



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00274

(22) Data de depozit: 21/05/2020

(41) Data publicării cererii:
29/11/2021 BOPI nr. 11/2021

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
ȘOSEAUA PANDURI, NR.90, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• STAMATIN ȘERBAN NICOLAE,
STR. LACUL PLOPULUI, NR.2, BL. P65,
SC.1, ET.4, AP.13, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DIAC CORNELIA, STR. LĂȘTUNI, NR.30,
CÂMPINEANCA, VR, RO;

• VASILE EUGENIU, STR.NADA FLORILOR
NR.2, BL.2, SC.2, ET.7, AP.74, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MAXIM FLORENTINA IULIANA,
BD.UVERTURII, NR.2, BL.R1, SC.2, ET.5,
AP.49, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• BALAN ADRIANA ELENA,
STR.FIZICIENILOR, NR.16, BL.N3, SC.1,
ET.2, AP.17, MĂGURELE, IF, RO;
• NICHITA CORNELIA, STR.ȘTIRBEI VODĂ,
NR.107, BL.C24, SC.1, ET.8, AP.29,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• STAMATIN IOAN, STR.LACUL PLOPULUI
NR.2, BL.P65, SC.1, ET.4, AP.13,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) METODĂ SONO-ELECTROCHIMICĂ
PENTRU RECUPERAREA METALELOR PLATINICE
DIN CATALIZATORI AUTO UZAȚI ȘI PROCEDEU
DE APLICARE A ACESTEIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă sono - electrochimică pentru recuperarea metalelor platinice din catalizatorii auto uzați și la un procedeu de aplicare a acesteia, metoda asigurând o recuperare eficientă în condiții lipsite de toxicitate, cu un consum redus de energie, într-un timp foarte scurt comparativ cu metodele tradiționale. Metoda conform invenției constă într-un proces electrochimic cronoamperometric în trepte de potențial aplicate la intervale de timp specifice, care are loc simultan cu utilizarea sonotrodei generatoare de câmpuri de înaltă densitate cu valori cuprinse între 850...1100 W/cm², care asigură solubilizarea metalelor platinice de pe matricea ceramică și permite trecerea acestora din stare de oxidare zero în stări de oxidare superioare, rezultând un amestec de metale platinice și o matrice ceramică. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) obținerea electrodului de lucru prin măcinarea catalizatorului auto cu o moară planetară până la obținerea unei granulații de 0,1...3 μm, dispersarea acestuia într-o soluție slab acidă de 1M HCl cu ultrasunare timp de 15...20 min. la temperatura camerei, depunerea uniformă a soluției pe electrodul de lucru, care constă într-o plăcuță de Ti cu suprafața de 4,37 cm², prin pulverizare cu un aerograf la o presiune de 1,8...2,2 bari și uscare rapidă la 120...150°C,

b) imersarea electrodului de lucru, a electrodului de referință Ag/AgCl, a electrodului auxiliar care este o plăcuță de Ti cu suprafața de 11,3 cm² și a sonotrodei cu diametrul de 5,5 mm, în poziție perpendiculară, echidistanți, în soluția de electrolit de concentrație 1M HCl, într-o celulă electrochimică, și

c) conectarea electrozilor la un potențial minim de 0,55...0,65 V vsAg/AgCl timp de 3 secunde și la un potențial maxim de 1,4...1,6 V vsAg/AgCl timp de 3 secunde, întreg procesul având un număr de 3400...3800 de cicluri și un timp de solubilizare de 5,6...6,3 ore, rezultând un amestec de metale platinice și o matrice ceramică.

Revendicări: 3
Figuri: 3

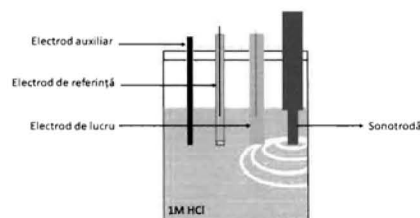


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



METODĂ SONO-ELECTROCHIMICĂ PENTRU RECUPERAREA METALELOR
PLATINICE DIN CATALIZATORI AUTO UZAȚI ȘI PROCEDEU DE APLICARE A
ACESTEIA

Invenția se referă la o nouă metodă de solubilizare și recuperare a metalelor platinice din catalizatori auto uzați prin sono-electrochimie și la procedul de aplicare a acesteia. Metoda prezintă particularități care constau în utilizarea simultană, cu procesul electrochimic de solubilizare, a unei sonotrode care generează câmpuri ultrasonice de înaltă densitate.

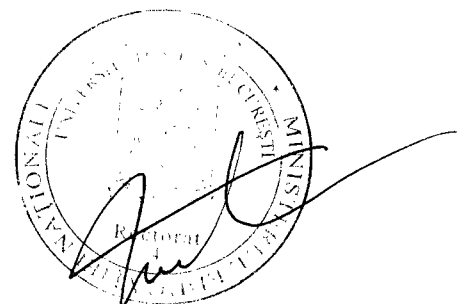
Literatura de specialitate menționează importanța recuperării metalelor platinice datorită necesității utilizării acestora în industrie, în contextul limitării resurselor naturale (ex. mineritul nu reușește să satisfacă cererea) și se impune abordarea unor surse alternative inclusiv recuperarea din catalizatori auto uzați.

Acest fapt conduce la necesitatea recuperării metalelor platinice care să asigure reintegrarea în procesul de fabricație al componentelor cu conținut de metale platinice.

Sunt cunoscute metode de solubilizare, recuperare și reciclare a metalelor platinice prin aplicarea procedeelor pirometalurgice [1], hidrometalurgice [2, 3, 4] și electrochimice: voltametrie ciclică și cronoamperometria cu potențial în trepte. Se cunoaște faptul că metalele platinice pot fi solubilizate în apa regală (amestec $\text{HNO}_3:3\text{HCl}$) sau acid sulfuric concentrat la cald [5].

Metodele cunoscute și procedeele de aplicare a acestora prezintă o serie de dezavantaje. Astfel, metodele pirometalurgice necesită echipamente speciale pentru a atinge temperaturi de topire ridicate, mai mari de 1900°C , fiind mari consumatoare de energie, metodele hidrometalurgice folosesc cantități industriale de acizi (acid azotic, acid sulfuric) fiind foarte dăunătoare mediului înconjurător prin generarea volumelor mari de efluenți toxici [6], metodele electrochimice (voltametria ciclică, cronoamperometria cu potențial constant și în trepte) necesită un timp îndelungat de solubilizare de aproximativ 48 de ore și metodele electrotermice (electroextracția) necesită densități mari de curent, fiind energofage și deasemeni necesită un timp lucru îndelungat de ordinul săptămânilor.

Un alt dezavantaj în cazul metodele cunoscute și procedeele de aplicare a acestora, îl reprezintă dificultatea de a extrage metalele platinice din matrici ceramice.



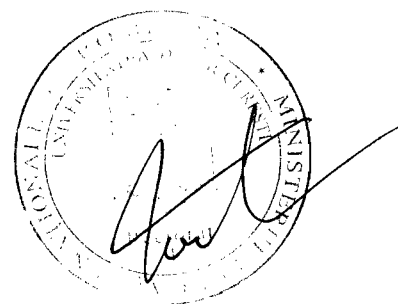
Bibliografie

1. Brent Hiskey "Metallurgy, Survey", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000, Wiley-VCH, Weinheim
2. G. Benke, W. Gnot, *The electrochemical dissolution of platinum*, Hydrometallurgy 64 (2002) 205 – 218
3. C.Sagurua,, S. Ndlovua, D. Moropenga, *A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters*, Hydrometallurgy 182, 2018, 44-56
4. Willner, J., and A. Fornalczyk. "Dissolution of Ceramic Monolith of Spent Catalytic Converters by Using Hydrometallurgical Methods", *Archives of Metallurgy and Materials* 60, no. 4 (2015): 2945-2948
5. Wisniak, Jaime. "Platinum—From exotic to commodity." (2005).
6. Peng Z., Li Z., Lin X., *Pyrometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts*, The Minerals, Metals & Materials Society, 2017

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se implementează o metodă originală de solubilizare, recuperare și reciclare a metalelor platinice din matrici ceramice ale catalizatorilor auto uzați, printr-un procedeu special conceput pe baza de câmpuri ultrasonice de înalta densitate aplicat simultan cu procesul de solubilizare electrochimică, care permite trecerea metalelor platinice de pe matricea ceramică, din stare de oxidare zero în stări de oxidare superioare și asigură o recuperare eficientă în condiții lipsite de toxicitate, cu un consum redus de energie, într-un timp foarte scurt comparativ cu metodele tradiționale.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele metodelor cunoscute prin aceea că folosește o metodă combinatorială asistată de câmpuri ultrasonice de înalta densitate, concomitent cu procesul electrochimic cronoamperometric în trepte de potențial, aplicate la intervale de timp specifice și un electrod de lucru reutilizabil, pe care se depune prin pulverizare și evaporare o soluție rezultată din catalizatorul auto uzat sub formă de pulbere micronică dispersată într-o soluție apoasă slab acidă, rezultând în mod continuu un amestec de metale platinice, printr-o metodă nepoluantă, eficientă și rapidă.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că electrodul de lucru se realizează prin următoarele etape: măcinarea catalizatorului auto cu o moară planetară până la consistența de pulbere fină cu granulație de 0.1...3 microni, care ulterior este dispersată într-o soluție slab acidă de concentrație 1M, prin ultrasonare timp de 15...20 minute la temperatura camerei, urmată de depunerea uniformă a soluției pe electrodul de lucru – constând într-o placuță de titan, prin pulverizarea cu un aerograf la o presiune de 1.8...2.2 bar și uscarea rapidă la 120...150°C.



Procedul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea că folosește o metodă de solubilizare, recuperare și reciclare a metalelor platinice din matricea ceramică a catalizatorilor auto uzați, care constă în utilizarea unui ansamblu format din electrod de lucru, electrod de referință (Ag/AgCl), electrod auxiliar și celula standard modificată astfel încât procesul electrochimic cronoamperometric în trepte de potențial specifice să aibă loc simultan cu utilizarea sonotrodei generatoare de câmpuri de înaltă densitate cu valori cuprinse între 850..1100 W/cm², etapă care asigură trecerea metalelor platinice în stări de oxidare superioare, rezultând un amestec de metale platinice și o matrice ceramică, componente care pot fi reintegrate în procese de fabricare ale catalizatorilor auto.

Avantajele metodei conform invenției constau în aceea că prezintă eficiență de recuperare superioară, fiind îmbunătățită cinetica de solubilizare, prin câmpuri ultrasonice de înaltă densitate, utilizate simultan cu procesul ciclic cronoamperometric care constă în aplicarea de trepte de potențial specifice, cuprinse între potențial minim de 0.55...0.65 V vs Ag/AgCl și potențial maxim 1.4...1.6 V vs Ag/AgCl și timp predefinit de 3 secunde pe fiecare treaptă, etapa care facilitează desprinderea particulelor de catalizator din matricea ceramică și ulterior solubilizarea metalelor platinice, printr-o metodă care nu presupune consum de energie, temperaturi înalte, utilizare de solvenți toxici și se realizează într-un timp relativ scurt cuprins între 5.3...6 ore.

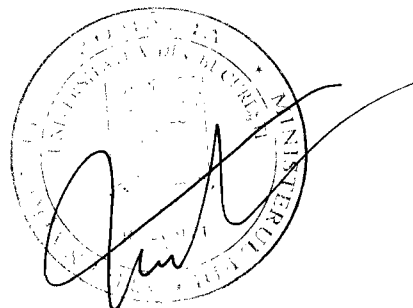
Avantajele procedeelor de aplicare a metodei conform invenției constau în aceea că electrodul de lucru se reutilizează după recuperarea matricei ceramice și astfel procesul de solubilizare și recuperare este continuu, nepoluant, eficient și rapid.

Rezultatele investigației, prin spectrometrie de emisie optică cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES) au indentificat prezența metalelor platinice, respectiv platină (Pt) și paladiu (Pd) și concentrația acestora, înainte de utilizarea sonotrodei având valori de 13.26% pentru Pt și 14% pentru Pd și după utilizarea sonotrodei, având valori de 40.35% pentru Pt și 28.2% pentru Pd.

Microscopia electronică de baleaj (SEM) a pus în evidență prezența metalelor platinice impregnate în matricea ceramică (figura 2), respectiv absența acestora, după aplicarea metodei combinatoriale, asistată de câmpuri ultrasonice de înaltă densitate (figura 3).

Se prezintă în continuare 1 exemplu de realizare a invenției.

Metodă de solubilizare-recuperarea a materialelor platinice din convertori auto uzați



Pregătirea electrodului de lucru

Catalizatorul auto uzat având următoarele caracteristici 393,66 mg/kg (0.039%) paladiu, 133,26 mg/kg (0.013%) platina, (provenit de la o mașină cu motor care utilizează combustibil benzina) a fost supus procesului de măcinare cu o moară planetară până la consistență de pulbere fină, cu granulație cuprinsă între 0.1...3 micrometri.

203 mg de catalizator auto uzat sub formă de pulbere fină a fost dispersat în 10 mL soluție de acid clorhidric 1M prin ultrasonare timp de 20 minute la temperatura camerei.

Soluția rezultată a fost introdusă într-un aerograf cuplat la un compresor cu ajutorul căruia s-a realizat depunerea uniformă pe electrodul de lucru – care a constat într-o placuță de titan cu suprafață de 4,37 cm². Depunere uniformă s-a realizat prin pulverizarea succesivă a soluției la o presiune de 2 bar, urmată de uscarea rapidă la 120...150°C în etuvă, până la depunerea completă a cantității de 10 ml soluție preparată anterior. În final s-a constatat prin cântărire, depunere unei cantități de 18 mg de catalizator auto uzat, care conține 2.39 μg Pt(0.013%) și 7.08 μg Pd (0.039%) pe electrodul de lucru.

Pregătirea celulei electrochimice

O celulă electrochimică standard a fost modificată pentru a permite introducerea unei sonde de ultrasunete (sonotroda) având diametrul de 5.5 mm, în 50 mL soluția de electrolit de concentrație 1M HCl.

Ansamblul a constat din: electrodul de lucru descris mai sus, electrodul de referință (Ag/AgCl), electrodul auxiliar o placuță de titan cu suprafață de 11,3 cm² și celula standard modificată, în care s-a introdus sonotroda în soluția de electrolit.

În ansamblul format din soluția de electrolit, electrodul de lucru descris mai sus, electrodul de referință (Ag/AgCl), electrodul auxiliar o placuță de titan cu suprafață de 11,3 cm² și celula standard modificată s-a introdus sonotroda, care a generat câmpuri de înaltă densitate, cuprinsă între 850...1100 W/cm².

Aplicarea metodei combinatorială asistată de câmpuri ultrasonice de înaltă densitate

Electrodul de lucru, electrodul de referință (Ag/AgCl), electrodul auxiliar și sonotroda sunt imersați în poziție perpendiculară, echidistanți (figura 1) în soluția de electrolit, într-o celulă



electrochimică și ulterior conectați la un potentiostat controlat de un soft dedicat. Parametrii definiți: potențial minim de 0.55...0.65 V vsAg/AgCl, timp de 3 secunde, potențial maxim 1.4...1.6 V vsAg/AgCl timp de 3 secunde și numărul de cicluri 3400...3800, rezultând astfel un timp de solubilizare cuprins între 5.6...6.3 ore h. Timpul de staționare pe fiecare treaptă de potențial (minim sau maxim) a fost de 3 secunde pentru a asigura alternanța oxidare reducere necesară solubilizării metalelor platinice. Prezența sonotrodei în procesul electrochimic îmbunătățește semnificativ eficiența de solubilizare din matricea ceramică a catalizatorului auto uzat, dublând randamentul de recuperare electrochimică. Celula electrochimică a fost menținută în intervalul de temperatura cuprins între 25...30°C, pe toată perioada desfășurării proceselor de solubilizare.

Analiza elementală realizată prin spectrometrie de emisie optică cu plasma cuplată inductiv, a determinat randamentele de solubilizare cu și fara utilizarea sonotrodei în procesul prezentat. Astfel în cazul utilizării sonotrodei simultan cu procesul ciclic cronoamperometric, se constată o creștere a randamentului de solubilizare, de la 13.26% la 40.35% în cazul Pt și de la 14% la 28.2% în cazul Pd.

Imaginile SEM, în cazul utilizării sonotrodei, pun în evidență prezența și morfologia tipică metalelor platinice înainte și după aplicarea metodei de solubilizare (figura 2, 3).

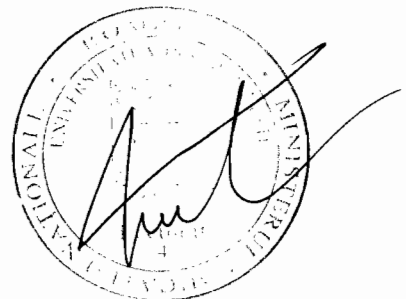


REVENDICĂRI

1. Metodă sono-electrochimică, pentru recuperarea metalelor platinice din catalizatori auto uzați, **caracterizat prin aceea că**, procesul electrochimic cronoamperometric în trepte de potențial aplicate la intervale de timp specifice, are loc simultan cu utilizarea sonotrodei generatoare de câmpuri de înaltă densitate cu valori cuprinse între 850..1100 W/cm², care asigură solubilizarea metalelor platinice de pe matrice ceramică, în stări de oxidare superioare, rezultând un amestec de metale platinice și o matrice ceramică.
2. Metodă combinatorială asistată de câmpuri ultrasonice de înaltă densitate pentru recuperarea metalelor platinice din catalizatori auto uzați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, asigură o recuperare eficientă în condiții lipsite de toxicitate, cu un consum redus de energie, într-un timp foarte scurt comparativ cu metodele tradiționale.
3. Procedeu de aplicare a metodei combinatoriale asistată de câmpuri ultrasonice de înaltă densitate, conform revendicării 1,2 **caracterizat prin aceea că**, electrodul de lucru se realizează prin măcinarea catalizatorului auto cu o moară planetară până la consistență de pulbere fină cu granulație de 0.1...3 micrometri, care ulterior este dispersată într-o soluție slab acidă de concentrație 1M HCl, prin ultrasonare timp de 15...20 minute la temperatura camerei, urmată de depunerea uniformă a soluției, pe electrodul de lucru, constând într-o placuță de titan cu suprafață de 4,37cm², prin pulverizarea cu un aerograf la o presiune de 1.8...2.2 bar și uscarea rapidă la 120...150°C, etapă urmată de imersarea electrodului de lucru, a electrodului de referință (Ag/AgCl), a electrodului auxiliar care constă dintr-o placuță de titan cu suprafață de 11,3cm² și a sonotrodei având diametrul de 5.5 mm, în poziție perpendiculară, echidistanți în soluția de



electrolit de concentrație 1M HCl, într-o celulă electrochimică și ulterior conectarea la un potențostat la potențial minim de 0.55...0.65 V vsAg/AgCl, timp de 3 secunde, și potențial maxim 1.4...1.6 V vsAg/AgCl timp de 3 secunde, proces realizat cu un număr de 3400...3800 de cicluri, corespunzător unui timp de solubilizare cuprins între 5.6...6.3 ore, pentru a asigura alternanța oxidare reducere, rezultând un amestec de metale platinice și o matrice ceramică, componente care pot fi reintegrate în procese de fabricare ale catalizatorilor auto.



DESENE

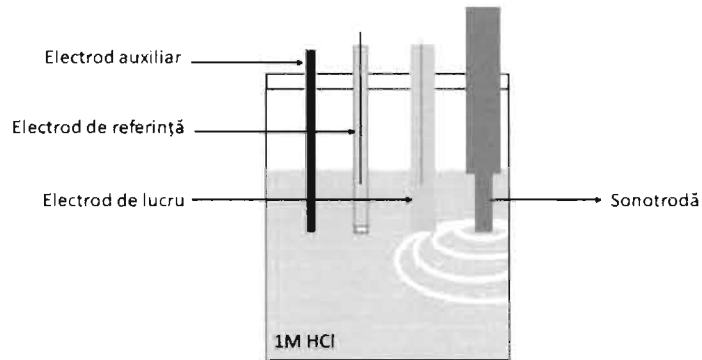


Figura 1. Celulă electrochimică și sonotrodă



Figura 2. Imaginile SEM pentru metalele platinice înainte de aplicarea metodei.



Figura 3. Imaginile SEM pentru metalele platinice dupa aplicarea metodei

