiednio kuli bądź elipsoidy.

Wykorzystując dane eksperymentalne pomiaru ziarnistości metodą IPS-U wyznaczono rozkład ziaren w różnych klasach według kształtu oraz wartość współczynnika $y(t)$ dla wybranych punktów czasowych (Rys. 54). Wraz z wydłużaniem czasu aktywacji złoża w młynie pojawiało się coraz więcej ziaren o kształcie innym niż kuliste (również klingowe). Wartość współczynnika zmiany kształtu również rosła z czasem osiągając wartość $y(100) = 1,439$. Porównując ten wynik do wpływu zmiany rozmiaru ziaren na powierzchnię właściwą ($dS(100) = 18,145$ przy założeniu $y(t) = 1$) można stwierdzić, iż wpływ zmiany kształtu był znacznie niższy.



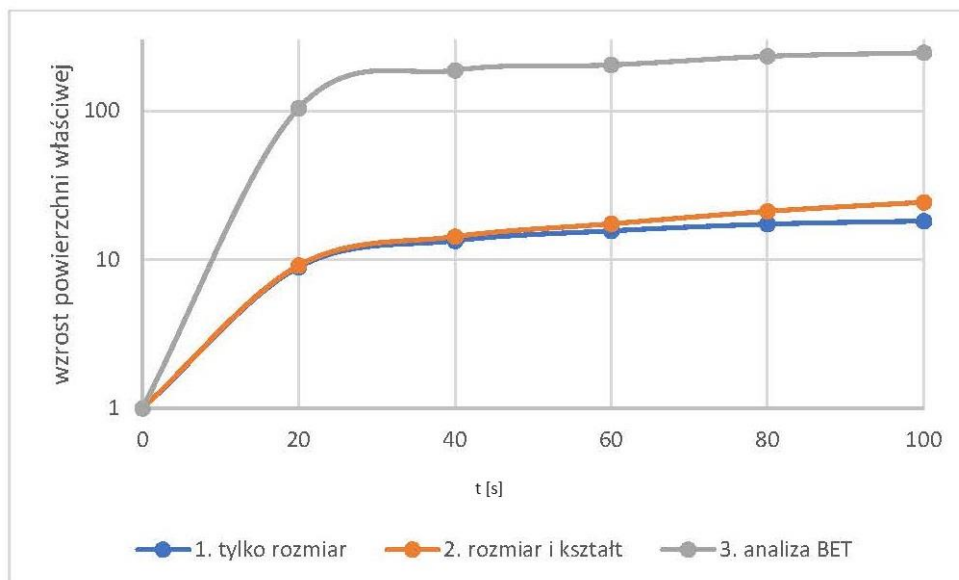
Rys. 54. Zmiana kształtu ziaren podczas procesu przetwarzania w młynie elektromagnetycznym w zależności od czasu aktywacji w młynie. Histogramy obrazują rozkłady różnych typów kształtu ziaren w 6 punktach czasowych. Dla tychże punktów czasowych wyznaczone zostały wartości współczynnika zmiany kształtu mające wpływ na wzrost wartości powierzchni właściwej kordierytu.

Znajomość wartości współczynnika zmiany kształtu $y(t)$ (model 3) umożliwia estymację (według modeli 1 i 2) jak łączne zmiany kształtu i wielkości ziaren w czasie wpływają na zmianę powierzchni właściwej $dS(t)$. Wpływ ten zostanie zaprezentowany w następnym podrozdziale.

4.5.3. Zestawienie porównawcze wpływu różnych czynników decydujących o zmianie powierzchni właściwej kordierytu w czasie przy aktywacji w młynie elektromagnetycznym

Zestawienie różnych otrzymanych zależności decydujących o zmianie powierzchni właściwej kordierytu w czasie, a wynikających z opracowanych modeli i metod eksperymentalnych, przedstawiono na wykresie poniżej (Rys. 55). Każda z zależności na wykresie obrazuje wzrost wartości powierzchni właściwej w czasie w odniesieniu do wartości powierzchni przed aktywacją w młynie (tj., obrazuje wartość $dS(t)$ z modelu 1). Podsumowanie charakterystyki poszczególnych zależności zawarto poniżej:

- krzywa 1 (najniższa) określa zmianę powierzchni właściwej kordierytu w czasie pod wpływem tylko i wyłącznie zmiany wielkości ziaren. Krzywa wykreślona została na podstawie uproszczonej formy modeli 1 i 2, przy założeniu, że ziarna kordierytu podczas procesu aktywacji powierzchniowej nie zmieniają kształtu i pozostają idealnie kuliste ($y(t)=1$).
- krzywa 2 (w środku) otrzymana została na podstawie modeli 1-3 i określa jak zmienia się powierzchnia właściwa kordierytu w czasie pod wpływem zmian kształtu i wielkości ziaren.
- krzywa 3 (najwyższa) określa zmianę powierzchni właściwej kordierytu w czasie na podstawie zależności wykładniczej estymowanej pomiarami BET dla 6 różnych punktów czasowych i uwzględnia wszystkie możliwe czynniki.



Rys. 55. Zestawienie zależności 1, 2 i 3 przedstawiających zmiany powierzchni właściwej kordierytu w czasie na podstawie opracowanych zależności i modeli

Krzywe 1, 2 i 3 nie pokrywają się ze sobą, co stanowi potwierdzenie, że aktywacja powierzchniowa kordierytu w młynie elektromagnetycznym jest procesem złożonym pod względem różnorodności czynników wpływających na zmianę powierzchni właściwej. Krzywe 1 i 2 znajdują się wyraźnie poniżej krzywej 3, co wskazuje, że zmiana rozmiaru i kształtu ziaren kordierytu w czasie podczas przetwarzania w młynie elektromagnetycznym to nie jedyne czynniki mające znaczący wpływ na przyrost powierzchni właściwej kordierytu. Głównym znanym czynnikiem nie analizowanym w tej pracy, a mającym wpływ na aktywację powierzchniową ziaren, jest zmiana porowatości ziaren [248], [250], [253]. Na omawianym

wykresie (Rys. 55) wzrost powierzchni właściwej przedstawiony został w skali logarytmicznej, co pozwoliło na zobrazowanie, który z czynników był najbardziej znaczący (różnice w wysokości odpowiednich krzywych na wykresie obrazują te zależności). Co ciekawe, nawet jeśli założymy, że całość niewytłumaczonych w pracy czynników wpływających na wzrost powierzchni właściwej kordierytu stanowiła zmiana porowatości, okazuje się, że wpływ zmiany rozmiaru ziaren i tak był większy (wysokość krzywej 1 jest większa niż odległość między krzywymi 2 a 3). Potwierdzają to wyniki liczbowe, gdyż dla czasu $t = 100$ s porowatość odpowiadała co najwyżej za $(245,5 / 18,145 / 1,439 = 9,4)$ -krotny wzrost powierzchni właściwej. Wpływ zmiany kształtu (odległość między 1 a 2 krzywą) był natomiast znacząco mniejszy.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI OGÓLNE

W ramach niniejszej pracy zaproponowano i opracowano podstawy metodologiczne w zakresie innowacyjnej koncepcji zagospodarowania materiału kordierytowego pochodzącego z odpadowego ceramicznego katalizatora samochodowego. W kolejnych rozdziałach części badawczej rozwinięto poszczególne etapy zaproponowanej metody przetwarzania kordierytu z odpadowego katalizatora na potrzeby otrzymania materiału o właściwościach sorpcyjnych. Przedstawione w części badawczej wyniki eksperymentalne i analityczne umożliwiły pozyskanie i zgłębienie wiedzy na temat możliwości aktywacji powierzchniowej kordierytu za pomocą przetwarzania w młynie elektromagnetycznym i stanowiły potwierdzenie rozwijanej w pracy koncepcji zagospodarowania odpadowego kordierytu.

Kordieryt, w odróżnieniu od klasycznych materiałów o właściwościach sorpcyjnych, charakteryzuje się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą (poniżej $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$). W dodatku, jest materiałem o wyjątkowej odporności chemicznej i temperaturowej. Jego aktywacja powierzchniowa w zwykłych warunkach laboratoryjnych wymaga, jak potwierdzają inne literaturowe badania, ostrego reżimu chemicznego. W przypadku tych procesów zachodzi konieczność kilku- lub kilkunastogodzinnego trawienia w środowisku gorących i stężonych, mocnych kwasów nieorganicznych lub organicznych. Literaturowe metody aktywacji powierzchniowej kordierytu są uciążliwe w realizacji z uwagi na toksyczność stosowanych chemikaliów i potencjalnie duże obciążenie dla środowiska naturalnego. Stanowi to znaczne ograniczenie potencjału aplikacyjnego tych metod na potrzeby zagospodarowania odpadowego kordierytu z uwagi na ujemny bilans korzyści ekologicznych. W zakresie opracowywanej w pracy koncepcji przetwarzania i zagospodarowania odpadowego kordierytu dążono do tego, aby rozwiązanie posiadało walory ekologiczne i charakteryzowało się jak najmniejszym śladem środowiskowym.

Proces przetworzenia kordierytu ukierunkowany był na aktywację powierzchniową i modyfikację fizykochemicznej charakterystyki kordierytu w celu nadania mu właściwości i cech użytkowych typowych dla materiału sorpcyjnego. Referencje literaturowe potwierdzają, że młyn elektromagnetyczny stanowi unikalne rozwiązanie na potrzeby intensyfikacji przemian fizykochemicznych, które w zwykłych warunkach są trudne lub niemożliwe do realizacji. W pracy oparto się na założeniu, że młyn elektromagnetyczny może stanowić skuteczne narzędzie na potrzeby aktywacji powierzchniowej kordierytu. Przyjęto tezę, że przetwarzanie w młynie elektromagnetycznym przy odpowiednim doborze warunków

realizacji procesu i parametrów pracy młyna umożliwi przekształcenie kordierytu do postaci aktywnego sorpcyjnie złoża.

Rozwijana w pracy koncepcja użycia wysokoenergetycznego mielenia za pomocą młyna elektromagnetycznego na potrzeby aktywacji powierzchniowej kordierytu stanowi ekonomiczną i przyjazną dla środowiska alternatywę dla klasycznych metod z ostrym reżimem chemicznym. Indukcja i intensyfikacja fizykochemicznych przemian za pomocą młyna elektromagnetycznego stanowi przykład rozwiązania realizującego koncepcję zielonej chemii, umożliwiającego oszczędną gospodarkę zasobami. Wysokoenergetyczne mielenie zapewniające efektywny transporty masy i energii umożliwia fizykochemiczne przemiany w ciele stałym w warunkach redukcji lub całkowitej eliminacji odczynników chemicznych i tym samym skutecznie rozwiązuje problem stosowania toksycznych i niebezpiecznych reagentów, w oparciu o które bazują tradycyjne metody. Z kolei wykorzystanie energii cieplnej uwalnianej podczas mechanicznych zderzeń i tarcia w procesie mielenia eliminuje potrzebę użycia konwencjonalnych metod ogrzewania układu. W rezultacie użycie młyna elektromagnetycznego pozwala znacząco zmniejszyć ilość zużytej energii i odczynników chemicznych, minimalizuje ilość ciekłych odpadów, skraca czas syntezy oraz umożliwia łatwe skalowanie procesu.

Modelowy układ badawczy na potrzeby realizacji niniejszej pracy obejmował następujące moduły eksperymentalne i aparaturowe komponenty badawczo-rozwojowe:

- stanowisko laboratoryjno-procesowe na potrzeby wstępnego przetworzenia odpadowego materiału katalitycznego i otrzymania docelowej próbki materiału kordierytowego do badań właściwych,
- młyn elektromagnetyczny na potrzeby przeprowadzenia testów aktywacji powierzchniowej odpadowego kordierytu,
- układ do testów zdolności sorpcyjnych otrzymanych w pracy próbek złoża kordierytowego,
- zaplecze analityczne na potrzeby oznaczeń wybranych parametrów fizykochemicznych charakteryzujących właściwości otrzymanych złóż kordierytowych i próbek regenerowanego oleju transformatorowego w celu oceny jego parametrów użytkowych.

Poszczególne etapy zrealizowanych prac badawczych zestawiono w formie Rys. 56.



Rys. 56. Etapy prac badawczych zrealizowanych w niniejszej pracy

Podsumowanie głównych rezultatów z najważniejszymi wnioskami z poszczególnych etapów prac badawczych zawarto poniżej.

Etap I Wstępna obróbka odpadowego katalizatora, czyli przygotowanie materiału katalitycznego do badań właściwych w młynie elektromagnetycznym

Materiałem wyjściowym użytym w etapie I badań był odpadowy katalizator samochodowy w postaci monolitu ceramicznego zawierający pierwotne pozostałości warstwy washcoatu z fazą aktywną katalitycznie. Głównym celem tego etapu było pozyskanie materiału ceramicznego z odpadowego katalizatora samochodowego na potrzeby dalszych badań w zakresie prób aktywacji powierzchniowej z użyciem młyna elektromagnetycznego. W ramach tego etapu opracowano w oparciu o dane literaturowe sekwencję procedur laboratoryjnych w zakresie postępowania z odpadowym monolitem w celu przekształcenia go do proszkowej formy i otrzymania próbki o możliwie jednorodnym składzie i monitorowanej charakterystyce ziarnowej. Otrzymaną próbkę poddano następnie chemicznej obróbce w celu separacji najcenniejszego składnika – frakcji PGM i wydzielenia fazy ceramicznej stanowiącej pierwotne podłoże dla washcoatu z frakcją PGM. W ramach pracy przeprowadzono szczegółowy przegląd literaturowych metod kwasowej destrukcji washcoatu i wypłukiwania frakcji PGM z pierwotnego podłoża ceramicznego katalizatora. Przy doborze i ustalaniu warunków eksperymentalnych kwasowej ekstrakcji PGM kierowano się nie tylko wydajnością metody, ale również uwzględniono aspekt ekologiczny i potrzebę poszukiwania rozwiązań przyjaznych środowisku. Klasyczne metody realizacji ekstrakcji PGM zgodnie z literaturą przedmiotu opierają się na zastosowaniu stężonych roztworów HCl (preferowany zakres stężeń 5 M do 12 M HCl) i mało bezpiecznych, toksycznych, wysoce korozyjnych utleniaczy, jak HNO_3 i Cl_2 . Jako referencyjną metodę wybrano innowacyjne rozwiązanie, które w odróżnieniu od klasycznych metod umożliwia wysoki poziom ekstrakcji frakcji PGM (około 95%), przy jednoczesnym zastosowaniu warunków reakcyjnych, a ściślej doborze odczynników chemicznych, które w mniejszym stopniu stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego. W ten sposób przeprowadzono efektywną ekstrakcję frakcji PGM w warunkach znacznie obniżonego stężenia kwasu (2 M HCl) i przy zastosowaniu mniej toksycznego utleniacza (1,5 M NaClO_3). Chemiczna obróbka odpadowego katalizatora umożliwiła osiągnięcie docelowego rezultatu w postaci wydzielenia fazy ceramicznej z odpadowego katalizatora. Wyniki analizy dyfraktometrycznej potwierdziły, że głównym składnikiem próbki z wyizolowanym materiałem ceramicznym był krystaliczny kordieryt $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$.

Etap II Aktywacja materiału kordierytowego w młynie elektromagnetycznym

W ramach etapu II badań przeprowadzono testy w zakresie aktywacji materiału kordierytowego przy użyciu młyna elektromagnetycznego AVS-150 firmy GlobeCore. Badania wymagały określenia warunków realizacji procesu i parametrów pojedynczego cyklu pracy

młyna elektromagnetycznego stanowiącego oddzielny test aktywacyjny. Przy precyzowaniu warunków testów aktywacyjnych kierowano się opublikowanymi wynikami badań z zakresu optymalizacji parametrów pracy młyna elektromagnetycznego. W zakresie określania warunków prowadzenia aktywacji wzięto pod uwagę, że młyn elektromagnetyczny jest złożonym układem reakcyjnym i stopień intensyfikacji procesu oraz końcowe rezultaty są funkcją wielu zmiennych, które dodatkowo są współzależne. Na potrzeby realizacji wszystkich testów aktywacyjnych z użyciem młyna elektromagnetycznego wprowadzono stałe wartości lub zakresy dla następujących parametrów reakcyjnych: ilość, kształt i wymiary ferromagnetycznych mielników, masa przetwarzanego materiału kordierytowego; stosunek wagowy ferromagnetycznych mielników/przetwarzany kordieryt; stopień wypełnienia komory roboczej wsadem. W świetle literatury parametry te, razem z charakterystyką konstrukcyjną młyna elektromagnetycznego (kształt i wymiary komory roboczej), mają wpływ na transport masy i energii, w tym trajektorię ruchu przetwarzanych materiałów, ich energię kinetyczną i zakres prędkości obrotowej mielników. Parametry te mogą mieć wpływ na końcowy rezultat w zakresie aktywacji kordierytu, dlatego ustalenie ich wartości było konieczne dla kontroli przebiegu procesu. W zakresie przeprowadzonych testów aktywacyjnych parametrami zmiennymi były różne czasy pracy młyna elektromagnetycznego i tym samym różne czasy cyklu aktywacyjnego oraz różne warianty realizacji procesu w młynie elektromagnetycznym z zastosowaniem metody na sucho i mokro. Wzięto pod uwagę, że czas przetwarzania w młynie może wpływać na stopień rozdrobnienia i poziom rozwinięcia powierzchni właściwej materiału, co z kolei może mieć wpływ na charakterystykę sorpcyjną. Intensyfikacja procesów w młynie elektromagnetycznym jest tak duża, że założone w metodologii badawczej czasy aktywacji, nawet dla tak mało reaktywnej substancji jaką jest kordieryt, mieściły się w zakresie od kilkudziesięciu do kilkuset sekund, z najdłuższym czasem aktywacji wynoszącym zaledwie 120 sekund. Powodem, dla którego zastosowano różne warianty realizacji procesu – metoda na sucho i mokro, były wyniki z innych badań wskazujące, że oba warianty procesów prowadzą do otrzymania odmiennej charakterystyki powierzchniowej materiału, jak i składu granulometrycznego. W metodzie na mokro zastosowano układ M/I z czystą wodą jako fazą płynną oraz układ M/II z 10% kwasem szczawiowym, co było znacznie łagodniejszą metodą aktywacji powierzchniowej kordierytu w porównaniu z literaturowymi metodami kwasowego trawienia wymagającymi ostrego reżimu chemicznego. Przeprowadzone w kolejnych etapach badania z użyciem próbek aktywowanego kordierytu różniących się warunkami aktywacji i próbki kordierytu nieaktywowanego umożliwiły pozyskanie spektrum informacji w zakresie wpływu metody i czasu aktywacji na charakterystykę powierzchniową i kształtowanie właściwości sorpcyjnych kordierytu. Przykładowo, aktywacja kordierytu metodą na mokro w układzie z 10% kwasem szczawiowym

i w układzie z czystą wodą umożliwiła na etapie dalszych badań poznanie jak trawienie kwasowe kordierytu w warunkach zredukowanego stężenia i mocy kwasu sprzężone z wysokoenergetycznym mieszaniem i kontaktowaniem faz wpływa na docelowe właściwości kordierytu.

Etap III Testy zdolności sorpcyjnych próbek materiału kordierytowego aktywowanych w młynie elektromagnetycznym

Etap III dotyczył testów sorpcyjnych w zakresie zastosowania otrzymanych w pracy próbek kordierytu jako złoża sorpcyjnego na potrzeby oczyszczania/regeneracji zużytych olejów transformatorowych. Głównym celem badań była weryfikacja, czy opracowywana metoda przetwarzania odpadowego katalizatora samochodowego umożliwi osiągnięcie zakładanego w pracy celu, jakim było otrzymanie materiału kordierytowego o właściwościach sorpcyjnych. Badania w ramach etapu III wymagały opracowania modelowego układu do testów zdolności sorpcyjnej wraz z ustaleniem warunków fizykochemicznych prowadzenia testów. Metodologię badań ustalono w oparciu o referencje literaturowe w zakresie praktykowanych metod badawczych w temacie oczyszczania i regeneracji olejów transformatorowych w warunkach procesu adsorpcji. Przeprowadzono testy skuteczności sorpcyjnej 18 próbek materiału kordierytowego otrzymanych dla odmiennych warunków aktywacji w młynie elektromagnetycznym i stanowiących tym samym odrębne złoża sorpcyjne wymagające oddzielnej charakterystyki badawczej. Charakterystykę układów sorpcyjnych opartych na próbkach aktywowanego kordierytu jako złoża sorpcyjnego zestawiono z wynikami dla układów sorpcyjnych z adsorbentami komercyjnymi i próbką kordierytu nieaktywowanego. Analiza skuteczności sorpcyjnej badanych próbek złożyła się z precyzowania wskaźników aktywności sorpcyjnej testowanych układów. Jako wskaźniki skuteczności sorpcyjnej przyjęto kryteria, które są powszechnie stosowane w praktyce badawczej i przemysłowej w zakresie regeneracji olejów transformatorowych. Ocenę skuteczności sorpcyjnej złożyła się z przeprowadzenia na podstawie analizy zmian wybranych parametrów użytkowych oleju transformatorowego w testowanych układach sorpcyjnych. Skuteczna sorpcja zanieczyszczeń i produktów zesterzenia obecnych w oleju przekłada się na poprawę parametrów użytkowych oleju transformatorowego i jest miarodajnym wskaźnikiem aktywności sorpcyjnej złożyła się. Monitorowanymi parametrami użytkowymi oleju były: barwa; wskaźniki chemiczne - liczba kwasowa i zawartość wody; parametry elektroizolacyjne - napięcie przebicia, rezystywność, współczynnik strat dielektrycznych; a także inne parametry fizyczne kształtujące jakość użytkową oleju - napięcie powierzchniowe oraz temperatura zapłonu. Podstawę referencyjną w zakresie oznaczeń tych parametrów użytkowych stanowiły wytyczne z norm IEC (z ang.

International Electrotechnical Commission), ASTM (z ang. American Society for Testing Materials) oraz ISO (z ang. International Organization for Standardization) precyzujące sposób wykonania tych analiz. Przyjęta w metodologii badań ocena stopnia regeneracji oleju w badanych układach sorpcyjnych oparta była na wskaźnikach arbitralnych powszechnie stosowanych w praktyce badawczej i technicznej.

Efektom przeprowadzonych testów sorpcyjnych była baza eksperymentalnych wyników dostarczająca wiedzy na temat aktywności sorpcyjnej poszczególnych układów. Otrzymane wyniki umożliwiły również obserwacje jak kształtują się ogólne trendy i jaki wpływ na skuteczność sorpcyjną ma technika otrzymania próbek kordierytu oraz warunki fizykochemicznej aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym. Poniżej zestawiono ogólne spostrzeżenia i wnioski z analiz badanych układów sorpcyjnych:

- dla układu sorpcyjnego z materiałem kordierytowym pozbawionym aktywacji w młynie elektromagnetycznym nie odnotowano wyraźnej poprawy parametrów użytkowych oleju. Prowadzi to do konkluzji, że kordieryt nieaktywowany ze względu na niską skuteczność sorpcyjną nie nadaje się do bezpośredniego użycia jako złożo sorpcyjne.
- dla układów sorpcyjnych z próbkami kordierytu aktywowanego w młynie elektromagnetycznym zaobserwowano poprawę parametrów użytkowych oleju transformatorowego. Stopień tej poprawy był zależny od użytej próbki złoża kordierytowego z jakim kontaktowano olej. Wyniki potwierdziły, że warunki fizykochemiczne w jakich otrzymano próbki kordierytu, a ściślej metoda aktywacji i czas aktywacji, są ważnymi parametrami wpływającymi na skuteczność sorpcyjną badanych złożów.
- dla wszystkich metod przetwarzania kordierytu w młynie elektromagnetycznym (metoda na mokro i sucho) zastosowanie dłuższego czasu aktywacji (100 i 120 sekund) miało korzystny wpływ na skuteczność sorpcyjną.
- próbki oleju kontaktowane ze złożami kordierytu aktywowanego metodą na mokro z użyciem 10% kwasu szczawowego charakteryzowały się największą dynamiką odbarwienia, osiągały największy stopień odbarwienia i wyróżniały się najwyższą aktywnością sorpcyjną spośród porównywanych złożów kordierytowych.
- złożo kordierytu otrzymane metodą na mokro z użyciem 10% kwasu szczawowego i 100-sekundowego czasu aktywacji charakteryzowało się skutecznością sorpcyjną porównywalną ze złożami komercyjnymi – ziemią Fullera i tlenkiem glinu aktywowanym. W układzie z tym złożem kordierytu aktywowanego osiągnięto znaczącą poprawę parametrów użytkowych oleju, porównywalną z wynikami odniesionymi do układów ze złożami komercyjnymi.

- skuteczność sorpcyjną kordierytu aktywowanego potwierdzono dla próbek oleju transformatorowego o celowo zróżnicowanym poziomie zanieczyszczeń i różnym stopniu zesterzenia.
- kontrolne testy sorpcyjne z użyciem próbek złoża kordierytowego pochodzących z 6 powtórzeń tego samego cyklu aktywacyjnego w młynie elektromagnetycznym wskazywały na odtwarzalność wyników testów sorpcyjnych. Uzyskano niski rozrzut między wynikami oznaczeń kolorymetrycznych oleju w poszczególnych próbach. Młyn elektromagnetyczny w kolejnych seriach powtórzeniowych generował próbki złoża o powtarzalnej jakości pod względem właściwości sorpcyjnych. Wynik ten stanowi dowód na użyteczność młyna elektromagnetycznego na potrzeby przetwórstwa surowca kordierytowego w celu produkcji cyklicznej ziół sorpcyjnych o powtarzalnej jakości.

Wyniki testów sorpcyjnych można podsumować kluczową konkluzją, że zaproponowana metoda przetwarzania odpadowego katalizatora samochodowego umożliwiła osiągnięcie przewodniego celu pracy. Jak wskazywały wyniki testów sorpcyjnych materiał kordierytowy nieaktywowany w młynie elektromagnetycznym był pozbawiony skuteczności sorpcyjnej, natomiast kordieryt aktywowany w młynie charakteryzował się aktywnością sorpcyjną usuwając zanieczyszczenia i produkty starzenia z przepracowanych olejów transformatorowych. Testy sorpcyjne potwierdziły, które z zastosowanych alternatywnych warunków aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym umożliwiły osiągnięcie najlepszych wyników pod względem rozwinięcia właściwości sorpcyjnych kordierytu. Odpowiedni dobór warunków aktywacji w młynie, tj. zastosowanie metody na mokro w wariancie z 10% kwasem szczawiovym przy 100-sekundowym czasie aktywacji, prowadziło do otrzymania złoża kordierytu o skuteczności sorpcyjnej porównywalnej ze skutecznością klasycznych komercyjnych adsorbentów, takich jak ziemia Fullera czy tlenek glinu aktywowany. Wysoka skuteczność sorpcyjna kordierytu aktywowanego w testach sorpcyjnych z próbkami oleju o zróżnicowanym stopniu zanieczyszczenia i zesterzenia, jak i udokumentowana odtwarzalność wyników testów sorpcyjnych oraz powtarzalna jakość próbek kordierytu z kolejnych powtórzeń cykli aktywacyjnych w młynie elektromagnetycznym, wskazuje na wysoki potencjał aplikacyjny zaproponowanej metody przetwarzania odpadowego kordierytu. **Jednocześnie, wyniki testów sorpcyjnych stanowiły potwierdzenie przyjętej w pracy hipotezy na temat użyteczności młyna elektromagnetycznego w zakresie kształtowania właściwości sorpcyjnych, tj. aktywacji sorpcyjnej kordierytu. Użycie młyna elektromagnetycznego okazało się być kluczowe dla osiągnięcia docelowego rezultatu w zakresie rozwinięcia właściwości sorpcyjnych**

kordierytu i przesądziło o wynikach testów sorpcyjnych i skuteczności materiału kordierytowego jako złoża w regeneracji oleju transformatorowego.

Etap IV Fizykochemiczna analiza złóż kordierytu aktywowanego

Etap IV badań ukierunkowany był na analizę wybranych parametrów fizykochemicznych, które kształtują właściwości sorpcyjne i są powszechnie oznaczane w badaniach materiałów sorpcyjnych. W etapie IV otrzymano charakterystykę ziarnową i powierzchniową próbki kordierytu aktywowanego o potwierdzonej w etapie III największej skuteczności sorpcyjnej. Wyniki dla tej próbki złoża kordierytowego (otrzymanej metodą na mokro z użyciem 10% kwasu szczawiowego i 100-sekundowego czasu aktywacji) zestawiono z analizami fizykochemicznymi innych próbek złoża kordierytowego różniących się warunkami otrzymania. Zestawienie i porównanie tych analiz umożliwiło pozyskanie wiedzy i rozpoznanie trendów jak warunki aktywacji kordierytu wpływają na jego charakterystykę fizykochemiczną i właściwości sorpcyjne. Analiza porównawcza wyników z etapu IV umożliwiła również obserwację związków przyczynowo-skutkowych pomiędzy charakterystyką fizykochemiczną porównywanych próbek kordierytu, a wynikami testów sorpcyjnych i skutecznością sorpcyjną.

W ramach etapu IV badań przeprowadzono charakterystykę ziarnową próbek. W ramach analiz charakterystyki ziarnowej oszacowano przeciętne wielkości ziaren oraz rozrzut wielkości ziaren w poszczególnych próbkach porównywanych złóż kordierytowych. Charakterystyka ziarnowa decyduje bowiem o parametrach jakościowych adsorbentu wpływając na efektywność procesu adsorpcji. Częstki o mniejszym rozmiarze mogą charakteryzować się większą powierzchnią adsorpcyjną, co prowadzi do większej zdolności adsorpcyjnej. W przypadku adsorbentów odpowiedni rozmiar cząstek może być istotny w celu uzyskania pożądanej powierzchni adsorpcyjnej. Zbyt małe cząstki mogą tworzyć gęste aglomeraty, co ogranicza powierzchnię kontaktu i prowadzi do niższej pojemności adsorpcyjnej, a także prowadzi do zwiększonych oporów przepływu. Z kolei zbyt duże cząstki mogą mieć mniejszą powierzchnię właściwą i mniejszą zdolność adsorpcyjną. W kwestii rozrzutu wielkości ziaren, metody zapewniające węższy rozrzut ziaren są preferowane w zakresie projektowania adsorbentów, bowiem przyczyniają się do większej powtarzalności właściwości otrzymanego złoża. Im węższy jest rozrzut ziaren, tym bardziej jednorodne są cząstki pod względem rozmiaru. Węższy rozrzut ziaren może przyczynić się do bardziej jednorodnej charakterystyki powierzchniowej adsorbentu. To z kolei może prowadzić do lepszej zdolności adsorpcyjnej, bardziej jednorodnego procesu adsorpcji i większej powtarzalności wyników.

Poniżej przedstawiono podsumowanie ogólnych wyników i konkluzji w zakresie charakterystyki ziarnowej dla analizowanych próbek kordierytu:

- materiał kordierytowy przed aktywacją w młynie elektromagnetycznym charakteryzował się szerokim rozrzutem wielkości ziaren z przewagą klas ziarnowych o większych rozmiarach ziaren.
- zastosowanie młyna elektromagnetycznego oraz wybór metody aktywacji (metoda na sucho, metoda na mokro wariant M/I z wodą i wariant M/II z 10% kwasem szczawiowym) miało istotny wpływ na charakterystykę ziarnową otrzymanego złoża.
- optymalizacja charakterystyki ziarnowej złoża była możliwa poprzez zastosowanie młyna elektromagnetycznego i odpowiedni wybór metody aktywacji.
- metoda mielenia na mokro umożliwiła uzyskanie niższego rozrzutu wielkości ziaren w porównaniu z metodą na sucho. Realizacja procesu metodą na mokro w obecności fazy płynnej może powodować intensywniejsze rozbitcie większych aglomeratów i większe rozproszenie ziaren materiału przetwarzanego w medium płynnym. To z kolei może przyczynić się do efektywniejszego kontaktu poszczególnych ziaren z mielnikami i powodować stabilniejszy przebieg procesu mielenia.
- próbka kordierytu o najwyższej skuteczności sorpcyjnej otrzymana metodą na mokro z użyciem 10% kwasu szczawiowego i 100-sekundowego czasu aktywacji charakteryzowała się najniższym stopniem rozrzutu wielkości ziaren oraz najmniejszą średnią w zakresie wielkości ziaren wynoszącą zgodnie z estymacją 0,062 mm.
- pozostałe próbki kordierytu o 100-sekundowym czasie aktywacji otrzymane innymi metodami aktywacji w młynie elektromagnetycznym charakteryzowały się niższą skutecznością sorpcyjną, większymi rozrzutami wielkości ziaren i średnią wielkości ziaren powyżej 0,100 mm.
- wyniki potwierdziły, że węższy stopień rozrzutu wielkości ziaren oraz średnia wielkość ziaren na poziomie 0,060 mm miały korzystny wpływ na właściwości sorpcyjne kordierytu.
- rezultaty potwierdziły, że wybór metody aktywacji na mokro z użyciem 10% kwasu szczawiowego przy 100-sekundowym cyklu aktywacyjnym w młynie elektromagnetycznym wywiera korzystny wpływ na charakterystykę ziarnową kordierytu jako adsorbentu.

W ramach etapu IV badań przeprowadzono oznaczenia powierzchni właściwej i porowatości oraz składu chemicznego warstwy powierzchniowej aktywowanych w młynie elektromagnetycznym próbek kordierytu. Parametry takie jak: powierzchnia właściwa, porowatość, skład powierzchniowy są podstawowymi wielkościami wpływającymi na

zdolności sorpcyjne materiału. Poniżej zestawiono najważniejsze wyniki i wnioski w zakresie tych oznaczeń:

- aktywacja kordierytu w młynie elektromagnetycznym skutkowałą znaczącym wzrostem powierzchni właściwej i porowatości.
- stopień zmian w charakterystyce powierzchni właściwej i porowatości zależał od zastosowanej metody aktywacji próbek kordierytu w młynie elektromagnetycznym.
- optymalizacja charakterystyki teksturalnej złoża ze względu na właściwości sorpcyjne była możliwa poprzez odpowiedni wybór metody aktywacji.
- metoda aktywacji w młynie elektromagnetycznym techniką na mokro przy użyciu 10% roztworu kwasu szczawowego i 100-sekundowego czasu aktywacji skutkowałą najwyższym stopniem rozwinięcia powierzchni właściwej i porowatości kordierytu. Stopień poprawy określono ilościowo: ponad 245-krotny wzrost powierzchni właściwej i ponad 110-krotny wzrost objętości porów w stosunku do pierwotnej próbki kordierytu przed aktywacją w młynie elektromagnetycznym.
- analogiczna aktywacja powierzchniowa kordierytu za pomocą 10% kwasu szczawowego przeprowadzona w zwykłych warunkach laboratoryjnych w temperaturze 100°C przez 15 godzin bez użycia młyna elektromagnetycznego była nieskuteczna pod względem stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej i porowatości kordierytu.
- zgodnie z publikacjami rozwinięcie powierzchni właściwej kordierytu do poziomu powyżej 200 m²/g jest możliwe w zwykłych warunkach laboratoryjnych przy zastosowaniu ostrego reżimu chemicznego – użycie wrzącego stężonego 37% HCl i 4-godzinnego czasu aktywacji lub wrzącego stężonego 50% kwasu szczawowego i 7-godzinnego czasu aktywacji.
- użycie młyna elektromagnetycznego umożliwiło osiągnięcia porównywalnych wyników (rozwinięcie powierzchni właściwej kordierytu do poziomu powyżej 200 m²/g) w znacznie łagodniejszych warunkach: rozcieńczona forma kwasu szczawowego (10% roztwór), bez dodatkowego podgrzewania kwasu i przy bardzo krótkim czasie aktywacji – zaledwie 100 sekund.
- zaproponowana w pracy metoda aktywacji powierzchniowej kordierytu była korzystniejsza od metod literaturowych pod względem bezpieczeństwa, ekologii oraz oszczędności zasobów, co stanowi istotny walor z punktu widzenia potencjału aplikacyjnego.
- aktywacja powierzchniowa kordierytu w młynie elektromagnetycznym w warunkach zastosowania 10% kwasu szczawowego prowadziła do zmian w charakterystyce chemicznej struktury powierzchni kordierytu.

- wyniki SEM-EDS próbki kordierytu aktywowanego wykazały większą zawartość krzemu, a mniejsze ilości glinu i magnezu w porównaniu z oznaczeniami dla próbki pierwotnej kordierytu przed aktywacją w młynie elektromagnetycznym.
- ubytki w zawartości glinu i magnezu można wyjaśnić efektem selektywnego wmywania jonów magnezu i glinu z warstwy powierzchniowej kordierytu w czasie aktywacji powierzchniowej kordierytu w młynie elektromagnetycznym z użyciem 10% kwasu szczawowego.
- jak wskazuje literatura, selektywna utrata magnezu i glinu może powodować destrukcję krzemianowej struktury kordierytu sprzężoną z defektami w sieci krystalicznej i przegrupowaniami atomów krzemu, co w efekcie może prowadzić do utworzenia nowej fazy amorficznej krzemionki. Z kolei amorficzna krzemionka, charakteryzująca się brakiem regularnej struktury krystalicznej z większymi defektami powierzchniowymi (nieregularnościami i nierównościami na powierzchni), może przyczyniać się do zwiększenia powierzchni BET i porowatości.

Etap V Analiza zmian powierzchni właściwej w czasie dla próbek kordierytu przetwarzanych w młynie elektromagnetycznym

W etapie V badań analizowano zmianę powierzchni właściwej kordierytu w czasie w oparciu o wyniki oznaczeń powierzchni właściwej (metoda BET) i ziarnistości (metoda IPS-U) przy różnych czasach aktywacji powierzchniowej kordierytu w młynie elektromagnetycznym. Rezultatem tej części badań była:

- estymacja zmian powierzchni właściwej kordierytu w czasie na podstawie danych pomiarowych BET dla różnych czasów aktywacji. Estymacja ta uwzględniała wszystkie czynniki wpływające na zmianę powierzchni właściwej kordierytu.
- estymacja zmian powierzchni właściwej kordierytu wynikająca wyłącznie ze zmiany wybranych parametrów w charakterystyce ziarnowej kordierytu, tj. zmiany rozmiaru ziaren i kształtu ziaren.
- analiza danych pomiarowych z oznaczeń ziarnistości metodą IPS-U wraz z opracowaniem modeli matematycznych obrazujących:
 - jak zmiana rozmiaru ziaren (tj. zmiana rozkładu wielkości ziaren) w czasie przekłada się na zmianę powierzchni właściwej kordierytu,
 - jak zmiany jednocześnie i rozmiaru i kształtu ziaren w czasie wpływają na zmianę powierzchni właściwej kordierytu.
- analiza porównawcza całościowych i częściowych zmian powierzchni właściwej kordierytu w czasie.

Przy wyznaczaniu wielkości ziarna posłużono się trzema wymiarami ziarna wzajemnie prostopadłymi i uzyskanymi z analizatora IPS-U. Wartości te zestawiono ze średnicą ekwiwalentną definiowaną jako średnica kuli o objętości równej objętości ziarna wynikającej z powyższych wymiarów. Tak wyznaczona średnica definiuje przynależność ziarna do odpowiedniej frakcji. Wprowadzono również normalizację liczby ziaren w czasie poprzez ustalenie stałej objętości (i tym samym stałej masy) próbki oznaczanej metodą IPS-U. Wprowadzono współczynnik zmiany kształtu ziarna $y(t)$ definiujący wzrost powierzchni ziarna względem kuli o średnicy ekwiwalentnej. W definicji współczynnika zmiany kształtu ziaren wykorzystano klasyfikację Zingga. Przy opracowaniu modelu wykorzystano dwie podstawowe prawidłowości:

- pojedyncza cząstka po podziale na większą liczbę mniejszych cząstek o takim samym kształcie i łącznie takiej samej objętości jak cząstka podstawowa, ma powierzchnię mniejszą od sumy powierzchni cząstek po podziale,
- spośród dwóch cząstek o takiej samej objętości, mniejszą powierzchnię ma cząstka bardziej kulista.

Poniżej przedstawiono podsumowanie najważniejszych wniosków i wyników z badań w ramach etapu V:

- zmiana rozmiaru ziaren po 100 sekundach aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym metodą na mokro z 10% kwasem szczawiovym spowodowała wzrost powierzchni właściwej kordierytu aż o 18,145 razy,
- wydłużenie czasu aktywacji kordierytu w młynie elektromagnetycznym spowodowało wzrost objętościowy ziaren o kształcie innym niż kulisty według klasyfikacji Zingga,
- wartość współczynnika zmiany kształtu wykazywała tendencję wzrostową w miarę wzrostu czasu aktywacji osiągając po 100 sekundach wartość $y(100) = 1,439$,
- analiza porównawcza całościowych i częściowych zmian powierzchni właściwej kordierytu w czasie potwierdziła, że aktywacja powierzchniowa kordierytu jest złożonym procesem, a zmiana rozmiaru i kształtu ziaren kordierytu to nie jedyne czynniki mające wpływ na przyrost powierzchni właściwej kordierytu,
- badania wykazały, że wpływ zmiany kształtu ziaren był znacząco mniejszy na zmianę powierzchni właściwej od zmiany rozmiaru ziaren (po 100 sekundach aktywacji powierzchniowej zmiana kształtu odpowiadała za 1,439-krotny wzrost powierzchni właściwej kordierytu, podczas gdy zmiana rozmiaru spowodowała aż 18,145-krotny wzrost),
- wpływ zmiany rozmiaru ziaren na zmianę powierzchni właściwej był większy niż wpływ innych czynników nieanalizowanych w pracy (np. porowatości),

- oszacowano, że po 100 sekundach aktywacji powierzchniowej pozostałe czynniki (w tym porowatość) odpowiadały co najwyżej za 9,4-krotny wzrost powierzchni właściwej.

Przedstawione w pracy wyniki badań stanowią potwierdzenie eksperymentalne zaproponowanej koncepcji przetwarzania i zagospodarowania kordierytu z odpadowego katalizatora samochodowego. Użycie młyna elektromagnetycznego wraz z dobozem odpowiednich warunków fizykochemicznych realizacji procesu umożliwiło przekształcenie nieaktywnego sorpcyjnie kordierytu do formy o rozwiniętych właściwościach sorpcyjnych z potwierdzoną eksperymentalnie skutecznością sorpcyjną. Uwieńczeniem podjętych prac było otrzymanie złoża kordierytowego o skuteczności sorpcyjnej porównywalnej z komercyjnymi materiałami sorpcyjnymi, co umożliwiło znaczną poprawę jakości oleju w testach sorpcyjnych i przywrócenie parametrów użytkowych oleju do standardów określonych w normach technicznych. Skuteczność sorpcyjna otrzymanego złoża została pomyślnie zweryfikowana dla różnych próbek oleju transformatorowego o zróżnicowanym stopniu zanieczyszczenia i zesterzenia. Zaproponowana metoda aktywacji kordierytu charakteryzowała się powtarzalnością wyników. Młyn elektromagnetyczny w kolejnych seriach powtórzeniowych generował próbki złoża o powtarzalnej jakości potwierdzonej zgodnością (odtwarzalnością) wyników testów sorpcyjnych. Opracowana metoda aktywacji kordierytu z zastosowaniem młyna elektromagnetycznego stanowi atrakcyjną alternatywę w stosunku do literaturowych metod, gdzie stosuje się kilkugodzinne trawienie z użyciem gorących, stężonych roztworów mocnych kwasów nieorganicznych lub organicznych. Aktywacja kordierytu w młynie elektromagnetycznym w warunkach stosowania rozcieńczonej formy kwasu szczawiowego (10% roztwór), bez dodatkowego podgrzewania kwasu i przy bardzo krótkim 100-sekundowym czasie realizacji procesu, jest rozwiązaniem ekologicznym, uwzględniającym troskę o środowisko naturalne, bezpieczniejszym w realizacji, redukującym zużycie zasobów. Zaproponowana metoda przetwórstwa i zagospodarowania odpadowego kordierytu jest przykładem rozwiązania maksymalizującego potencjalne korzyści z recyklingu. Umożliwia efektywne i przyjazne dla środowiska zagospodarowanie odpadowego kordierytu, który staje się użytecznym materiałem adsorpcyjnym na potrzeby realizacji jeszcze innego procesu wtórnego odzysku, jakim jest regeneracja przepracowanych olejów transformatorowych. W tym przypadku można mówić o efekcie synergii. Zaproponowane rozwiązanie jest przykładem modelu, gdzie pozyskany wtórnie surowiec w ramach jednego procesu recyklingu zostaje włączony w obieg procesowy na potrzeby odzysku wartości użytkowej innego surowca. Zaproponowana metoda stanowi przykład efektywnego rozwiązania w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Atkins and J. De Paula, *Physical Chemistry*, Eighth Edi. W.H. Freeman and Company, New York, 2006. doi: 10.1016/0016-0032(61)90576-2.
- [2] J. R. H. Ross, "How Does a Catalyst Work?," *Heterog. Catal.*, pp. 47–64, 2012, doi: 10.1016/b978-0-444-53363-0.10003-9.
- [3] J. R. H. Ross, "The Kinetics and Mechanisms of Catalytic Reactions," *Heterog. Catal.*, pp. 123–142, 2012, doi: 10.1016/b978-0-444-53363-0.10006-4.
- [4] G. Rothenberg, *The Basics of Catalysis*. 2008. doi: 10.1002/9783527621866.ch2.
- [5] L. Lloyd, *Handbook of Industrial Catalysts, Fundamental and Applied Catalysis*, vol. 2008, no. 5. Springer, 2008. doi: 10.1016/s1351-4180(08)70251-4.
- [6] Z. Sarbak, *Kataliza w Ochronie Środowiska*, Wydanie I. Wydawnictwo Naukowe UAM, 2004.
- [7] E. Kritsanaviparkporn, F. M. Baena-Moreno, and T. R. Reina, "Catalytic Converters for Vehicle Exhaust: Fundamental Aspects and Technology Overview for Newcomers to the Field," *Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 630–646, 2021, doi: 10.3390/chemistry3020044.
- [8] S. Myszkowski, "Trójfunkcyjne konwertery katalityczne," 2012.
- [9] P. Katara, "Review Paper on Catalytic Converter for Automobile Exhaust Emission," *Int. J. Sci. Res.*, vol. 5, no. 9, pp. 30–33, 2016.
- [10] A. Wołowicz, "Zastosowanie palladu i jego związków ze szczególnym uwzględnieniem katalizy," *Przem. Chem.*, vol. 92, no. 7, pp. 1237–1245, 2013.
- [11] S. L. Winkler, J. E. Anderson, L. Garza, W. C. Ruona, R. Vogt, and T. J. Wallington, "Vehicle criteria pollutant (PM, NO_x, CO, HCs) emissions: how low should we go?," *npj Clim. Atmos. Sci.*, vol. 1, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41612-018-0037-5.
- [12] A. K. Datye and M. Votsmeier, "Opportunities and challenges in the development of advanced materials for emission control catalysts," *Nat. Mater.*, vol. 20, no. 8, pp. 1049–1059, 2021, doi: 10.1038/s41563-020-00805-3.
- [13] C. K. Lambert, "Current state of the art and future needs for automotive exhaust catalysis," *Nat. Catal.*, vol. 2, no. 7, pp. 554–557, 2019, doi: 10.1038/s41929-019-0303-x.
- [14] A. Fornalczyk, *Analiza możliwości wykorzystania magnetohydrodynamiki do intensyfikacji odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2016.
- [15] G. Ramakrishnan and K. Naveen, "Emission and Dynamic Characteristics of Three Way Catalytic Converter by Computational Fluid Dynamics," *Int. J. Eng. Sci. Comput.*, vol. 6, no. 11, pp. 3503–3510, 2016, [Online]. Available: <http://ijesc.org/>
- [16] M. Andrych-Zalewska, Z. Chlopek, J. Merkisz, and J. Pielecha, "Comparison of Gasoline Engine Exhaust Emissions of a Passenger Car through the WLTC and RDE Type Approval Tests," *Energies*, vol. 15, no. 21, 2022, doi: 10.3390/en15218157.
- [17] A. Joshi, "Progress and outlook on gasoline vehicle after treatment systems," *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 61, no. 4, pp. 311–325, 2017, doi: 10.1595/205651317X696306.
- [18] P. Kiwitz, C. Onder, and L. Guzzella, "Control-oriented modeling of a three-way catalytic converter with observation of the relative oxygen level profile," *J. Process Control*, vol.

- 22, no. 6, pp. 984–994, 2012, doi: 10.1016/j.jprocont.2012.04.014.
- [19] Q. Xin, “Combustion, emissions, and calibration for diesel engine system design,” *Diesel Engine Syst. Des.*, pp. 462–502, 2013, doi: 10.1533/9780857090836.2.462.
- [20] F. Martinovic, L. Castoldi, and F. A. Deorsola, “Aftertreatment technologies for diesel engines: An overview of the combined systems,” *Catalysts*, vol. 11, no. 6, pp. 1–30, 2021, doi: 10.3390/catal11060653.
- [21] M. Siedlecki, “Emisja cząstek stałych z silników pojazdów pozadrogowych z użyciem retrofitingu w rzeczywistych warunkach eksploatacji,” 2020.
- [22] Z. Stępień, “Systemy filtracji spalin do samochodowych silników z zapłonem samoczynnym – problemy regeneracji filtrów DPF,” 2016.
- [23] Grace Environmental Technology, “Katalizator ceramiczny DOC,” 2022.
- [24] M. J. Hazlett and W. S. Epling, “Heterogeneous catalyst design: Zoned and layered catalysts in diesel vehicle aftertreatment monolith reactors,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, no. 1, pp. 188–206, 2019, doi: 10.1002/cjce.23293.
- [25] M. Václavík *et al.*, “Structure characterisation of catalytic particulate filters for automotive exhaust gas aftertreatment,” *Mater. Charact.*, vol. 134, no. October, pp. 311–318, 2017, doi: 10.1016/j.matchar.2017.11.011.
- [26] Grace Environmental Technology, “Katalizator ceramiczny DPF,” 2022.
- [27] F. Martinovic *et al.*, “Simultaneous improvement of ammonia mediated NOx SCR and soot oxidation for enhanced SCR-on-Filter application,” *Appl. Catal. a Gen.*, vol. 596, no. x, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117538.
- [28] S. Witkowski, “Reaktor katalityczny - czyli nasz stary dobry ‘katalizator,’” 2023.
- [29] V. Tomašić and F. Jović, “State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors,” *Appl. Catal. a Gen.*, vol. 311, no. 1–2, pp. 112–121, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.06.013.
- [30] S. Govender and H. B. Friedrich, “Monoliths: a review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation,” *Catalysts*, vol. 7, no. 2, 2017, doi: 10.3390/catal7020062.
- [31] I. Cornejo, “Two Monoliths,” no. 1, pp. 1–13, 2021.
- [32] I. Cornejo, R. E. Hayes, and P. Nikrityuk, “A new approach for the modeling of turbulent flows in automotive catalytic converters,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 140, pp. 308–319, 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2018.10.028.
- [33] P. Avila, M. Montes, and E. E. Miró, “Monolithic reactors for environmental applications: a review on preparation technologies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 109, no. 1, pp. 11–36, 2005, doi: 10.1016/j.cej.2005.02.025.
- [34] I. Yakoumis, A. M. Moschovi, I. Giannopoulou, and D. Panias, “Real life experimental determination of platinum group metals content in automotive catalytic converters,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 329, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/329/1/012009.
- [35] Q. Liu, Z. Liu, Z. Zhu, G. Xie, and Y. Wang, “Al₂O₃-coated honeycomb cordierite-supported CuO for simultaneous SO₂ and NO removal from flue gas: Effect of Na₂O additive,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 15, pp. 4031–4037, 2004, doi: 10.1021/ie049942t.
- [36] H. B. Trinh, J. Chun Lee, Y. jae Suh, and J. Lee, “A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy,” *Waste Manag.*, vol. 114, pp. 148–165, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.06.030.
- [37] D. Jimenez De Aberasturi, R. Pinedo, I. Ruiz De Larramendi, J. I. Ruiz De Larramendi, and T. Rojo, “Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from

- car catalytic converters," *Miner. Eng.*, vol. 24, no. 6, pp. 505–513, 2011, doi: 10.1016/j.mineng.2010.12.009.
- [38] J. J. He, C. X. Wang, T. T. Zheng, and Y. K. Zhao, "Thermally induced deactivation and the corresponding strategies for improving durability in automotive three-way catalysts: a review of latest developments and fundamentals," *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 60, no. 3, pp. 196–203, 2016, doi: 10.1595/205651316X691960.
- [39] J. Kašpar, P. Fornasiero, and N. Hickey, "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives," *Catal. Today*, vol. 77, pp. 419–449, 2003, doi: 10.1177/00368504211025933.
- [40] M. Trueba and S. P. Trasatti, "γ-alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 17, pp. 3393–3403, 2005, doi: 10.1002/ejic.200500348.
- [41] G. Cao and R. Orrú, "Current environmental issues and challenges," *Curr. Environ. Issues Challenges*, pp. 1–278, 2014, doi: 10.1007/978-94-017-8777-2.
- [42] M. Omrani, M. Goriaux, Y. Liu, S. Martinet, L. Jean-Soro, and V. Ruban, "Platinum group elements study in automobile catalysts and exhaust gas samples," *Environ. Pollut.*, vol. 257, 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113477.
- [43] M. L. Grilli, A. E. Slobozeanu, C. Larosa, D. Paneva, I. Yakoumis, and Z. Cherkezova-zheleva, "Platinum Group Metals : Green Recovery from Spent Auto-Catalysts and Reuse in New Catalysts — a Review," pp. 1–30, 2023.
- [44] E. A. Alikin, S. P. Denisov, K. V. Bubnov, and A. A. Vedyagin, "Self-regeneration effect of three-way catalysts during thermal aging procedure," *Catalysts*, vol. 10, no. 11, pp. 1–11, 2020, doi: 10.3390/catal10111257.
- [45] J. A. Lupescu *et al.*, "Pd model catalysts: Effect of aging environment and lean redispersion," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 183, pp. 343–360, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.10.018.
- [46] S. B. Kang *et al.*, "Effect of aging atmosphere on thermal sintering of modern commercial TWCs," *Top. Catal.*, vol. 56, no. 1–8, pp. 298–305, 2013, doi: 10.1007/s11244-013-9970-z.
- [47] H. Birgersson, M. Boutonnet, S. Järås, and L. Eriksson, "Deactivation and regeneration of spent three-way automotive exhaust gas catalysts (TWC)," *Top. Catal.*, vol. 30–31, no. July, pp. 433–438, 2004, doi: 10.1023/b:toca.0000029786.49989.aa.
- [48] A. Fathali, L. Olsson, F. Ekström, M. Laurell, and B. Andersson, "Hydrothermal aging-induced changes in washcoats of commercial three-way catalysts," *Top. Catal.*, vol. 56, no. 1–8, pp. 323–328, 2013, doi: 10.1007/s11244-013-9974-8.
- [49] P. J. Millington and A. P. E. York, "Opportunities for platinum group metals in future emissions control technology," *Platin. Met. Rev.*, vol. 56, no. 1, pp. 58–60, 2012, doi: 10.1595/147106711X615244.
- [50] Y. Zhang, R. W. Cattrall, I. D. McKelvie, and S. D. Kolev, "Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters," *Gold Bull.*, vol. 44, no. 3, pp. 145–153, 2011, doi: 10.1007/s13404-011-0025-6.
- [51] I. Yakoumis, "Prometheus: a copper-based polymetallic catalyst for automotive applications. part i: Synthesis and characterization," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 3, pp. 1–19, 2021, doi: 10.3390/ma14030622.
- [52] T. Hirakawa *et al.*, "Cr-Fe-Ni-Cu Quaternary Nanostructure as a Substitute for Precious Metals in Automotive Three-Way Catalysts," *ACS Omega*, vol. 7, no. 49, pp. 44869–44877, 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c05043.

- [53] A. Glisenti, M. Pacella, M. Guiotto, M. M. Natile, and P. Canu, "Largely Cu-doped LaCo_{1-x}Cu_xO₃ perovskites for TWC: Toward new PGM-free catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 94–105, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.06.017.
- [54] M. L. Zientek, P. Loferski, H. Parks, R. Schulte, and R. I. Seal, "Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply," 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3133/pp1802>
- [55] Johnson Matthey, "Johnson Matthey's PGM market report May 2022," 2022. [Online]. Available: <https://matthey.com/documents/161599/509428/PGM-market-report-May-2022.pdf/542bcada-f4ac-a673-5f95-ad1bbfca5106?t=1655877358676>
- [56] U.S. Department of Energy, "Platinum Group Metal Catalysts, Supply Chain Deep Dive Assessment," 2022. [Online]. Available: www.energy.gov/policy/supplychains.
- [57] E. Lewicka, K. Guzik, and K. Galos, "On the possibilities of critical raw materials production from the eu's primary sources," *Resources*, vol. 10, no. 5, 2021, doi: 10.3390/RESOURCES10050050.
- [58] European Economic and Social Committee, "Opinion of the European Economic and Social Committee on the 'Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions — Tackling the challenges in commodity mar,'" *Off. J. Eur. Union*, vol. C 318/76, 2011.
- [59] U.S. Department of Energy, "Achieving American Leadership in the Platinum Group Metals Supply Chain," 2022. [Online]. Available: [https://www.energy.gov/sites/default/files/2022-02/Platinum Group Metals Supply Chain Fact Sheet Final.pdf](https://www.energy.gov/sites/default/files/2022-02/Platinum%20Group%20Metals%20Supply%20Chain%20Fact%20Sheet%20Final.pdf)
- [60] H. Hao *et al.*, "Securing Platinum-Group Metals for Transport Low-Carbon Transition," *One Earth*, vol. 1, no. 1, pp. 117–125, 2019, doi: 10.1016/j.oneear.2019.08.012.
- [61] K. C. Taylor, "Automobile catalytic converters," *Catal. Automot. Pollut. Control*, vol. 30, no. C, pp. 97–116, 1987, doi: 10.1016/S0167-2991(09)60416-X.
- [62] N. Hooftman, M. Messagie, J. Van Mierlo, and T. Coosemans, "A review of the European passenger car regulations – Real driving emissions vs local air quality," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 86, no. March 2017, pp. 1–21, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.01.012.
- [63] X. Li and K. M. Nam, "Environmental regulations as industrial policy: Vehicle emission standards and automotive industry performance," *Environ. Sci. Policy*, vol. 131, no. November, pp. 68–83, 2022, doi: 10.1016/j.envsci.2022.01.015.
- [64] European Automobile Manufacturers' Association, "The Automobile Industry Pocket Guide 2022-2023," 2023.
- [65] Polski Związek Przemysłu Motoryzacyjnego, "Automotive Industry Report 2022/2023," 2023.
- [66] T. Sawiński, "Normy czystości spalin," 2020. <https://mappingair.meteo.uni.wroc.pl/2020/05/normy-czystosci-spalin/>
- [67] M. Bakula, "Normy emisji spalin. Jak się zmieniały normy Euro?," 2022.
- [68] International Energy Agency, "Global EV Outlook 2022," 2022. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2022>
<https://iea.blob.core.windows.net/assets/ad8fb04c-4f75-42fc-973a-6e54c8a4449a/GlobalElectricVehicleOutlook2022.pdf>
- [69] Newsweek redakcja źródło, "Ile samochodów jeździ po świecie? i czy Polak faktycznie jest zmotoryzowany?," 2016.
- [70] Energetyka24.com, "Zakaz rejestracji aut spalinowych. Gigantyczny problem i ogromna

- szansa,” 2023. <https://energetyka24.com/elektromobilnosc/analizy-i-komentarze/zakaz-rejestracji-aut-spalinowych-gigantyczny-problem-i-ogromna-szansa-analiza>
- [71] B. Derski, „„Zakaz rejestracji aut spalinowych w 2035”? UE przyjęła inne przepisy,” 2023. <https://wysokienapiecie.pl/84839-zakaz-rejestracji-aut-spalinowych-inne-przepisy/>
- [72] X. Wei, C. Liu, H. Cao, P. Ning, W. Jin, and Z. Yang, “Understanding the features of PGMs in spent ternary automobile catalysts for development of cleaner recovery technology,” *J. Clean. Prod.*, vol. 239, p. 118031, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118031.
- [73] H. Bich, J. Lee, Y. Suh, and J. Lee, “A review on the recycling processes of spent auto-catalysts : Towards the development of sustainable metallurgy,” *Waste Manag.*, vol. 114, pp. 148–165, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.06.030.
- [74] H. Dong, J. Zhao, J. Chen, Y. Wu, and B. Li, “Recovery of platinum group metals from spent catalysts: a review,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 145, pp. 108–113, 2015, doi: 10.1016/j.minpro.2015.06.009.
- [75] Y. Ding, S. Zhang, B. Liu, H. Zheng, C. chi Chang, and C. Ekberg, “Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: a review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 141, no. October 2018, pp. 284–298, 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.10.041.
- [76] M. Saidani, A. Kendall, B. Yannou, Y. Leroy, and F. Cluzel, “Closing the loop on platinum from catalytic converters: Contributions from material flow analysis and circularity indicators,” *J. Ind. Ecol.*, vol. 23, no. 5, pp. 1143–1158, 2019, doi: 10.1111/jiec.12852.
- [77] N. Iwaszczuk and K. Postuszny, Eds., *Gospodarka o obiegu zamkniętym -modele, narzędzia, wskaźniki*. Wydawnictwo AGH, Kraków, 2021.
- [78] D. Xun, H. Hao, X. Sun, Z. Liu, and F. Zhao, “End-of-life recycling rates of platinum group metals in the automotive industry: Insight into regional disparities,” *J. Clean. Prod.*, vol. 266, p. 121942, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121942.
- [79] M. Mroziak, “KRAJOWE i UNIJNE WYMAGANIA PRAWNE W ZAKRESIE RECYKLINGU POJAZDÓW SAMOCHODOWYCH,” *Autobusy*, 2011.
- [80] Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, “DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO i RADY 2000/53/WE z dnia 18 września 2000 r. w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji PARLAMENT,” 2000.
- [81] K. Sejmu, *Dz. U. 2005 Nr 25 poz. 202*, no. 25. 2022, pp. 1–30.
- [82] P. Chrzanowski, J. Fabiszewska-Solares, A. Śniegocki, and J. Zawieska, “Wsteczny bieg,” 2021.
- [83] P. Wróbel, “Kradzieże katalizatorów - to już prawdziwa plaga,” 2022. <https://www.auto-swiat.pl/porady/eksploatacja/kradzieze-katalizatorow-to-juz-prawdziwa-plaga/dm8f1cx>
- [84] M. Bach, “Silnik spalinowy jeszcze pożyje – Analiza,” 2023. <https://magazynauto.pl/wiadomosci/silnik-spalinowy-jeszcze-pozyje-analiza,aid,2761>
- [85] A. Fornalczyk, S. Golak, and R. Przytucki, “Investigation of the influence of supply parameters on the velocity of molten metal in a metallurgical reactor used for platinum recovery,” *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 15, no. 1, pp. 171–178, 2015, doi: 10.1016/j.acme.2014.04.007.
- [86] coininvest.com, “Kurs Platyny Wykres,” 2023. <https://www.coininvest.com/pl/wykresy/kurs-platyny/gram/1rok/>
- [87] S. Karim and Y. P. Ting, “Recycling pathways for platinum group metals from spent automotive catalyst: a review on conventional approaches and bio-processes,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 170, no. April, p. 105588, 2021, doi:

- 10.1016/j.resconrec.2021.105588.
- [88] Centralna Ewidencja Pojazdów i Kierowców, “Statystyki z Centralnej Ewidencji Pojazdów i Kierowców,” 2023. <http://www.cepik.gov.pl/statystyki>
- [89] Grupa Kapitałowa Elemental Holding, “Raport ESG 2021,” 2021.
- [90] N. Generowicz and J. Kulczycka, “ROZWÓJ BADAŃ W KIERUNKU GOZ W ZAKRESIE ODZYSKU SUROWCÓW,” 2021.
- [91] R. Granados-Fernández, M. A. Montiel, S. Díaz-Abad, M. A. Rodrigo, and J. Lobato, “Platinum recovery techniques for a circular economy,” *Catalysts*, vol. 11, no. 8, 2021, doi: 10.3390/catal11080937.
- [92] M. Grabowska, “Johnson Matthey w Gliwicach buduje kolejną linię produkcyjną,” 2022. <https://gliwice.naszemiasto.pl/johnson-matthey-w-gliwicach-buduje-kolejna-linie/ar/c1-8760421>
- [93] A. N. Løvik, C. Hagelūken, and P. Wäger, “Improving supply security of critical metals: Current developments and research in the EU,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 15, no. February 2018, pp. 9–18, 2018, doi: 10.1016/j.susmat.2018.01.003.
- [94] K. D. Rasmussen, H. Wenzel, C. Bangs, E. Petavratzi, and G. Liu, “Platinum Demand and Potential Bottlenecks in the Global Green Transition: a Dynamic Material Flow Analysis,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, pp. 11541–11551, 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b01912.
- [95] U. Ores and C. Economy, “Platinum Group Elements in Geosphere and Anthroposphere : Interplay among the Global,” 2020.
- [96] International Platinum Group Metals Association, “PGM Fact Sheets. The Primary Production of Platinum Group Metals,” 2015. [Online]. Available: <https://ipa-news.com/index/platinum-group-metals/pgm-fact-sheets.html?PHPSESSID=fbf597ae219fd0e3294f9614a883e22f>
- [97] International Platinum Group Metals Association, “The Secondary Production and Recycling of Platinum Group Metals (PGMs),” pp. 1–6, 2017, [Online]. Available: http://www.ipa-news.com/assets/sustainability/Secondary%0AProduction%0AFact%0ASheet_LR.pdf
- [98] S. Steinlechner and J. Antrekowitsch, “PGM Recycling from Catalysts in a Closed Hydrometallurgical Loop with an Optional Cerium Recovery,” *REWAS 2013 Enabling Mater. Resour. Sustain.*, pp. 361–369, 2013, doi: 10.1002/9781118679401.ch37.
- [99] M. K. Jha, J. C. Lee, M. S. Kim, J. Jeong, B. S. Kim, and V. Kumar, “Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: a review,” *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp. 23–32, 2013, doi: 10.1016/j.hydromet.2012.11.012.
- [100] Y. Ding, H. Zheng, S. Zhang, B. Liu, B. Wu, and Z. Jian, “Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 155, no. October 2019, p. 104644, 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2019.104644.
- [101] M. H. Morcali, “A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 159, no. February, p. 104891, 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104891.
- [102] M. Kucharski, *Recykling metali nieżelaznych*. Wydawnictwo AGH, Kraków, 2010.
- [103] A. Fornalczyk and M. Saturnus, “The Possibilities of Reusing the Ceramic Carriers Coming from Used Auto Catalytic Converters,” *Adv. Ceram. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 2, 2013, [Online]. Available: www.acse-journal.org
- [104] L. Zhang, Q. Song, Y. Liu, and Z. Xu, “Novel approach for recovery of palladium in spent

- catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper," *J. Clean. Prod.*, vol. 239, p. 118093, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118093.
- [105] L. Zhang, Q. Song, Y. Liu, and Z. Xu, "An integrated capture of copper scrap and electrodeposition process to enrich and prepare pure palladium for recycling of spent catalyst from automobile," *Waste Manag.*, vol. 108, pp. 172–182, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.04.013.
- [106] M. Marafi, M. S. Rana, and H. Al-Sheeha, "The recovery of valuable metals and recycling of alumina from a waste spent hydroprocessing catalyst: Extraction with Na salts," *WIT Trans. Ecol. Environ.*, vol. 180, pp. 15–27, 2014, doi: 10.2495/WM140021.
- [107] M. Marafi and A. Stanislaus, "Alumina from reprocessing of spent hydroprocessing catalyst," *Catal. Today*, vol. 178, no. 1, pp. 117–123, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.07.001.
- [108] H. Al-Sheeha, M. Marafi, and A. Stanislaus, "Reclamation of alumina as boehmite from an alumina-supported spent catalyst," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 88, no. 3–4, pp. 59–64, 2008, doi: 10.1016/j.minpro.2008.05.001.
- [109] H. B. Trinh, J. chun Lee, R. R. Srivastava, and S. Kim, "Total recycling of all the components from spent auto-catalyst by NaOH roasting-assisted hydrometallurgical route," *J. Hazard. Mater.*, vol. 379, no. January, p. 120772, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120772.
- [110] S. Steinlechner and J. Antrekowitsch, "Potential of a Hydrometallurgical Recycling Process for Catalysts to Cover the Demand for Critical Metals, Like PGMs and Cerium," *Jom*, vol. 67, no. 2, pp. 406–411, 2015, doi: 10.1007/s11837-014-1263-x.
- [111] J. Kovalčík, M. Straka, P. Kačmáry, and T. Pavlík, "Catalyst Processing and Recycling," *Acta Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 99–104, 2021, doi: 10.22306/atec.v7i3.118.
- [112] I. Yakoumis, M. Panou, A. M. Moschovi, and D. Pantias, "Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: a review," *Clean. Eng. Technol.*, vol. 3, p. 100112, 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100112.
- [113] C. Liu, S. Sun, X. Zhu, and G. Tu, "Metals smelting-collection method for recycling of platinum group metals from waste catalysts: a mini review," 2021, doi: 10.1177/0734242X20969795.
- [114] M. Jia *et al.*, "Recent Developments on Processes for Recovery of Rhodium Metal from Spent Catalysts," *Catalysts*, vol. 12, no. 11, 2022, doi: 10.3390/catal12111415.
- [115] A. Fornalczyk, "Industrial catalysts as a source of valuable metals," *Artic. J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 55, no. 2, pp. 864–869, 2012, [Online]. Available: www.journalamme.org
- [116] A. Fornalczyk and M. Saternus, "(Pgm) Obtained From Recycling of the Used Auto," *Metalurgia*, vol. 52, no. 2, pp. 267–270, 2013.
- [117] J. Xia and A. Ghahreman, "Platinum group metals recycling from spent automotive catalysts: metallurgical extraction and recovery technologies," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 311, no. 15, 2023.
- [118] C. Saguru, S. Ndlovu, and D. Moropeng, "A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters," *Hydrometallurgy*, vol. 182, no. January, pp. 44–56, 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.10.012.
- [119] K. Matsumoto, Y. Sezaki, S. Yamakawa, Y. Hata, and M. Jikei, "Platinum (IV), and Rhodium (III) Using Aliphatic," no. li, 2020.
- [120] M. Yamada, M. Rajiv Gandhi, U. M. R. Kunda, T. Mori, K. Haga, and A. Shibayama,

- “Recovery of Pd(II) from leach solutions of automotive catalysts by solvent extraction with new thiophosphate extractants,” *Hydrometallurgy*, vol. 191, no. li, p. 105221, 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.105221.
- [121] A. M. Bertau, P. Froehlich, B. Brett, T. Lorenz, and G. Martin, “Valuable Metals – Recovery Processes, Current Trends and Recycling Strategies Peter,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, pp. 2544–2580, 2017.
- [122] B. M. Thethwayo, “Extraction of Platinum Group Metals,” *Noble Precious Met. - Prop. Nanoscale Eff. Appl.*, 2018, doi: 10.5772/intechopen.73214.
- [123] Umicore Precious Metals Recycling, “Excellence in recycling,” 2023. <https://pmr.umicore.com/en/about-us/process/>
- [124] C. H. Kim, S. I. Woo, and S. H. Jeon, “Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 5, pp. 1185–1192, 2000, doi: 10.1021/ie9905355.
- [125] H. Sasaki and M. Maeda, “Zn-vapor pretreatment for acid leaching of platinum group metals from automotive catalytic converters,” *Hydrometallurgy*, vol. 147–148, pp. 59–67, 2014, doi: 10.1016/j.hydromet.2014.04.019.
- [126] A. Fornalczyk and M. Saternus, “Vapour treatment method against other pyro- and hydrometallurgical processes applied to recover platinum from used auto catalytic converters,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 26, no. 3, pp. 247–256, 2013, doi: 10.1007/s40195-012-0125-1.
- [127] G. Liu, A. Tokumaru, and S. Owada, “Separation of PGMs Bearing Alumina Phase from Cordierite in Spent Automobile Catalyst by Thermal Shock,” vol. 35, pp. 28–35, 2013.
- [128] G. V. K. Puvvada, R. Sridhar, and V. I. Lakshmanan, “Chloride Metallurgy: PGM Recovery and Titanium Dioxide Production,” *Jom*, vol. 55, no. 8, pp. 38–41, 2003, doi: 10.1007/s11837-003-0103-1.
- [129] M. A. Barakat and M. H. H. Mahmoud, “Recovery of platinum from spent catalyst,” *Hydrometallurgy*, vol. 72, no. 3–4, pp. 179–184, 2004, doi: 10.1016/S0304-386X(03)00141-5.
- [130] M. Kim, S. Park, J. Lee, and P. Kumar, “Hydrometallurgy a novel zero emission concept for electrogenerated chlorine leaching and its application to extraction of platinum group metals from spent automotive catalyst,” *Hydrometallurgy*, vol. 159, pp. 19–27, 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2015.10.030.
- [131] Y. Cao *et al.*, “Kinetic study on the leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue by using chloride solutions,” *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 8, pp. 2015–2024, 2006, doi: 10.2320/matertrans.47.2015.
- [132] H. B. Trinh, J. C. Lee, R. R. Srivastava, S. Kim, and S. Ilyas, “Eco-threat Minimization in HCl Leaching of PGMs from Spent Automobile Catalysts by Formic Acid Prereduction,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 8, pp. 7302–7309, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01538.
- [133] A. Fornalczyk, J. Willner, B. Gajda, and J. Sedlakova-Kadukova, “Influence of H₂O₂ and O₃ on PGM extraction from used car catalysts,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 63, no. 2, pp. 963–968, 2018, doi: 10.24425/122428.
- [134] S. G. Baldwin and P. E. T. Carter, “United States Patent (19),” no. 19, 1976.
- [135] T. N. Angelidis, “Development of a laboratory scale hydrometallurgical procedure for the recovery of Pt and Rh from spent automotive catalysts,” pp. 419–423, 2001.
- [136] K. N. Han and X. Meng, “Patent US 5328669A,” 1994
- [137] J. Chen and K. Huang, “A new technique for extraction of platinum group metals by

- pressure cyanidation," *Hydrometallurgy*, vol. 82, no. 3–4, pp. 164–171, 2006, doi: 10.1016/j.hydromet.2006.03.041.
- [138] P. Sahu, M. S. Jena, N. R. Mandre, and R. Venugopal, "Platinum Group Elements Mineralogy, Beneficiation, and Extraction Practices—An Overview," *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 42, no. 8, pp. 521–534, 2021, doi: 10.1080/08827508.2020.1795848.
- [139] A. Fornalczyk and M. Saternus, "Platinum recovery from used auto catalytic converters in electrorefining process," *Metalurgija*, vol. 52, no. 2, pp. 219–222, 2013.
- [140] Y. Chen, Q. Feng, Y. Shao, G. Zhang, L. Ou, and Y. Lu, "Research on the recycling of valuable metals in spent Al₂O₃-based catalyst," *Miner. Eng.*, vol. 19, no. 1, pp. 94–97, 2006, doi: 10.1016/j.mineng.2005.06.008.
- [141] S. K. Verma, V. K. Dwivedi, and S. P. Dwivedi, "Utilization of waste spent alumina catalyst for the development of valuable product - a review," *Mater. Today Proc.*, vol. 47, no. xxxx, pp. 4079–4082, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.06.146.
- [142] Q. Liu, W. Q. Wang, Y. Yang, X. G. Liu, and S. M. Xu, "Recovery and regeneration of Al₂O₃ with a high specific surface area from spent hydrodesulfurization catalyst CoMo/Al₂O₃," *Rare Met.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1007/s12598-018-1164-1.
- [143] M. Poliakov, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, and P. T. Anastas, "Green chemistry: Science and politics of change," *Science (80-.)*, vol. 297, no. 5582, pp. 807–810, 2002, doi: 10.1126/science.297.5582.807.
- [144] D. L. Zhang, "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 3–4, pp. 537–560, 2004, doi: 10.1016/S0079-6425(03)00034-3.
- [145] D. V. Dudina and B. B. Bokhonov, "Materials Development Using High-Energy Ball Milling: a Review Dedicated to the Memory of M.A. Korchagin," *J. Compos. Sci.*, vol. 6, no. 7, 2022, doi: 10.3390/jcs6070188.
- [146] S. Borysiuk, B. Szczeńniak, J. Choma, and M. Jaroniec, "Właściwości porowatych materiałów węglowych otrzymanych metodą mechanochemiczną," *Wiadomości Chem.*, vol. 74, no. 5–6, pp. 339–369, 2020.
- [147] P. Baláž, *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. 2008. doi: 10.1007/978-3-540-74855-7.
- [148] K. Horie *et al.*, "DEFINITIONS OF TERMS RELATING TO REACTIONS OF POLYMERS AND TO FUNCTIONAL POLYMERIC MATERIALS: (IU PAC Recommendations 2003)," *Handb. Biochem. Mol. Biol. Fourth Ed.*, vol. 76, no. 4, pp. 877–885, 2010, doi: 10.1201/b10501-98.
- [149] S. L. James *et al.*, "Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 1, pp. 413–447, 2012, doi: 10.1039/c1cs15171a.
- [150] T. Sikora, "Mechanochemiczne wytwarzanie proszków ceramicznych i ceramiczno-metalicznych dla wybranych kompozytowych materiałów inżynierskich," Politechnika Krakowska im.Tadeusza Kościuszki, 2015.
- [151] V. V. Boldyrev, "Mechanochemistry and mechanical activation of solids," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 75, no. 3, pp. 177–189, 2006, doi: 10.1070/rc2006v075n03abeh001205.
- [152] M. Wołosiewicz-Głąb, S. Ogonowski, and D. Foszcz, "Construction of the electromagnetic mill with the grinding system, classification of crushed minerals and the control system," *IFAC-PapersOnLine*, vol. 49, no. 20, pp. 67–71, 2016, doi: 10.1016/j.ifacol.2016.10.098.

- [153] J. Sidor, *Oryginalne młyny wysokoenergetyczne ze swobodnymi mielnikami*. Instytut Techniki Górniczej KOMAG, Gliwice, 2020.
- [154] P. Baláž *et al.*, "Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7571–7637, 2013, doi: 10.1039/c3cs35468g.
- [155] S. Styła, "A New Grinding Technology Using an Electromagnetic Mill – Testing the Efficiency of the Process," vol. 06, no. 1, 2017.
- [156] S. Styła, "Laboratory studies of an electromagnetic mill inductor with a power source," vol. 06, no. 2, pp. 109–114, 2017.
- [157] M. Wołosiewicz-Glab, D. Foszcz, T. Gawenda, and S. Ogonowski, "Role of classification in grinding using the electromagnetic mill. a case study," *E3S Web Conf.*, vol. 8, pp. 4–11, 2016, doi: 10.1051/e3sconf/20160801065.
- [158] M. Wołosiewicz-Glab, D. Foszcz, T. Gawenda, and S. Ogonowski, "Design of an electromagnetic mill. Its technological and control system structures for dry milling," *E3S Web Conf.*, vol. 8, pp. 4–12, 2016, doi: 10.1051/e3sconf/20160801066.
- [159] S. Ogonowski, Z. Ogonowski, M. Swierzy, and M. Pawełczyk, "Control system of electromagnetic mill load," *Proc. - 25th Int. Conf. Syst. Eng. ICSEng 2017*, vol. 2017-Janua, pp. 69–76, 2017, doi: 10.1109/ICSEng.2017.23.
- [160] P. Jabłoński *et al.*, "Influence of selected construction parameters of electromagnetic mill on its operational properties," *Prz. Elektrotechniczny*, vol. 96, no. 2, pp. 79–82, 2020, doi: 10.15199/48.2020.02.18.
- [161] G. P. Khomeriki, "Patent US 3398902," 1968
- [162] J. Burcan and W. Polechoński, "PL 194616," 2007
- [163] W. Polechoński and P. L. A. Kubicki, "PL 176665," 1995
- [164] R. Kaszuba, J. Kurowski, and W. Polechoński, "PL 261056," 1989
- [165] W. Polechoński and S. Twardowski, "PL 177442," 1999
- [166] B. Hrapkowicz, "Reaktor do wzięcia," *Trybuna Śląska*, 1997.
- [167] S. Ogonowski, M. Wołosiewicz-Głab, Z. Ogonowski, D. Foszcz, and M. Pawełczyk, "Comparison of wet and dry grinding in electromagnetic mill," *Minerals*, vol. 8, no. 4, pp. 1–19, 2018, doi: 10.3390/min8040138.
- [168] K. Sławiński, K. Knaś, M. Gandor, B. Balt, and W. Nowak, "Młyn elektromagnetyczny i jego zastosowanie do mielenia i suszenia węgla Electromagnetic mill and its application for grinding and drying of coal," *Piece Przem. Kotły*, vol. 1–2, pp. 21–25, 2014.
- [169] K. Szczepaniak, B. Skorupska, and N. Kubacz, "Badania procesu domielania półproduktów miedziowych w młynie elektromagnetycznym Research into regrinding process of copper middlings in the electromagnetic mill," *CUPRUM – Czas. Nauk. Górnictwa Rud*, vol. 2, no. 75, pp. 47–54, 2015.
- [170] S. Styła and W. Pietrzyk, "PL 221027 B1," 2016
- [171] M. Wołosiewicz-Głab, P. Pięta, D. Foszcz, T. Niedoba, and T. Gawenda, "Adjustment of limestone grinding in an electromagnetic mill for use in production of sorbents for flue gas desulphurization," *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 55, no. 3, pp. 779–791, 2019, doi: 10.5277/ppmp19011.
- [172] M. Staszewski, Z. Myczkowski, K. Bilewska, M. Lis, and M. Czepelak, "High-energy milling as a method for obtaining tetragonal form of PbO," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 52, no. 1, pp. 39–46, 2012.
- [173] D. Calus, "zintensyfikowania procesów technologicznych ukierunkowanych na ekoinnowacyjne rozwiązania," no. February, 2021.
- [174] J. Sidor and A. Klich, *Współczesne maszyny do rozdrabniania - kruszarki i młyny*. Instytut

- Techniki Górniczej KOMAG, Gliwice, 2018.
- [175] D. Cafus and O. Makarchuk, "Analysis of interaction of forces of working elements in electromagnetic mill," *Prz. Elektrotechniczny*, vol. 95, no. 12, pp. 64–69, 2019, doi: 10.15199/48.2019.12.12.
- [176] GlobeCore, "Mixing machine AVS-100. Electromagnetic Mill," 2023. <https://globecore.com/products/magnetic-mill/mixing-machine-avs-100/>
- [177] GlobeCore, "Mixing machine AVS-150. Electromagnetic Mill," 2023. <https://globecore.com/products/magnetic-mill/chemical-mixing-machine-avs-150/>
- [178] GlobeCore, "Electromagnetic mill," 2023. <https://globecore.com/category/magnetic-mill/>
- [179] W. Polechoński and Z. Najzarek, "Multipole reactor and its use in processes for producing fuels from chemical waste," in *International Conference „Fuel From Waste '97”*, 15-17 October 1997, Ustroń, 1997, pp. 61–66.
- [180] F. Binczyk, W. Polechoński, S. Skrzypek, and J. Piątkowski, "An application of high energy mill for milling and mechanical alloying of powder materials.," *Inżynieria Mater.*, vol. R. XX, no. nr 3-4, pp. 180–185, 1999.
- [181] W. Polechoński, "Określenie możliwości intensyfikacji niektórych procesów technologicznych w reaktorze elektro-magneto-mechano-chemicznym," 2007.
- [182] E. Mo and Ż. L. Ś. Ci, "SUSZENIE W Ę GLA BRUNATNEGO W," vol. 86, pp. 453–460, 2014.
- [183] Y. Liu, X. Li, Q. Liu, X. Li, and H. Liu, "Electromagnetic Mill Promoted Mechanochemical Solvent-Free Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Bromides," *Org. Lett.*, vol. 24, no. 36, pp. 6604–6608, 2022.
- [184] Y. Hou *et al.*, "Electromagnetic mill promoted mechanochemical palladium-catalyzed solid state cyanation of aryl bromides using non-toxic $K_4[Fe(CN)_6]$," *Green Chem.*, vol. 25, pp. 2279–2286, 2023.
- [185] GlobeCore, "GlobeCore in The Press: Water & Wastewater Asia Magazine," 2023. <https://globecore.com/magnetic-mill/globecore-in-the-press-water-wastewater-asia-magazine/>
- [186] GlobeCore, "GlobeCore in The Press: An Article in Global Cement Magazine," 2023. <https://globecore.com/news/globecore-in-global-cement/>
- [187] K. Wyszowski, Ł. Kolano, O. Siedlanowska-Chałuda, and Z. Piwowarek, "Gospodarka olejami zużyтыми - założenia reformy i propozycja ustawy," 2020.
- [188] J. Jakóbiec and G. Wysopal, "Recykling przpracowanych olejów," *Auto Moto Serwis*, vol. 7–8, 2000.
- [189] Sejm, *Dz.U. 2013 poz. 21*. 2013.
- [190] Ministerstwo Gospodarki, *Dz.U. 2015 poz. 1694*. 2015.
- [191] A. Antosz, "Oleje transformatorowe – stan aktualny i perspektywy rozwoju," *Nafta-Gaz*, vol. 66, no. 3, pp. 222–227, 2010.
- [192] R. Soni and B. Mehta, "A review on transformer condition monitoring with critical investigation of mineral oil and alternate dielectric fluids," *Electr. Power Syst. Res.*, vol. Volume 214, no. 15, 2023.
- [193] Materiały szkoleniowe- TotalEnergies, "Ciecze izolacyjne - materiały szkoleniowe," 2021.
- [194] J. Bernatt, S. Gawron, T. Glinka, and A. Polak, "HERMETYCZNYCH i SUCHYCH," vol. 2022, no. 1, pp. 21–27, 2022.
- [195] N. Gmitrzuk, "Związki ropopochodne w olejach różnego typu," *Inżynieria i Ochr. Środowiska*, vol. t.16, no. 4, pp. 477–486, 2013.

- [196] I. Atanasova-Höhlein, "IEC 60296 (Ed. 5)–a standard for classification of mineral insulating oil on performance and not on the origin," *Transform. Mag.*, vol. 8, no. 1, pp. 86–91, 2021.
- [197] International Electrotechnical Commission, *IEC 60296*. 2020.
- [198] ZPBE Energopomiar-Elektryka, *Ramowa Instrukcja Eksploatacji Transformatorów*. ZPBE Energopomiar-Elektryka, 2012.
- [199] International Electrotechnical Commission, *IEC 60422*. 2013.
- [200] I. Fofana and Y. Hadjadj, *Power transformer diagnostics, monitoring and design features*, vol. 11, no. 12. 2018. doi: 10.3390/en1123248.
- [201] J. J. Hycnar, M. Bugajczyk, J. Toman, and A. Zdunek, "Elektrostatyczne oczyszczanie olejów izolacyjnych, smarowych i hydraulicznych," pp. 22–27, 2005.
- [202] K. D. Kouassi, I. Fofana, L. Cissé, Y. Hadjadj, K. M. Lucia Yapi, and K. Ambroise Diby, "Impact of low molecular weight acids on oil impregnated paper insulation degradation," *Energies*, vol. 11, no. 6, pp. 1–13, 2018, doi: 10.3390/en11061465.
- [203] D. Faber and T. Weber, "Regeneracja oleju transformatorowego - 16 lat doświadczeń firmy ORGREZ," *PAK*, vol. 57, no. 4, pp. 433–436, 2011.
- [204] Energo-Complex, "Regeneracja oleju transformatorowego," 2021.
- [205] A. Gos, J. Skowroński, and P. Mroczkowski, "Insulating Oil Regeneration and Its Influence on The Technical Safety," *Probl. Eksploatacji – Maint. Probl.*, vol. 2, pp. 43–50, 2015.
- [206] G. Dombek, Z. Nadolny, and P. Przybyłek, "Konsekwencje zesterzenia cieczy elektroizolacyjnej na efektywność chłodzenia transformatora," *Electr. Eng.*, no. 85, 2016.
- [207] International Organization for Standardization, *ISO 2049*. 1996.
- [208] American Society for Testing and Materials, *ASTM D1500*. 2017.
- [209] International Electrotechnical Commission, *IEC 60156*. 2018.
- [210] International Electrotechnical Commission, *IEC 60814*. 1997.
- [211] International Electrotechnical Commission, *IEC 62021-1*. 2003.
- [212] International Electrotechnical Commission, *IEC 62021-2*. 2007.
- [213] International Electrotechnical Commission, *IEC 60247*. 2004.
- [214] European Standards, *EN 14210*. 2003.
- [215] American Society for Testing and Materials, *ASTM D971*. 2020.
- [216] International Organization for Standardization, *ISO 2719*. 2016.
- [217] S. A. Ghani, Z. A. Noorden, N. A. Muhamad, H. Zainuddin, and M. A. Talib, "A review on the reclamation technologies for service-aged transformer insulating oils," *Indones. J. Electr. Eng. Comput. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 426–435, 2018, doi: 10.11591/ijeecs.v10.i2.pp426-435.
- [218] M. S. Garifullin, Y. N. Solobodina, A. R. Bikzinurov, R. A. Giniatullin, and A. G. Logacheva, "Control of the degradation of the mineral transformer oils hydrocarbon base," *E3S Web Conf.*, vol. 216, 2020, doi: 10.1051/e3sconf/202021601055.
- [219] I. S. Chairul, S. A. Ghani, N. A. Bakar, M. S. A. Khair, A. H. Zulkefli, and A. A. Ahmad, "In-Service Transformer Oil Regeneration Based on Laboratory-Scale Process," *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.*, vol. 79, no. 1, pp. 27–35, 2020, doi: 10.37934/ARFMTS.79.1.2735.
- [220] L. Safiddine, A. Hadj-Ziane Zafour, I. Fofana, A. Skender, F. Guerbas, and A. Boucherit, "Transformer oil reclamation by combining several strategies enhanced by the use of four adsorbents," *IET Gener. Transm. Distrib.*, vol. 11, no. 11, pp. 2912–2920, 2017, doi:

- 10.1049/iet-gtd.2016.1995.
- [221] A. I. Hafez, N. S. Gerges, S. E. Mohamed, and A. I. Hashem, "Reclamation of Old Transformer Oil Using kaolin clay ABSTRACT :," vol. 4, no. 5, pp. 752–769, 2015.
- [222] J. S. N'cho, I. Fofana, and A. Beroual, "Pretreatment of Fuller's earth with nitrogen," *Heliyon*, vol. 6, no. 3, p. e03643, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03643.
- [223] Z. Święcicka, M. Saternus, and B. Gajdzik, "Założenia do utworzenia sieci odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych w Polsce," *Gospod. Mater. i Logistyka*, vol. 2019, no. 3, pp. 22–32, 2019, doi: 10.33226/1231-2037.2019.3.3.
- [224] W. Kim, B. Kim, D. Choi, T. Oki, and S. Kim, "Selective recovery of catalyst layer from supporting matrix of ceramic-honeycomb-type automobile catalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1–3, pp. 29–34, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.038.
- [225] M. S. Kim, E. Y. Kim, J. Jeong, J. C. Lee, and W. Kim, "Recovery of platinum and palladium from the spent petroleum catalysts by substrate dissolution in sulfuric acid," *Mater. Trans.*, vol. 51, no. 10, pp. 1927–1933, 2010, doi: 10.2320/matertrans.M2010218.
- [226] A. Dzieniszewska and J. Kyzioł-Komosińska, *Zdolności Sorpcyjne Wybranych Substancji Bogatych w Materię Organiczną w Stosunku do Barwników*. Polska Akademia Nauk Komitet Inżynierii Środowiska, 2018.
- [227] B. Walawska, A. Szymanek, A. Pajdak, and M. Nowak, "Właściwości sorpcyjne wodorowęglanu sodu Barbara," *Chemik*, vol. 66, no. 4, pp. 1169–1176, 2012.
- [228] B. Wilczyńska, "Metrologiczne aspekty rozdrabniania materiału kruchego," *Inżynieria i Apar. Chem.*, vol. 49, no. 5, pp. 130–131, 2010.
- [229] P. Radomski and A. Jarosinski, "Determination of specific surface area of the granular materials in aspects of its use in selected technological processes," *Technical Transactions, Chemistry*, vol. 7, no. 10, 2010. [Online]. Available: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Determination+of+specific+surface+area+of+the+granular+materials+in+aspect+of+its+use+in+selected+technological+processes#3>
- [230] Q. Liu, Z. Liu, and Z. Huang, "CuO supported on Al₂O₃-coated cordierite-honeycomb for so₂ and NO removal from flue gas: Effect of acid treatment of the cordierite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 3497–3502, 2005, doi: 10.1021/ie048881w.
- [231] A. N. Shigapov, G. W. Graham, R. W. McCabe, M. P. Peck, and H. K. Plummer, "The preparation of high-surface-area cordierite monolith by acid treatment," *Appl. Catal. a Gen.*, vol. 182, no. 1, pp. 137–146, 1999, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00003-4.
- [232] P. P. T. Mai, N. T. Tien, T. Le Minh, and I. Van Driessche, "The Application of High Surface Area Cordierite Synthesized from Kaolin as a Substrate for Auto Exhaust Catalysts," *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 62, no. 6, pp. 536–546, 2015, doi: 10.1002/jccs.201400396.
- [233] M. Wołosiewicz-Głąb, D. Foszcz, D. Saramak, T. Gawenda, and D. Krawczykowski, "Analysis of a grinding efficiency in the electromagnetic mill for variable process and feed parameters," *E3S Web Conf.*, vol. 18, p. 01012, 2017, doi: 10.1051/e3sconf/20171801012.
- [234] W. J. Bruckard, G. J. Sparrow, and J. T. Woodcock, "A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 1–13, 2011, doi: 10.1016/j.minpro.2011.04.001.
- [235] J. S. N'cho, I. Fofana, A. Beroual, T. Aka-Ngnui, and J. Sabau, "Aged oils reclamation: Facts and arguments based on laboratory studies," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, no. 5, pp. 1583–1592, 2012, doi: 10.1109/TDEI.2012.6311504.
- [236] M. Jameel, S. A. Khan, and A. Afzal, "Adsorption Studies of Fullers Earth

- Nanocomposites for the Removal of Copper and Reactive Yellow 18," *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 16, no. 1, pp. 261–270, 2021, doi: 10.15251/djnb.2021.161.261.
- [237] C. Dames, "Talking Transformer Testing," *Technical Bulletin*, 2022.
- [238] Y. Hadjadj, I. Fofana, J. Sabau, and E. Briosso, "Assessing insulating oil degradation by means of turbidity and UV/VIS spectrophotometry measurements," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 22, no. 5, pp. 2653–2660, 2015, doi: 10.1109/TDEI.2015.005111.
- [239] S. Abdi, N. Harid, L. Safiddine, A. Boubakeur, and A. Haddad, "The correlation of transformer oil electrical properties with water content using a regression approach," *Energies*, vol. 14, no. 8, 2021, doi: 10.3390/en14082089.
- [240] K. Garbulewski and J. Fronczyk, "Powierzchnia właściwa – podstawowy parametr charakterystyki materiałów reaktywnych Specific surface area – basic parameter of reactive material's characteristics," vol. 4, no. 1992, 2008.
- [241] H. Butt, K. Graf, and M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. doi: 10.1002/3527602313.
- [242] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty: teoria i zastosowanie*. Wydawnictwo Naukowe UAM, 2000, 2000.
- [243] X. M. Zeng, *Particulate Analysis - Particle Size*. 2011 Blackwell Publishing Ltd., 2011. doi: 10.1002/9780470656792.ch11.
- [244] K. L. Dishman, "Sieving in Particle Size Analysis," *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2006 John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1–5, 2000. doi: 10.1002/9780470027318.a1514.
- [245] J. Kordek and T. Niedoba, "Oznaczenia składu ziarnowego proszków-porównanie wyników otrzymanych różnymi metodami pomiarowymi," *Górnictwo i Geoinżynieria*, vol. 30, no. 3/1, pp. 155–163, 2006.
- [246] D. Kamińska and S. Kamiński, "Porównanie metod pomiaru granulacji materiałów ziarnistych," *Chemik*, vol. Vol. 66, no. nr 5, pp. 406–411, 2012.
- [247] A. Staroń, Z. Wzorek, and M. Banach, "Właściwości fizyczne oraz sorpcyjne popiołów otrzymywanych w wyniku spalania MMK," *Czas. Tech.*, vol. 16, pp. 168–174, 2012.
- [248] T. Allen, *Powder sampling and particle size determination*. Elsevier, 2003., vol. 277, no. 2. 2003.
- [249] K. Instruments, "Instrukcja obsługi programu ELSIEVE software - analizator firmy KAMIKA Instruments," 2021.
- [250] N. Djordjević and L. Pavlović, "The influence of activation and relaxation time on the synthesis of cordierite ceramics," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 71, no. 3, pp. 293–301, 2006, doi: 10.2298/JSC0603293D.
- [251] M. Wołosiewicz-Glab, P. Pięta, D. Foszcz, S. Ogonowski, and T. Niedoba, "Grinding kinetics adjustment of copper ore grinding in an innovative electromagnetic mill," *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 8, 2018, doi: 10.3390/app8081322.
- [252] T. Zingg, "Beitrag zur Schotteranalyse," *Schweizerische Mineral. und Petrol. Mitteilungen*, vol. 15, pp. 39–140, 1935, [Online]. Available: <https://doi.org/10.3929/ethz-a-000103455>
- [253] T. Olejnik, "Zmiana kształtu ziarn produktu mielenia wybranych surowców mineralnych w młynie kulowym," *Inżynieria i Apar. Chem.*, no. 3, pp. 216–218, 2013.
- [254] G. Domokos, A. Sipos, T. Szabó, and P. Várkonyi, "Pebbles, Shapes, and Equilibria," *Math. Geosci.*, vol. 42, no. 1, pp. 29–47, 2010, doi: 10.1007/s11004-009-9250-4.

RÉSUMÉ DOKTORANTA

DANE OSOBOWE:

imię i nazwisko: **Rafał Zawisz**
data urodzenia: 18 październik 1979
adres: ul. Targowa 9/5, 40-661 Katowice
e-mail: **rafal@filtracjaoleju.pl**
telefon: +48 604 580 907

DOŚWIADCZENIE ZAWODOWE:

2006 – do dziś właściciel firmy Ad Moto Rafał Zawisz,
www.filtracjaoleju.pl

- specjalistyczna filtracja i mikrofiltracja
przepracowanych olejów przemysłowych
- ponad 2 mln litrów oleju zregenerowanych w
ciągu 14 lat działalności
- regeneracja katalizatorów DeNOx dla
elektrociepłowni i elektrowni
- innowacyjne rozwiązania z zakresu przetwórstwa
i recyklingu materiałów z zastosowaniem młyna
elektromagnetycznego

STUDIA DOKTORANCKIE:

wrzesień 2017 - wrzesień 2022 uczestnik programu Doktorat wdrożeniowy, II edycja
Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej
ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

październik 2022 - dziś indywidualny tryb studiów doktoranckich w roku
akademickim 2022/2023

PROJEKTY BADAWCZO-ROZWOJOWE:

- Specjalistyczne Centrum B+R na potrzeby innowacyjnych rozwiązań w zakresie efektywnej separacji i filtracji dla różnych zastosowań przemysłowych
POIR.02.01.00-00-0054/18-00, wnioskodawca projektu: Ad Moto Rafał Zawisz

- Opracowanie metody regeneracji katalizatorów DeNOx stosowanych w instalacjach energetycznych oraz opracowanie nowych bardziej efektywnych katalizatorów DeNOx opartych na innowacyjnych materiałach uzyskiwanych nanotechnologicznie
TANGO1/266384/NCBR/2015, partner przemysłowy: Ad Moto Rafał Zawisz

- Wdrożenie kompleksowej usługi czyszczenia zbiorników stacji paliw poprzez zakup środków trwałych oraz proinnowacyjnych usług wsparcia wdrożenia
POIR.02.03.01-24-0026/18-00, wnioskodawca projektu: Ad Moto Rafał Zawisz

- Zakup proinnowacyjnych usług doradczych związanych z wdrożeniem innowacyjnej technologii filtracji smarów procesowych
POIR.02.03.01-24-0001/17-00, wnioskodawca projektu: Ad Moto Rafał Zawisz

PUBLIKACJE:

- Environment Protection Engineering, 2021, vol. 47, nr 4: „Towards a viable method of reusing silicon carbide. Physicochemical analyses in the studies on the industrial application of the material”, doi: <https://doi.org/10.37190/epe210403> – 70pkt. MEiN (2021)

 - Przegląd Elektrotechniczny 2018, R.94, nr 10: „Suszenie izolacji transformatorów rozdzielczych z wykorzystaniem medium ciekłego” – 14pkt. MEiN (2018)

 - „ New directions for the use of spent catalysts as sorbents for removing impurities from liquids” - w trakcie wydruku w czasopiśmie Gaz, Woda i Technika Sanitarna – 140pkt. MEiN (wrzesień 2023) s. 33-38 DOI: 10.15199/17.2023.9.5

 - w opracowaniu: „Direct sonochemical leaching of Li, Co, Ni, Mn from mixed Li-ion batteries with organic acids” – docelowe czasopismo Waste Management
-

PATENTY:

- patent PL 237032: „Sposób regeneracji katalizatorów SCR w pełnia lub w części zdezaktywowanych oraz sposób utylizacji zużytych w trakcie regeneracji roztworów oczyszczających”
 - patent PL 227545 B1: „Sposób odzyskiwania poliglikolu o wysokim stopniu czystości z zawiesiny poliglikolowo-krzemowej za pomocą wodnego roztworu żelatyny”
 - zgłoszenie patentowe nr P.440877: „Sposób wytwarzania materiału aktywnego adsorpcyjnie w zakresie regeneracji olejów, zwłaszcza olejów transformatorowych”
-

PRACE WDROŻENIOWE:

- innowacyjne usługi regeneracji przepracowanych olejów przemysłowych, w tym transformatorowych, dla takich przedsiębiorstw jak: ENEA Serwis, Tauron Dystrybucja, PGE GiEK, PGE Energia Odnawialna, PGE Dystrybucja, PKP Energetyka, Elektrociepłownie: Polkowice, Głogów, Konin, Gorzów Wielkopolski, Orlen Południe Zakłady Trzebinia, PAK Kopalnia Węgla Brunatnego w Koninie, Lubelski Węgiel Bogdanka, KGHM Polska Miedź - Oddział Zakłady Górnicze Polkowice-Sieroszowice, Przedsiębiorstwo Energetyki Ciepłej - Wyszaków, Katowicki Holding Węglowy - KWK Murcki - Staszic, Fabryka Transformatorów w Żychlinie
 - regeneracja przepracowanych katalizatorów DeNOx z instalacji elektrociepłowniczych Zakładów Azotowych w Tarnowie Mościcach, elektrociepłowni Veolia Łódź, elektrociepłowni Enea Białystok
 - prace doradczo-badawcze z wykorzystaniem młyna elektromagnetycznego w zakresie oczyszczania osadów dennych z terenów poprzemysłowych na zlecenie firmy REMEA zajmującej się remediacją gruntu i gleby
-

WYRÓŻNIENIA:

- Wyróżnienie za działalność wdrożeniową w ogólnopolskim konkursie „Polski Produkt Przyszłości” XXIII edycja, organizowanym przez PARP i NCBiR
-

WYRÓŻNIENIA (cd.):

- Stypendium Rektora za wyniki w nauce na III i IV roku studiów (rok akademicki 2020/2021 oraz 2021/2022)
 - Stypendium doktoranckie z dotacji projakościowej na IV roku studiów (rok akademicki 2021/2022)
-

UDZIAŁ W KONFERENCJACH KRAJOWYCH:

- XV Konferencja „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarnych i eksploatacyjnych w przemyśle” Arłamów, 12-14 kwiecień 2023

Referaty:

1. Ester midel 7131 i jego wykorzystanie przy suszeniu transformatorów - uzdatnianie estru wyniki prac prototypu , opracowanie procedury suszenia. Metody uzdatniania olejów transformatorowych oraz izolacji stałej transformatorów.
2. Wydłużanie żywotności oleju - moda czy konieczność? Regeneracja olejów transformatorowych- nowe złoże z zastosowaniem reaktora elektro magnetochemicznego.

- XVIII Konferencja Naukowo-Techniczna Sekcji PETROL-GAZ "Jakość współczesnych przetworów naftowych, gazowych i paliw ze źródeł odnawialnych " Gdańsk, 31 maja - 02 czerwca 2023

referaty:

1. Regeneracja paliwa - zero waste w praktyce
2. Klasa czystości oleju - testy laserowego licznika cząstek vs. technika obrazu oleju

- XIV Konferencja „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarnych i eksploatacyjnych w przemyśle”, Wisła, 22 - 23 czerwca 2022

referat: Wykorzystanie reaktora przy tworzeniu nowego sorbentu do regeneracji oleju transformatorowego na bazie katalizatorów

- XI Konferencja „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarnych i eksploatacyjnych w przemyśle”, Ustroń, 5-7 kwietnia 2017

referat: Filtr podciśnieniowy w roli centralnej stacji oczyszczania

- X Konferencja „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarnych i eksploatacyjnych w przemyśle”, Ustroń, 27 - 29 kwiecień 2016

referat: Nowe katalizatory DeNOx

- VIII Konferencja „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarnych i eksploatacyjnych w przemyśle”, Ustroń, 23-25 kwietnia 2014

referat: Praktyczne metody rozwiązania problemów układów olejowych
