

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246056 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **413456**

(22) Data zgłoszenia: **2015.08.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2017.02.13 BUP 04/2017**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.11.25 WUP 48/2024**

(51) MKP:

C22B 11/00 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

B22F 1/00 (2022.01)

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Warszawski, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ZUZANNA JAŃCZUK, Tychy, PL

WIKTOR LEWANDOWSKI, Kielce, PL

ALEKSANDER PROMIŃSKI, Katowice, PL

MICHAŁ WÓJCIK, Kolonia Roznieszew, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Tagowska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób recyklingu metali szlachetnych z materiałów odpadowych

PL 246056 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób recyklingu metali szlachetnych z materiałów odpadowych polegający na odzysku metali szlachetnych i ich przetwarzaniu do nanocząstek.

Metale szlachetne znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle samochodowym, katalizatorach chemicznych, materiałach kosmicznych oraz przemyśle farmaceutycznym. Materiały te charakteryzują się skończonym okresem użyteczności, po czym ulegają one dezaktywacji. Zdezaktywowane materiały uważane są za odpady mogące być poddane recyklingowi, który ma znaczenie gospodarcze. Zasoby naturalne metali szlachetnych są ograniczone, wobec czego odzyskiwanie tych metali z wtórnych źródeł jest wysoce pożądane.

W stanie techniki istnieją rozwiązania dotyczące odzysku i przetwarzania metali szlachetnych z materiałów odpadowych.

Japońskie zgłoszenie patentowe JP 2014201821 ujawnia sposób gromadzenia metali szlachetnych, takich jak platyna, złoto, w którym metale szlachetne są odzyskiwane jako nanocząstki, przy czym sposób obejmuje otrzymywanie roztworu z rozpuszczonymi metalami szlachetnymi i kontaktowanie podłoża kompozytowego/kompleksu substancji redukującej metal produkowanej w hodowli bakterii i składnika-medium.

Z kolei w amerykańskim zgłoszeniu patentowym US 20130174694 ujawniono sposób recyklingu metali szlachetnych z odpadów elektronicznych obejmujący etapy rozdrabniania odpadów, oddzielenia części gumowych i plastikowych, oddzielenie metali ferromagnetycznych, topienie mikrofalowe, filtrowanie, elektrolizę i ekstrakcję celem rozdzielenia metali szlachetnych.

Natomiast w stanie techniki nie są znane rozwiązania, w których recykling materiałów odpadowych zawierających metale szlachetne obejmowałby nie tylko wyodrębnianie metali szlachetnych w postaci koncentratów stałych, czystych form proszkowych metali szlachetnych lub też metali szlachetnych w postaci metalicznej (po stopieniu w wysokich temperaturach), ale także ich dalsze przetwarzanie, włącznie z możliwością odtworzenia pełnowartościowego materiału wyjściowego. W stanie techniki nie ujawniono także rozwiązań, które pozwalałyby otrzymać nanocząstki, w tym nanocząsteczki bimetaliczne bez użycia mieszanego prekursora, wytworzonego z metali szlachetnych o wysokiej czystości rzędu 99%, które to materiały są komercyjnie dostępne, jednakże ich znacząco wysoka cena ogranicza niekiedy zastosowanie nanocząstek na szerszą skalę.

Dlatego istnieje ciągle zapotrzebowanie na opracowanie sposobu recyklingu materiałów odpadowych zawierających metale szlachetne, który obejmować będzie także wytwarzanie nanocząstek lub/i nanopowłok metali szlachetnych i ich nanoszenie na podłoże.

Nieoczekiwanie cel ten został zrealizowany w niniejszym wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób recyklingu metali szlachetnych z materiałów odpadowych obejmujący mechaniczne rozdrabnianie materiału odpadowego, trawienie rozdrobnionego materiału odpadowego, oddzielenie osadu od zawiesiny oraz strącanie metali szlachetnych, charakteryzujący się tym, że

- a) etap mechanicznego rozdrabniania materiałów odpadowych prowadzi się z wytworzeniem proszku materiału odpadowego o wielkości cząstek około 0,02 mm, przy czym rozdrabnianie jest korzystnie poprzedzone usuwaniem węglowodorów, polimerów i węgla przez obróbkę termiczną;
- b) etap trawienia proszku wytworzonego w etapie a) prowadzi się w warunkach utleniających w obecności mieszaniny stężonego kwasu solnego i nadtlenu wodoru lub mieszaniny stężonych kwasów solnego, azotowego i siarkowego, aż do całkowitego rozтворzenia metali szlachetnych w nim zawartych, przy czym stosunek masy roztworu roztwarzającego do materiału roztwarzanego wynosi od 1 : 10 do 10 : 1, korzystnie 3 : 1;
- c) etap oddzielania osadu z otrzymanej w etapie b) zawiesiny i przemycie osadu kwasem lub mieszaniną kwasów nieorganicznych lub organicznych o stężeniu 0,001 M od 12 M oraz połączenie roztworu uzyskanego po oddzieleniu osadu oraz przemywaniu osadu z wytworzeniem kwaśnego koncentratu metali szlachetnych;
- d) etap prowadzenia analizy jakościowej składu kwaśnej zawiesiny jonów metali po etapie trawienia, połączoną z analizą ilościową ich stężeń w roztworze techniką spektrometrii mas z jonizacją w plazmie (ICP), korzystnie spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężoną z analizatorem kwadropolowym (ICP-MS);
- e) etap selektywnego oczyszczania od zanieczyszczeń koncentratu metali szlachetnych z etapu c) za pomocą czynnika przeniesienia fazowego (CPF), który to czynnik stanowi odczynnik orga-

niczny wybrany z grupy fosforanów, tiofosforanów, polifosforanów, amin, soli amoniowych, alkoholi lub odczynnik nieorganiczny wybrany z grupy neutralnych soli lub metali, korzystnie stanowi nierozpuszczalną w wodzie sól czwartorzędowej aminy, lub trioktyloaminę lub związki z grupy hydroksyoksymów;

- f) metale szlachetne oddzielone w etapie e) poddaje się strącaniu w postaci soli nieorganicznych lub organometalicznych i/albo redukcji, ewentualnie w obecności surfaktanta, z wytworzeniem nanocząstek wybranych z grupy nanocząstek monometalicznych, bimetalicznych, trójetalicznych, wielometalicznych, nanocząstek domieszkowanych metalami nieszlachetnymi, typu rdzeń-powłoka lub nanocząstek pustych w środku, przy czym czynnik redukujący wybiera się z grupy obejmującej wodór, glikol, kwas solny, poliwinylpirolidon, NaBH_4 , KBH_4 , kwas cytrynowy, alkohole, aldehydy, ketony, aminy, kwasy karboksylowe, tiole, związki heterocykliczne, peptydy, fenole, polifenole, alkohole polihydroksylowe, kwercetyna, cukry redukujące, kwas taninowy, kwas winowy, terpenoidy, oleiloamina, dodecyloamina, oktadecyloamina, kwas askorbinowy i jego pochodne, boran dimetyloaminy (DMAB), kwas mrówkowy, formaldehyd lub ich kombinacje.

W korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku etap b) prowadzi się w temperaturze od 45°C przez okres 8 godzin lub w temperaturze 70°C przez okres od 2 godzin, przy czym stężenie kwasu solnego wynosi od 0,001 M do 12 M, stężenie nadtlenu wodoru wynosi od 0,1% do 5%, stężenie kwasu azotowego wynosi od 0,001 M do 15 M, zaś stężenie kwasu siarkowego wynosi 0,01 M do 18 M.

Również w korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku oddzielenie osadu w etapie c) prowadzi się przez sączenie grawitacyjne lub wirowanie, korzystnie, przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem, a do przemywania osadu stosuje się dodatek kwasu wybranego z grupy kwasu solnego, siarkowego, azotowego, ortofosforowego lub fluorowodorowego.

Sposób według wynalazku może być wykorzystywany do wytwarzania nanocząstek metalicznych i/albo powlekania różnego rodzaju podłoży, korzystnie podłoży nieorganicznych lub organicznych oraz do wytwarzania roztworów koloidalnych nanocząstek.

Przedmiot wynalazku został zilustrowany na figurach rysunku, na których

Fig. 1 przedstawia przykładowy schemat, zgodnie z którym może być realizowany sposób według wynalazku, w którym materiałem wyjściowym jest materiał odpadowy zawierający metale szlachetne (oznaczone jako PGM1 i PGM2), a produktem końcowym nanocząstki, filmy nanocząstek oraz powierzchnie nanostrukturalne.

Fig. 2 przedstawia zdjęcia nanocząstek Pt otrzymanych w Przykładzie 1, wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego. a) jednokrotne przemycie osadu EtOH, b) trzykrotne przemycie osadu EtOH. Na zdjęciu po stronie lewej widoczne są zanieczyszczenia organiczne (ciemne pola – pozostałość przenośnika fazowego oraz dodecyloaminy)

Fig. 3 przedstawia zdjęcia SEM nanocząstek Pt z Przykładu 1 pokrytych dodecyloaminą (a) ukazujące skupiska nanocząstek osadzonych na kordierycie, obraz TEM nanocząstek po zebraniu części materiału z kordierytu, rozpuszczonego w toluenie i naniesieniu na siateczkę TEM (b), (c) oraz widmo EDX (d) zebrane z powierzchni kordierytu z osadzonymi nanocząstkami. Wyniki numeryczne EDX (e) wskazują na otrzymanie nanocząstek Pt. Na widmie EDX znajdują się też sygnały od kordierytu oraz podłoża krzemowego, na którym badany był materiał kordierytowy.

Fig. 4 przedstawia schemat prowadzenia sposobu według wynalazku opisany w Przykładzie 2. Najpierw następuje rozdział roztworu obejmującego mieszaninę metali szlachetnych, powstałego przez roztwarzanie materiałów odpadowych. W kolejnych krokach wydzielone mogą być zarówno sole metaloorganiczne poszczególnych metali o czystości 95–98%, jak również sole organometaliczne lub nieorganiczne mieszanin metali np. w stosunku 2 : 1. Zarówno sole organometaliczne jak, również sole nieorganiczne mogą posłużyć do osadzania metali szlachetnych na powierzchniach stałych.

Fig. 5 przedstawia zdjęcia TEM nanocząstek $\text{Pt}_{0.65}\text{Pd}_{0.35}$ otrzymanych w Przykładzie 2 pokrytych PVP (a), (b) oraz widmo EDX (c) zebrane z cienkiego filmu otrzymanego przez odparowanie roztworu nanocząstek. Wyniki numeryczne EDX (d) wskazują na otrzymanie nanocząstek o stosunku atomów Pt do Pd ~ 2 : 1. Na widmie EDX znajdują się też sygnały od kordierytu oraz podłoża krzemowego, na którym badany był materiał kordierytowy.

Fig. 6 przedstawia zdjęcia nanocząstek Pt/Pd z Przykładu 2 o nieregularnym kształcie uzyskane w reakcji redukcji mieszaniny jonów Pt i Pd w postaci kompleksu z Aliquat w fazie organicznej, za pomocą wodoru w obecności mieszaniny surfaktantów dodekanoliolu oraz dodecyloaminy.

Szczegółowy opis wynalazku

Sposób według wynalazku dostarcza metodę odzysku jednego bądź więcej metali szlachetnych, zwłaszcza platyny, palladu, rodu, złota lub ich mieszanin z materiałów odpadowych, które zawierają metale szlachetne, przy czym odzyskane metale izoluje się w postaci soli organometalicznych lub uzyskanych z nich nieorganicznych prekursorów, a następnie przetwarza do nanocząstek metali szlachetnych, które mogą być wykorzystane na przykład do powlekania różnego rodzaju podłoży. Dlatego też sposób według wynalazku stanowi efektywną metodę recyklingu metali szlachetnych.

Sposobem według wynalazku można odzyskiwać metale szlachetne zarówno z materiałów odpadowych o wysokim stężeniu czystego metalu (złom metalu szlachetnego, np. biżuteria z platyny) lub też z mieszanin materiałów odpadowych, gdzie stężenie metalu szlachetnego jest na niskim poziomie, nawet poniżej 0,1% (np. katalizatory samochodowe, katalizatory chemiczne, katalizatory stosowane w przetwórstwie ropy naftowej oraz urządzenia elektroniczne, monolityczne kondensatory ceramiczne, hybrydowe układy scalone, elektrody elektryczne i materiały szklane, elementy ekranów ciekłokrystalicznych, części ogniw paliwowych, termopary). W szczególności sposobem według wynalazku odzyskuje się metale szlachetne w postaci nanocząstek ze zużytych katalizatorów samochodowych, odpadów elektronicznych oraz przemysłowych katalizatorów procesów chemicznych, takich jak siatki katalityczne.

Sposób według wynalazku zapewnia odzyskiwanie metali szlachetnych z materiałów odpadowych o zróżnicowanej zawartości metali szlachetnych, przy czym korzystnie, gdy zawartość metali szlachetnych w materiale odpadowym jest na poziomie 0,1–15%.

W pierwszym etapie sposobu według wynalazku (etap a)) materiały odpadowe są rozdrabniane mechanicznie (kruszenie, mielenie) do wielkości cząstek około 0,02 mm. W przypadku niektórych rodzajów materiałów odpadowych (siatki katalityczne, podzespoły elektroniczne), aby poprawić usuwanie węglowodorów, polimerów oraz samego węgla z powierzchni cząstek, materiały odpadowe przed etapem rozdrabniania poddaje się wstępnej obróbce termicznej polegającej na wypalaniu materiałów odpadowych z podzespołów elektronicznych w temperaturze 800–1000°C lub prażeniu w wysokich temperaturach rzędu 300°C.

Aby sprawdzić czy w procesie rozdrabniania uzyskano odpowiednią wielkość cząstek można przeprowadzić analizę morfologii rozdrobnionego materiału odpadowego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

W następnym etapie sposobu według wynalazku (etapie b)) otrzymany proszek materiału odpadowego poddaje się trawieniu w silnych warunkach utleniających w obecności stężonego kwasu solnego oraz nadtlenu wodoru lub mieszaniny stężonych kwasów solnego, azotowego i siarkowego, aż do całkowitego rozтворzenia metali szlachetnych w nich zawartych.

W toku prac nad wynalazkiem Twórcy ustalili, że dla zapewnienia optymalnych warunków izolacji metali szlachetnych stosunek masy roztworu roztwarzającego do materiału roztwarzanego (materiału odpadowego) powinien wynosić od 1 : 10 do 10 : 1, korzystnie 3 : 1. Dlatego też, przed procesem trawienia można przeprowadzić dodatkową analizę ilościową i jakościową zawartości metali szlachetnych w proszku materiału odpadowego. Wówczas na podstawie wyników analizy można dobierać stężenia odczynników tworzących mieszaninę utleniającą.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku etap b) prowadzi się w temperaturze od 45°C przez okres 8 godzin lub w temperaturze 70°C przez okres od 2 godzin, przy czym stężenie kwasu solnego wynosi od 0,001 M do 12 M, stężenie nadtlenu wynosi od 0,1% do 5%, stężenie kwasu azotowego wynosi od 0,001 M do 15 M, zaś stężenie kwasu siarkowego wynosi 0,01 M do 18 M.

Po roztwarzaniu w warunkach utleniających z otrzymanej kwaśnej zawiesiny oddziela się osad, przy czym rozdział można przeprowadzić poprzez sączenie grawitacyjne lub wirowanie, korzystnie, przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad może być poddawany dodatkowej analizie chemicznej, pod kątem wydajności rozpuszczenia metali szlachetnych – w tym celu możliwe jest pobranie próbki 1 g osadu po filtracji, a następnie rozpuszczenie jej w 10 ml roztworu HCl : HNO₃ : HF w proporcji 10 : 2 : 0,5 i przeprowadzenie ponownej analizy ICP-MS.

Do przesączu uzyskanego po oddzieleniu z kwaśnej zawiesiny osadu korzystnie dodaje się mieszaninę kwasów nieorganicznych lub organicznych o stężeniu 0,001 M od 12 M, korzystnie kwasu wybranego z grupy kwasu solnego, siarkowego, azotowego, ortofosforowego czy fluorowodorowego. Dodatkowo, powstały po oddzieleniu z zawiesiny osad przemywa się rozcieńczonym roztworem mieszaniny kwasów, po czym dodaje się przesącz do kwaśnego koncentratu metali. Wygenerowane w ten sposób środowisko kwaśne skutecznie stabilizuje jony metali, które będą izolowane z koncentratu.

W kolejnym etapie sposobu według wynalazku (etap d) analizę jakościową składu kwaśniej zawiesiny jonów metali wraz z analizą ilościową ich stężeń prowadzi się techniką ICP (spektrometria mas z jonizacją w plazmie), korzystnie ICP-MS (spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężona z analizatorem kwadrułowym).

W następnym etapie przeprowadza się selektywne oczyszczanie koncentratu metali szlachetnych od zanieczyszczeń za pomocą czynnika przeniesienia fazowego (CPF).

Do przeniesienia międzyfazowego mogą być wykorzystywane różne czynniki przeniesienia fazowego. Określone CPF mogą być wykorzystywane do wyodrębniania platynowców (PGM, ang. *Platinum Group Metal*) bądź innych metali szlachetnych z wodnego roztworu kwasu, gdzie metal występuje w anionowej formie kompleksu. Metoda ta nie jest pH-zależna, można ją stosować w roztworach wodnych w całym przedziale skali pH. Metoda ekstrakcji polega na kontakcie fazy wodnej z CPF, przy czym tworzony jest kompleks pomiędzy CPF a metalami platynowców obecnymi w roztworze. Kompleks ten może powstawać też z innymi metalami. W rezultacie CPF może przenieść metal z fazy wodnej do fazy organicznej. Po odpowiednim czasie kontaktu, następuje rozdział, metal przechodzi z fazy wodnej do fazy organicznej.

Rozpuszczalnik stosowany jako część fazy organicznej, stosowany do rozdzielania fazy wodnej od fazy organicznej powinien znacząco różnić się gęstością od fazy wodnej. Stosunek objętościowy pomiędzy fazą organiczną a fazą wodną może się wahać od 1/10 do 10/1 w czasie ekstrakcji, przy czym możliwe też jest zastosowanie fazy organicznej składającej się wyłącznie z czynnika przeniesienia fazowego. W czasie ekstrakcji (strącania jonów) stosunek ten może wynosić w przybliżeniu 1/5 i 50/1. W procesie tym mogą być wykorzystane sole strącające lub redukcja z użyciem środków redukujących. W celu przeprowadzenia procesu ekstrakcji mogą być wykorzystane organiczne odczynniki, takie jak fosforany, tiofosforany, polifosforany, aminy, sole amoniowe, sole fosfoniowe, heterocykliczne sole amoniowe i fosfoniowe, oksymy, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, aminokwasy, chinoliny, alkoholi, posiadające właściwości poprawiające rozpuszczalność i rozdział układu. Faza organiczna, w której skład wchodzi czynnik przeniesienia fazowego (CPF) może zawierać węglowodory alifatyczne, cykliczne bądź aromatyczne takie jak: heksan, heptan, cykloheksan, benzen, toluen, ksylen, itp., chloropochodne: tetrachlorek węgla, chloroform, dichlorometan, tetrachloroetan, itp., ketony nierozpuszczalne w wodzie, etery itp. Rozpuszczalniki przeważnie stosuje się w formie czystej bądź, jako mieszaniny kilku rozpuszczalników, wliczając w to ropę naftową lub przetworzoną ropę naftową, czyli frakcje o wysokiej temperaturze zapłonu, takie jak lekka i ciężka nafta, czysta nafta, rozpuszczalniki parafinowe oraz naftowe.

Każdorazowo ustala się równowagę pomiędzy stężeniem metalu w fazie wodnej i organicznej, przy niedostatecznym współczynniku przeniesienia fazowego, wymagany może być powtórny proces ekstrakcji z użyciem świeżego roztworu CPF. W niektórych przypadkach bezpośredniej syntezy nanocząstek, najczęściej w przypadku, gdy stosowany jest borowodorek sodu, jako środek redukujący, rozdzielanie faz organicznej i wodnej nie jest wymagane.

Selektywne oczyszczanie koncentratu metali szlachetnych od zanieczyszczeń za pomocą czynnika przeniesienia fazowego CPF pozwala na wyekstrahowanie tylko tych metali lub ich mieszanin, które zamierza się odzyskać z koncentratu, traktując pozostałe metale jako zanieczyszczenia. Sposób według wynalazku pozwala nie tylko na izolację metali z koncentratu, ale także poprzez zastosowanie odpowiednich soli lub związków organicznych, pozwala na ich rozdzielanie i uzyskanie soli metaloorganicznych pojedynczych metali o czystości 70–99,5% pod względem czystości określonego metalu lub też po odpowiednim strąceniu pozwala na otrzymanie soli nieorganicznych.

Zmiana struktury CPF może powodować nie tylko różnice we właściwościach rozpuszczalnika ekstrahującego, ale również ustala drogę syntezy nanomateriałów. Dla zapewnienia dobrej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach niepolarnych w strukturze CPF mogą znajdować się łańcuchy alifatyczne określone głównie za pomocą ilości atomów węgla w łańcuchu i określone liczbą całkowitą w przedziale od 2 do 21. Łańcuch CPF może być zarówno nasycony, jak i nienasycony, prosty lub rozgałęziony. Pierścień w strukturze CPF również może być zarówno nasycony, jak i nienasycony, podstawiony bądź niepodstawiony. CPF może być środkiem selektywnie ekstrahującym, jak również głównym środkiem powierzchniowo czynnym w roztworze wodnym zawierającym aniony odpowiednich metali oraz metali zanieczyszczających. Zanieczyszczeniami mogą być takie pierwiastki jak: Pb, Al, Ba, Ce, Zr, Fe, Cu, Co, Ni, Mo, Sn, Sb, As, Bi, Zn, Na, K, Ca oraz ich mieszaniny, natomiast przykładowymi metalami, które mogą być wyodrębniane mogą być: Ag, Au, Pd, Rh, Pt, Ru, Os, Ir oraz ich mieszaniny. CPF jest wykorzystywany do selektywnej ekstrakcji jednego bądź wielu anionowych kompleksów metali po kolei.

W niektórych przypadkach ekstrakcja może być nieselektywna, jeśli kilka metali jest przenoszonych przez CPF jednocześnie. CPF może być nieselektywny zarówno wobec platynowców, jak i metali zanieczyszczających. Metoda ta nie jest zależna od pH, mimo iż metale są przeważnie rozpuszczane w roztworach silnych kwasów.

CPF może bardzo dobrze ekstrahować metale niezależnie od stężenia kwasu wykorzystywanego do rozpuszczania metali. Faza wodna zawierająca metale może pozostawać w kontakcie z CPF w określonym czasie, tj. np. 180 min, 60 min, 30 min, 20 min lub 10 min, a korzystnie 20 minut. Stężenie CPF wewnątrz roztworu organicznego to dowolne stężenie prowadzące do stanu wysycenia fazy organicznej jonami metali w postaci kompleksów, korzystne proporcje zawierają się pomiędzy 0,1% wagowych do 15% wagowych bądź bardziej korzystne 0,5% – 4% wagowych. W celu poprawienia ekstrakcji metali, wykorzystuje się nadmiar molowy CPF w roztworze organicznym w stosunku do ilości metalu odzyskiwanego. W niektórych przypadkach może być wymagany niedobór CPF. Rozpuszczalnik organiczny musi dobrze rozpuszczać jeden bądź więcej CPF oraz nie może mieszać się z wodą, najczęściej wykorzystywanymi rozpuszczalnikami są toluen, benzen, chloroform, dwuchlorometan, heksan, 1-oktanol, butanol, nafta, eter difenylowy, eter dietylowy, eter dioktylowy, benzyna ekstrakcyjna, benzyna, olej napędowy bądź ich mieszaniny. CPF jest substancją, która nie miesza się z wodą. Sposób według wynalazku nie ogranicza się jedynie do CPF rozpuszczonego w rozpuszczalnikach organicznych, gdyż zgodnie z wynalazkiem można także stosować CPF w formie unieruchomionej na stałych powierzchniach takich jak polimery czy żywice. Wówczas roztwór wodny kwaśnego koncentratu metali miesza się z fazą stałą zawierającą CPF lub roztwór wodny kwaśnego koncentratu metali jest doprowadzony do kontaktu z powierzchnią fazy stałej zawierającej unieruchomiony CPF (np. przepływa on po fazie stałej zawierającej unieruchomiony CPF).

Czynnikiem przeniesienia fazowego stosowanym według wynalazku może być odczynnik organiczny wybrany z grupy fosforanów, tiofosforanów, polifosforanów, amin, soli amoniowych, alkoholi lub odczynnik nieorganiczny wybrany z grupy neutralnych soli lub metali. Korzystnie CPF jest nierozpuszczalna w wodzie sól czwartorzędowej aminy, np. jak ta dostępna handlowo pod nazwą handlową Aliquat®, trioktyloamina lub związki z grupy hydroksyoksymów, np. jak te dostępne pod nazwą handlową LIX®.

Sposobem według wynalazku można z kwaśnego koncentratu metali selektywnie odzyskiwać pallad. Na przykład kontaktując fazę wodną z czynnikiem selektywnie wiążącym pallad takim jak LIX® (znak towarowy firmy BASF Group, serii LIX, na przykład 84-I (2-hydroksy-5-nonylo-fenol octan oksymu). LIX, jako odczynnik rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym i niemieszający się z wodą po skontaktowaniu fazy wodnej koncentratu metali LIX wiąże się z palladem i pallad zostaje przeniesiony z fazy wodnej do fazy organicznej.

LIX może selektywnie wiązać określone jony tylko w zakresie określonego stosunku molowego z danym pierwiastkiem, podczas gdy jego przekroczenie może wiązać się utratą selektywności i związaniem dodatkowych jonów metali. Analogicznie do metody odzyskiwania palladu, podobnie odzyskiwana może być platyna, z tym że faza wodna pozostaje w kontakcie z Aliquat® (znak towarowy firmy BASF Group, serii Aliquat, np. Aliquat 336 to nierozpuszczalna w wodzie czwartorzędowa sól amonowa, utworzona przez metylowanie mieszanin trioktylo/decyloaminy) lub jego roztworem w jednym z rozpuszczalników wymienionych wcześniej. W ten sam sposób wykorzystywana może być również TOA (trioktyloamina). TOA łączy się z jonami zarówno platyny, jak i rodu, dzięki czemu oba te metale mogą być sukcesywnie przenoszone z fazy wodnej do fazy organicznej. Jeśli zostanie użyta odpowiednia ilość TOA, wtedy przenoszona może być selektywnie jedynie platyna, natomiast rod pozostanie w fazie wodnej. Metoda ta pozwala na rozpuszczenie metali w wodnym roztworze kwasu zawierającym odpowiednią ilość CPF rozpuszczonego w rozpuszczalniku organicznym (na przykład LIX®, w celu wydobywania palladu, Aliquat® w celu wydobywania platyny lub TOA w celu wydobywania mieszaniny platyny i rodu bądź samej platyny), gdzie następują połączenia CPF z jonami metalu i metal ten przechodzi do fazy organicznej, co może powodować wydzielenie platynowca z mieszaniny metali.

Wybrane CPF wykazują dobrą selektywność między zanieczyszczeniami a metalami szlachetnymi. Twórcy wynalazku, badając wpływ środowiska reakcji na skuteczność ekstrakcji takich CPF, jak Aliquat, TOA i LIX, zauważyli, iż Aliquat i TOA są niezależne od pH i działają dobrze w każdym środowisku, natomiast w przypadku LIX należy nieco podwyższyć pH w celu selektywnego oddzielenia palladu. Nie wszystkie CPF są równie skuteczne w ekstrakcji danego metalu szlachetnego z roztworu wodnego.

Tabela 2 związana ze Schematem 2 przedstawionym na Fig. 4 ilustrującym sposób według wynalazku z Przykładu 2 zastosowania obrazują selektywność CPF, przy różnych stężeniach metali szlachetnych w roztworze wodnym. Z Tabeli 2 wynika, że LIX najlepiej ekstrahuje Pd w odpowiednim pH, natomiast najtrudniej jest wyodrębnić Rh, ponieważ praktycznie w całości pozostaje on w warstwie wodnej. Jeśli chodzi o Aliquat, to najlepiej ekstrahuje on Pt, natomiast Pd i Rh są dużo gorzej ekstrahowane. Po przekroczeniu ilości krytycznej Aliquat, pallad jest także ekstrahowany, co prowadzi do uzyskania mieszaniny kompleksów organometalicznych. Technologia zawiera wieloetapowy proces do selektywnego wydobycia metali szlachetnych z zużytych katalizatorów, zawierających platynowce. Jest on korzystny, ponieważ za jego pomocą można skutecznie odzyskać platynowce, które rozpuszczone są w wodnym roztworze kwasu, a następnie je rozdzielić. Zależnie od dostępnych opcji, Pd jest wyodrębniany za pomocą LIX, po odzyskaniu Pd, dodawany jest Aliquat, dzięki któremu wyodrębniana jest Pt, lub mieszanina Pt i Pd. Należy zwrócić uwagę na to, że stosując, jako pierwszy LIX, można oddzielić Pd od Pt/Rh i Pt, dzięki czemu CPF są nie tylko wykorzystywane do rozdzielania metali szlachetnych od zanieczyszczeń, ale również do rozdzielania samych metali szlachetnych. Jak przedstawiono powyżej, ekstrakcja może obejmować trzy podgrupy procesów, takich jak nasycanie CPF, rozdzielanie metali oraz redukcje do nanomateriałów lub strącenie depozytu metali z kompleksu. Każdy pomniejszy proces może być wykonywany wielokrotnie bądź może nie być w ogóle przeprowadzany. Jednakże celem każdego podprocesu jest oddzielenie jak największej ilości zanieczyszczeń towarzyszących metalom szlachetnym.

Po ekstrakcji wybranego metalu szlachetnego z kwaśnego koncentratu metali, zgodnie z wynalazkiem następuje strącanie metali szlachetnych w postaci soli nieorganicznych lub organometalicznych i redukcja metali szlachetnych, ewentualnie w obecności surfaktanta, z wytworzeniem nanocząstek.

W przypadku braku dodatkowego surfaktanta, nanomateriały mogą być pierwotnie pokrywane CPF. Zastosowanie surfaktantów pozwala na otrzymanie nanocząstek metali szlachetnych zarówno hydrofobowych, jak i lipofilowych. Nanocząstki mogą być otrzymywane w postaci nowych warstw na nośnikach (np. na podłożu nieorganicznym lub organicznym np. polimerowym), jak także w postaci roztworów koloidalnych. Otrzymane warstwy nanocząstek mogą posiadać częściowo odtworzone właściwości chemiczne (np. katalityczne) lub posiadać całkowicie nowe właściwości chemiczne (np. katalityczne).

Jeśli CPF jest rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, który nie miesza się z wodą, wtedy możliwa jest synteza nanocząstek w fazie organicznej lub częściowo w fazie wodnej, jak również na granicy faz. Jeżeli tak, to rozdzielanie uzyskuje się przez oddzielenie wodnego roztworu niemieszanego się z roztworem organicznym, a nanocząstki znajdują się w obu fazach, jak i również na styku obu faz.

W zależności od zastosowanego CPF oraz dodatku lub nie zewnętrznego surfaktanta, otrzymane mogą być układy składające się ze sferycznych oraz niesferycznych nanocząstek, które mogą być izolowane z mieszaniny reakcyjnej. Korzystnym jest, jeśli izolowane są nanocząstki o jednolitym kształcie i charakteryzujące się wąskim zakresem rozkładu wielkości (tj. rozrzut wielkości cząstek jest stosunkowo niewielki). Metoda pozwala w większości na uzyskanie nanocząstek sferycznych. W specyficznych warunkach mogą być uzyskane nanocząstki o następujących kształtach: kula, sześciąt, tetraedr, ośmiościan, tetraedr oraz ośmiościan ścięty, nanowłókna, nanodruty, sieci nanodrutów, nanorurki, nanokwiaty, nanosfery, nanocząstki o kształcie dendrytycznym oraz amorficzne agregaty. Jeśli nanocząstki zostaną wykonane w inny sposób, możliwe jest uzyskanie niekulistych nanocząstek pojedynczego platynowca. Możliwe jest otrzymanie nanocząstek palladu o kształcie kulistym jak i niekulistym, np. które mają kształt wielościanu, są silnie rozgałęzione lub amorficzne. Rod może tworzyć kuliste i niekuliste nanocząstki, mogące posiadać kształt sześcianu, oktaedru, tetraedru, sześćcio-ośmiościanu, dekaedru, ikosaedru, sześciannu ściennie centrowanego, trójkątnych płytek, sześciannów z rogami, ultra drobnych, falistych nanodrutów oraz amorficznych agregatów. Niektóre z wyżej wymienionych przykładów mogą zawierać 80, 85, 90, 95 lub nawet 99% niekulistych nanocząstek. W innym przypadku synteza może prowadzić do innych kulistych i niekulistych nanocząstek. Na przykład, niekuliste nanocząstki mogą być zsyntezowane, poprzez zmieszanie surowca z dwóch lub trzech pożądanymi metalami, w obecności CPF, przez co uzyskuje się dwumetaliczne lub trójmetaliczne nanocząstki. Najłatwiej otrzymać niekuliste nanocząstki Pt-Pd o kształcie dendrytycznym, lecz możliwe jest także otrzymanie nanodrutów, sześćcio-ośmiościanów, ściennie centrowanych sześciannów, sześciannów, amorficznych agregatów. Natomiast nanocząstki Pt-Rh o średnicy do 2 nm uzyskują kształt sześciannów, ale również jest możliwe otrzymanie nanogwiazdek oraz amorficznych agregatów. Otrzymane nanocząstki mogą zawierać domieszki metali zanieczyszczających surowiec takich jak: Al, Mg, Fe itp.

Opracowana metoda pozwala na bezpośrednią syntezę nanocząstek metali oraz dodatkowo umożliwia przeprowadzenie procesu odzysku metali szlachetnych, co pozwala otrzymać czystą formę odpowiednich prekursorów nieorganicznych lub organometalicznych, a także samych metali szlachetnych. Metoda także pozwala na otrzymanie nanocząstek metali o właściwościach katalitycznych, jak także pozwala na pokrywanie nimi powierzchni z odtworzeniem poprzednich cech katalizatora lub wytworzeniem nowych katalizatorów. Metoda ta pozwala wykorzystać materiały odpadowe zawierające metale szlachetne bezpośrednio do otrzymywania funkcjonalnych nanomateriałów, bez konieczności korzystania z ich czystych soli nieorganicznych w postaci czystej lub ich mieszanin. Metoda pozwala na rozdział poszczególnych metali z ich mieszaniny, jak także na izolację mieszanin prekursorów organometalicznych i nieorganicznych w celu otrzymania np. nanocząstek bimetalicznych.

W celu zmniejszenia ilości metali szlachetnych potrzebnych do uzyskania wymaganego poziomu wydajności dla różnych reakcji katalitycznych, katalizowanych przez powierzchnie pokryte uzyskanymi nanocząstkami lub samymi metalami, możliwe jest dodanie substratów niebędących platynowcami, takich jak V, Ti, Ni, Fe, zeolity, węgiel i związane z nimi pochodne chemiczne, takie jak tlenki itp. Również metal szlachetny używany do reakcji może posiadać pewne zanieczyszczenia, które nie zostały całkowicie usunięte w procesie przenoszenia międzyfazowego lub zostały dodane w trakcie procesu. To dodatkowe zanieczyszczenie bądź dodatek z poprzedniego etapu może wchodzić w strukturę kompleksu metalu. Takimi domieszkami są: Ti, Co, Ce, Ir, Ni, Cu, Sn, Zn, Zr, V, Ta, Ta, Ti, Cr, Mo, Ti, Mn, Re, Fe, Ru, Os i Se.

Metoda pozwala na uzyskanie kulistych lub niekulistych nanocząstek metali szlachetnych poprzez redukcję jonów platynowców lub ich kompleksów do formy metalicznej.

Najbardziej powszechna metoda redukowania metali szlachetnych zachodzi za pomocą związków metaloorganicznych, borowodoru sodu, wodoru lub cytrynianu sodu w obecności stabilizatora ligandów takich jak: tiole, cytryniany, fosforany, fosfiny, aminy, związki karbonylowe, dendrymery oraz środki powierzchniowo czynne. Etap redukcji, jak również strącania soli nieorganicznych lub metaloorganicznych, może wymagać dodatkowego ogrzewania całego układu. Otrzymywane w wyniku redukcji nanocząstki metaliczne lub nanocząstki dwu- lub trójmetaliczne z platyny, palladu i rodu mogą być zanieczyszczone przez środek redukujący. Stosowanymi środkami redukującymi mogą być wodór (H_2), glikol etylenowy (EG) i inne glikole, HCl i poliwinylpirolidon (PVP), $NaBH_4$, KBH_4 , wyciągi roślinne (np. z Diospyros kaki, sosna czerwona, Ocimum Sanctum, ekstrakt z zielonej herbaty itp.), aminokwasy, kwas cytrynowy, flawonoidy, substancje z różnymi grupami funkcyjnymi, w których może być obecny tlen (alkohole, aldehydy, ketony, aminy, kwasu karboksylowego i tiolowe), związki heterocykliczne, peptydy, fenole, polifenole, alkohole polihydroksylowe, kwercetyna, cukry redukujące, kwas taninowy, kwas winowy, terpenoidy, oleiloamina, dodecyloamina, okta-decyloamina, kwas L-askorbinowy, kwas izoaskorbinowy, askorbiniany i izoaskorbiniany, boran dimetyloaminy (DMAB), kwas mrówkowy, formaldehyd i ich kombinacje. Opcjonalnie, metoda pozwalana na zastosowanie etapu pre-redukcji, który zachodzi w wysokowrzącym rozpuszczalniku ogrzewanym od temperatury 50 do 350°C w atmosferze gazu redukującego. W kolejnym kroku może następować redukcja przez ogrzewanie w zakresie temperatur 250–350°C w atmosferze gazu redukującego lub redukującego i obojętnego. Atmosfera redukcyjna może zawierać wodór, argon, hel, tlenek węgla, lub mieszaninę wodom i azotu. Według różnych przykładów zastosowania niektóre syntezy gotowych katalizatorów mogą wymagać ogrzewania, aż do odparowania lub usunięcia rozpuszczalnika łącznie. Ten proces składa się na ogrzewanie w zakresie temperatur od ok. 100°C do ok 400°C w warunkach obojętnego gazu, np. azocie lub pod zmniejszonym ciśnieniem. W przypadku całkowitego usunięcia rozpuszczalnika, możliwa jest redukcja prekursorów w fazie stałej, po poprzednim lub nie, dodatku surfaktanata lub/i czynnika redukującego.

Mieszanina reakcyjna może dodatkowo zawierać środki stabilizujące powierzchnię nanocząstek, czyli surfaktanty. Surfaktant może być wybrany z grupy związków składającej się z halogenków (bromek, chlorek) cetylotrimetyloamoniowych, halogenków (bromek, chlorek) cetylotrietyloamoniowych, amin: oleilowej, n-propylowej, butylowej, decylowej, dodecylowej, okta-decylowej, oleilowej, pirydyny, dietanoloaminy, trietanoloaminy, pirolu, alkoholu poliwinylowego (PVA), kwasów: adamantanokarboksylowego, eikozanowego, oleinowego, winowego, cytrynowego, heptanowego, glikolu polietylenowego, poliwinylpirolidonu, tetrahydrotiofenu, fosforanów, fosfin, tioli alkilowych i aromatycznych, soli każdego z tych środków (np., cytrynian sodu lub oleinian potasu), mieszaniny dwóch lub więcej z tych środków. Mimo iż środki pokrywające nie muszą wchodzić w skład mieszaniny reakcyjnej, mogą być dodatkowo dodawane do mieszaniny przed redukcją lub po niej.

Proces pozwala na prostą syntezę oraz oczyszczenie dużych ilości nanocząstek metali z grupy platynowców rozpuszczonych w środowisku wodnym bądź organicznym. Metale te są przeprowadzane w związki kompleksowe, po czym są one redukowane. Uzyskane nanocząstki mogą być później oczyszczane lub odpowiednio przechowywane i użyte do osadzania na powierzchniach. Możliwe jest także modyfikowanie powierzchni nanocząstek w celu zamiany lub wyeliminowania surfaktanta wprowadzonego podczas syntezy. Celem oczyszczania postsyntetycznego nanocząstek jest usunięcie nadmiaru produktów ubocznych pochodzących z syntezy nanocząstek oraz zatężenie roztworu nanocząstek w minimalnej objętości. Eliminacja CPF oraz nadmiaru surfaktanta może być uzyskana poprzez przemycanie, ultrafiltrację, dializę i/lub wytrącanie. Eliminacja tych czynników może prowadzić do agregacji lub nie, otrzymanego wcześniej nanomateriału. W przypadku nanocząstek metali szlachetnych, które mają być wykorzystane do osadzania na powierzchniach stałych oczyszczanie może nie być konieczne. W niektórych przypadkach oczyszczanie jest wymagane, ponieważ pozwala to na wyeliminowanie zagregowanych nanocząstek powstałych podczas syntezy, wtedy konieczne jest kilkukrotne strącanie i przemycanie nanocząstek.

Roztwór zawierający prekursor metaliczny w postaci kompleksu z CPT lub w postaci mieszaniny z CPT i surfaktanta lub/i reduktora może być nanoszony na powierzchnię po przez usunięcie rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik może zostać usunięty poprzez ogrzewanie roztworu lub swobodne odparowanie. Redukcja metalu i powstanie nanocząstek może mieć miejsce bezpośrednio na powierzchni, jak również nanomateriał może być osadzony po etapie redukcji. Nanomateriał po osadzeniu może zostać wyprażony, co prowadzić może do jego agregacji, zniszczenia lub przejścia do formy metalicznej metalu. Ogrzewanie podłoża, na którym osadzony jest materiał metali szlachetnych, może prowadzić do rozkładu monowarstwy osadzonej na nanocząstkach, z wytworzeniem filmu metalu lub odseparowanych nanopowierzchni metalu, co jest uzależnione od stopnia pokrycia powierzchni prekursorem organometalicznym lub nieorganicznym. Przygotowanie roztworu lub zawiesiny prekursora metalicznego może odbywać się po przez wirowanie roztworu lub zawiesiny i usuwanie nadmiaru supernatantu.

Nanocząstki otrzymane sposobem według wynalazku mogą być wykorzystywane do wytwarzania nanocząstek bimetalicznych i/lub powlekania różnego rodzaju podłoży, korzystnie podłoży nieorganicznych lub organicznych oraz wytwarzania roztworów koloidalnych nanocząstek.

Nanocząstki uzyskane sposobem według wynalazku mogą też służyć do wytwarzania nowych katalizatorów czy materiałów zawierających metale szlachetne.

Poprzez osadzenie nanocząstek na powierzchniach możliwe jest odtworzenie materiału o właściwościach podobnych do tych posiadanych przez substancje poddawane recyklingowi do momentu zużycia, możliwe jest także posiadanie szeregu cech i właściwości dodatkowych. Nanocząstki mogą być osadzane na podłożach ceramicznych, węglowych lub innych podłożach stałych o różnej charakterystyce polarności i porowatości. Możliwe jest także nanoszenie nanocząstek lub soli metaloorganicznych na powierzchnie organiczne, szczególnie korzystne są powierzchnie zbudowane z polimerów np. polipropyleny lub politereftalanu etylenu. Szczególnie korzystne jest pokrywanie powierzchni kordierytowych. Powierzchnie kordierytowe mogą lub nie, być wcześniej pokrywane porowatym prekursorem np. tlenkiem glinu domieszkowanym różnymi substancjami takimi jak tlenek ceru.

Na Fig. 1 przedstawiono ogólny schemat, ilustrujący możliwe, korzystne, warianty wynalazku.

Sposób według wynalazku zapewnia efektywny odzysk metali szlachetnych z materiałów odpadowych, które je zawierają, oraz możliwość uzyskiwania nowych nanomateriałów funkcjonalnych. Ponadto wynalazek dostarcza uniwersalny sposób recyklingu materiałów odpadowych, gdzie na przykład w przypadku odzysku metali szlachetnych z odpadowych materiałów katalitycznych, nowe materiały katalityczne mogą mieć ulepszone właściwości katalityczne względem wyjściowego materiału odpadowego, kiedy na podłoże katalizatora naniesione zostaną odzyskane nanocząsteczki metali szlachetnych np. dodatkowo wzbogacone o drugi metal szlachetny (nanocząsteczki bimetaliczne).

Sposobem według wynalazku można otrzymać różnego typu nanocząsteczki, o szerokim rozrzucie wielkości od 1–100 nm, a także mikrocząsteczki koloidalne.

PRZYKŁADY

Przykład 1

Odpady ceramiczne katalizatorów samochodowych zawierających metale szlachetne (próbki B1, A1, A2) skruszono, a następnie zmielono na proszek o wielkości ziaren ok. 0,02 mm. Odważono po 1 kg tak przygotowanych materiałów odpadowych (próbki B1, A1, A2) do dalszych etapów procesu odzysku i przetwarzania metali szlachetnych. Przeprowadzono analizę morfologii rozdrobnionego surowca dla każdej z próbek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, a następnie przeprowadzono

wstępną weryfikację składu próbek za pomocą techniki EDS sprzężonej ze skaningowym mikroskopem elektronowym. Wstępne wyniki analiz wykazały, że całkowita zawartość metali szlachetnych w analizowanych próbkach nie przekraczała 1–2%.

Każdą z próbek poddano wstępnej obróbce termicznej w temperaturze 300°C, aby poprawić usuwanie węglowodorów oraz samego węgla z powierzchni katalizatorów. Trawienie każdej próbki przeprowadzono przy użyciu dwóch różnych mieszanin utleniających (mieszanina I i mieszanina II), gdzie składy obu mieszanin były następujące:

Mieszanina utleniająca I	Mieszanina utleniająca II
1920 ml 12 M HCl,	1667 ml 12 M HCl
80 ml 4% H ₂ O ₂	205 ml 15 M HNO ₃
	128 ml 18 M H ₂ SO ₄

Na każdy 1 kg próbki materiału odpadowego użyto 2 l każdej mieszaniny utleniającej.

W przypadku trawienia przy użyciu mieszaniny utleniającej I do próbki najpierw dodano kwas solny, po czym w temperaturze pokojowej wprowadzano porcjami nadtlenek wodoru. Po upływie 20 minut osiągnięto właściwą temperaturę procesu. Proces prowadzony był w temperaturze 70°C, przez 6 h.

Po zakończeniu etapu trawienia, w celu wytworzenia kwaśnego koncentratu metali powstałą ciemną zawiesinę przefiltrowano pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym powstały osad przemyto świeżym roztworem 6 M HCl (400 ml). Następnie połączono przesącz powstały po filtracji osadu oraz przesącz po przemywaniu kwasem uzyskując 2150 ml kwaśnego koncentratu metali. Analogiczne warunki (70°C, 6 h) zastosowano dla próbek roztwarzanych w mieszaninie utleniającej II.

Próbki po roztworzeniu w każdej z mieszanin utleniających poddano analizie ICP-AAS (spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężona z analizatorem absorpcji atomowej). Stężenia metali otrzymane dla poszczególnych próbek zebrano w Tabeli 1.

Tabela 1

Stężenia metali dla poszczególnych próbek po roztworzeniu w mieszaninach utleniających (I i II).

Próbki analizowano za pomocą techniki ICP-AAS.

Próbka	B1(I) [mg/l]	B1(II) [mg/l]	A2(I) [mg/l]	A2(II) [mg/l]	A1 (I) [mg/l]	A1(II) [mg/l]
Rh	<0,01	<0,01	41	62	31,9	36,6
Pd	4,8	5,2	470,7	494,1	189,7	192,8
Pt	1420	1610	971	1003,4	333,5	348,5
Al	9700	9630	9700	9640	555	532
Fe	99	82	7300	7540	1511	1621
Mg	4600	4880	4700	4420	1788	1693

Do dalszych eksperymentów wybrano próbkę B1 (II), czyli próbkę B1 roztworzoną w mieszaninie utleniającej II. Ze względu na wysokie stężenie platyny, niskie stężenie palladu i obecność śladowych ilości rodu w próbce przeprowadzono ekstrakcję platyny, zaś pozostałe metale, w tym metale szlachetne (Pd, Rh) uznano za zanieczyszczenia.

2150 ml kwaśnego koncentratu próbki B1 (II) zmieszano z roztworem chlorku trikaprylometyloamoniowego (Aliquat) w toluenie (330 ml, 80 mmol mol/dm³). Mieszanina pozostawała w kontakcie w naczyniach ekstrakcyjnych przez 50 min (wstępne doświadczenia wykazały, iż równowaga została ustalona po ok. 20 min) w temperaturze pokojowej (21 ±2°C). Dwufazową mieszaninę energicznie wytrząsano przez okres 50 minut, w wyniku czego cały kompleks platyny przeniesiono do fazy organicznej. Fazę wodną i organiczną rozdzielono, po czym fazę wodną zawrócono do naczynia ekstrakcyjnego i mieszano ze świeżym roztworem chlorku trikaprylometyloamoniowego (Aliquat) w toluenie (330 ml, 80 mmol mol/dm³). Całą procedurę dodatku Aliquat, rozdzielenia i mieszania powtórzono dwukrotnie. Na koniec połączono zebrane frakcje organiczne uzyskując 990 ml roztworu i dodano dodecyloaminę (6,5 g).

Metoda ta pozwala na syntezę czystych nanocząstek bez użycia nośnika, aby to osiągnąć oddzielono 100 ml fazy organicznej. Następnie, świeżo przygotowany wodny roztwór borowodoru sodu chłodzony lodem (40 ml, 0,4 mol/dm³), był powoli dodawany do mieszaniny reakcyjnej, natomiast mieszadło magnetyczne ustawione było na wysoką częstotliwość obrotów w celu dokładnego wymieszania

roztworu kompleksu organicznego z dodawanym związkiem redukującym. Po zmieszaniu dwóch roztworów kolor roztworu zmienił się z pomarańczowego na ciemno pomarańczowo-brązowy. Na tej podstawie stwierdzono, że zaszła redukcja jonów platyny (Pt IV+) do Pt(0). Po dalszym mieszaniu przez 3 h, oddzielono fazę organiczną i przemyto ją wodą destylowaną. Fazę organiczną odparowano na wyparce obrotowej do objętości 10 ml, po czym mieszano ją z 300 ml etanolu w celu usunięcia nadmiaru dodecyloaminy w procesie wytrącania. Po schłodzeniu uzyskanego roztworu mieszaninę odwirowano na wirówce obrotowej, z prędkością 9000 rpm przez 8 minut (średnica rotora 11 cm), a otrzymany osad przemyto porcją świeżego etanolu. Otrzymany osad rozpuszczono w toluenie i poddano analizie za pomocą TEM. Zdjęcia uzyskanych nanocząstek przedstawiono na Fig. 2.

Pozostała ilość kompleksu platyny z Aliquatem w toluenie została przeniesiona do naczynia osadniczego, w którym znajdował się blok ceramiczny kordierytu o strukturze 400 CPI i wymiarach 10 x 10 x 25 cm. Materiał – Kordieryt był nasycany roztworem kompleksu platyny i Aliquatu, a następnie suszony w temp. 110°C przez 15 min. Po wstępnym etapie suszenia, blok ceramiczny umieszczany był w piecu rurowym, w którym panowała temperatura 450°C. Etap redukcji temperaturowej prowadzony był przez 15 min w atmosferze gazu obojętnego. W celu nasycenia powierzchni kordierytu większą ilością nanocząstek proces nasycania, suszenia i prażenia powtarzany był kilkakrotnie. Fragment kordierytu z osadzonymi nanocząstkami badano za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego z przystawką EDX. Wyniki pomiarów przedstawia Fig. 3.

Przykład 2

Materiał odpadowy przygotowano w sposób analogiczny jak w Przykładzie 1. Resztki materiałów odpadowych skruszono i zmielono w celu uzyskania 2 kg proszku o maksymalnej wielkości cząstek 0,02 mm. W każdym przypadku zawartość platynowców w analizowanych próbkach nie przekraczała 1,5%. Po skruszeniu, próbki poddano wstępnej obróbce termicznej w temperaturze 300°C, po wstępnej obróbce proszki poddano procesowi ługowania, w którym zastosowano tylko Mieszaninę II w ilości 3,7 l. Proces prowadzony był w temperaturze 65°C, czas reakcji wynosił 7 h. Powstałą ciemną zawiesinę odfiltrowano pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym powstały osad został przemyty świeżym roztworem 3M HCl (500 ml). Filtrat oznaczono jako próbkę B0B. Otrzymany filtrat dodatkowo rozcieńczono za pomocą 2 l 2 M HCl, a następnie dodano roztwór dwuwodnego fosforanu trójsodowego (500 g w 2600 ml wody) w ilości 1100 ml. Powstały osad odsączono i przemyto świeżą porcją 0,05 M roztworu HCl. Otrzymany roztwór zatężono przez odparowanie 2,3 l rozpuszczalnika. Skład roztworu platynowców (roztwór PGM – B1B próbka) po filtracji poddano analizie ICP-OES/AAS, po czym zebrano wszystkie informacje w Tabeli 2. W tabeli tej przedstawiono również wyniki dla roztworów po roztwarzaniu metali szlachetnych (roztwór B1B) oraz kolejnych roztworów uzyskanych w procesach ekstrakcji i strącania kolejnych roztworów. Oznakowania próbek zostały wyjaśnione w tekście poniżej Tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki Analizy ICP-MS uzyskane z próbki po roztwarzaniu metali szlachetnych (roztwór B1B) oraz kolejnych roztworów uzyskanych w procesach ekstrakcji i strącania kolejnych roztworów

	Rh [mg/l]	Pd [mg/l]	Pt [mg/l]	Al [mg/l]	Fe [mg/l]	Mg [mg/l]
B0B	32,3 ± 0,3	189,7 ± 0,4	276,5 ± 1,5	553,3 ± 0,1	1591 ± 4	1462,0 ± 0,6
B1B	29,8 ± 0,3	114 ± 1	183 ± 2	6,1 ± 0,1	1117 ± 4	24,0 ± 0,6
B4B	6,72 ± 0,03	24,8 ± 0,2	39,5 ± 0,3	6985,4 ± 200	899 ± 2	3549 ± 200
B7B	20,5 ± 0,7	30 ± 1	124 ± 1	< 3,5	< 29	18,6 ± 0,7
B7.2B	2,78 ± 0,02	5,1 ± 0,5	289 ± 3	< 3,5	4,6 ± 2	0,93 ± 0,07
B9B	20,1 ± 0,1	24,6 ± 0,2	37,1 ± 0,4	< 3,5	< 29	18,5 ± 0,7
B13B	0,442 ± 0,005	0,170 ± 0,004	1,60 ± 0,03	< 3,5	< 29	33,7 ± 0,2
B16B	0,256 ± 0,001	0,055 ± 0,002	0,066 ± 0,003	< 3,5	< 29	28,0 ± 0,3
B20B	0,29 ± 0,01	560 ± 1	958 ± 15	< 3,5	< 29	5,07 ± 0,03
B21B	0,104 ± 0,002	265 ± 3	5,26 ± 0,02	< 3,5	45,5 ± 0,5	10,5 ± 0,1

W następnym etapie przeprowadzono ekstrakcje w celu wydobycia platyny, palladu oraz rodu z roztworu kwasu solnego użytego do ługowania. Roztwór po ługowaniu składa się głównie z kwasu solnego (ok. 3 M HCl) oraz jonów platyny, palladu i rodu oraz zanieczyszczeń. Na Fig. 4 przedstawiono schemat blokowy projektu (Schemat 2) ukazujący kolejne etapy rozdziału metali za pomocą kolejnych ekstrahentów. Najpierw następuje rozdział roztworu obejmującego mieszaninę metali szlachetnych, powstałego przez roztwarzanie materiałów odpadowych. W kolejnych krokach wydzielone mogą być zarówno sole metaloorganiczne poszczególnych metali o czystości 95–98%, jak również sole organometaliczne lub nieorganiczne mieszanin metali np. w stosunku 2 : 1. Zarówno sole organometaliczne, jak również sole nieorganiczne mogą posłużyć do osadzania metali szlachetnych na powierzchniach stałych. Wyniki pomiarów ICP-OES/AAS uzyskane dla poszczególnych otrzymanych roztworów zebrano w Tabeli 2. Tabela ta przedstawia także etapy analityczne, mające na celu określenie wydajności procesów ekstrakcji i strącania. Roztwory w fazie organicznej nie były bezpośrednio analizowane, ze względu na ograniczenie techniki ICP, natomiast były analizowane roztwory wodne po przemyciu faz organicznych oraz roztwory wodne po strąceniu depozytu metali z soli organometalicznych. Zastosowanie etapów kontrolnych w tak dużej ilości nie jest konieczne, a było przeprowadzane w celu uzyskania dokładnego bilansu przepływu pierwiastków szlachetnych.

W pierwszym etapie po wydzieleniu części glinu, żelaza i magnezu w postaci soli fosforanowych, wydzielony osad tych soli został rozpuszczony w HCl. Otrzymany roztwór oznaczony, jako B4B zawierał głównie wymienione jony oraz ślady zanieczyszczeń metalami szlachetnymi. Otrzymany przesącz z osadu (B1B) został ekstrahowany za pomocą 900 ml roztworu LIX (1%) w toluenie. Uzyskana faza wodna (B7B) została zubożona o znaczną część palladu, a uzyskana frakcja organiczna B8B została poddana procedurze izolacji palladu. Roztwór palladu w LIX może być także wykorzystywany, jako prekursor organometaliczny do syntezy nanocząstek. Faza B8B po przemyciu wodą, a następnie strąceniu za pomocą 1200 ml roztworu tiomocznika (1 M) w HCl (1 M) pozwoliła na otrzymanie frakcji wodnej B21B zawierającej pallad o czystości ok. 98%.

Otrzymana w procesie ekstrakcji LIX faza wodna B7B została poddana dalszemu oczyszczaniu w celu izolacji platyny. W tym celu roztwór B7B poddano ekstrakcji 1200 ml (0,01 M) Aliquat. Uzyskana w ten sposób faza organiczna (B7.1B) po przemyciu wodą (500 ml), strącona została za pomocą 500 ml roztworu tiomocznika (1 M) w HCl (1 M). Uzyskana w ten sposób faza wodna B7.2B była bogata w platynę o czystości ok. 95%. Uzyskany we wcześniejszym etapie roztwór platyny w Aliquacie (B7.1B) został wykorzystany do syntezy nanocząstek platyny. Otrzymane nanocząstki charakteryzowały się analogiczną morfologią i składem jak nanocząstki platyny uzyskane w przykładzie pierwszym).

Pozostała po wydzieleniu platyny frakcja B9B, składająca się z głównie z palladu oraz platyny, została poddana kolejnej ekstrakcji, tym razem z nadmiarem Aliquat. W tym celu przeprowadzono dwukrotną ekstrakcję za pomocą 400 ml 0,05 M roztworu Aliquat w toluenie. Fazy organiczne połączono. Analiza połączonych faz wodnych (B13B) wskazuje na śladową zawartość metali szlachetnych w tej fazie, co świadczy o ich przeniesieniu do fazy toluenowej. Otrzymana faza toluenowa (B9.1B) została przemyta wodą. Uzyskana frakcja wodna (B16B) praktycznie nie zawierała metali, co świadczy o silnym kompleksowaniu metali szlachetnych przez Aliquat. Uzyskany roztwór B17B, zawierający jony palladu i platyny w stosunku 2 : 1, został następnie wykorzystany do syntezy nanocząstek bimetalicznych Pt/Pd. Ewentualne strącenie roztworu za pomocą 500 ml roztworu tiomocznika (1 M) w HCl (1 M) pozwala na wydzielenie metali w formie soli nieorganicznych w roztworze (B20B).

W 100 ml kolbie okrągłodennej zmieszano 20 ml roztworu B20B z poliwinylpirolidonem (PVP) w stałym stosunku 1 : 9 (PVP, Mw. 55000, Sigma-Aldrich) oraz 30 ml 1,4-butanodiolu (99%, Sigma-Aldrich). Reakcja przebiegała w temperaturze pokojowej. Mieszanina reakcyjna została podgrzana do 140°C, w atmosferze gazu obojętnego przez 10 min. Następnie roztwór został podgrzany do 230°C z szybkością 5°C/min, taki stan utrzymywano przez 1,5 h w atmosferze argonu pod powietrzną chłodnicą zwrotną. W czasie reakcji kolor roztworu zmienił się z żółtopomarańczowego na ciemnobrązowy. Po zakończeniu reakcji, mieszanina została schłodzona do temperatury pokojowej z szybkością ok. 15°C/min. Do ostudzonej mieszaniny dodano mieszaninę metanol/acetone w stosunku 1 : 1, po dodaniu tej mieszaniny wytrącił się czarny osad nanocząstek Pt/Pd. Osad został oddzielony od roztworu po przez wirowanie z prędkością 4000 rpm w czasie 10 minut. Osad po każdym wirowaniu przemycany był świeżą porcją acetonu, aż do momentu, gdy supernatant stał się bezbarwny. Osad zawierał nanocząstki o wzorze sumarycznym $\text{Pt}_{0.65}\text{Pd}_{0.35}$, które zostały rozpuszczone w etanolu. Otrzymane nanocząstki charakteryzują się średnicą ok. 3–4 nm, dość dużym rozrzutem wielkości oraz znaczną frakcją agregatów do mi-

krocząstek zbudowanych z nanocząstek włącznie, co potwierdzają zdjęcia uwidocznione na Fig. 5 wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Skład chemiczny oraz morfologia stałych filmów wykonanych z takich nanocząstek na podłożu kordierytowym zostały poddane analizie EDS (SEM).

W celu osadzenia nanocząstek na powierzchniach stałych, podłoże nieorganiczne (kordierytowe) zostało nasycone roztworem powstałym przez wymieszanie pasty powstałej przez odparowanie roztworu toluenowego B17B, z PVP oraz butanodiolem w stosunku masowym 1 : 8 : 10. Ten sposób osadzania także pozwolił na osadzenie nanocząstek na podłożu stałym.

30 ml roztworu B9.1B wymieszano z 20 ml wody destylowanej, a następnie 1,58 g Aliquat rozpuszczono w 200 ml toluenu w 250 ml kolbie okrągłodennej przy użyciu sonifikacji. Te dwa roztwory połączono i mieszano aż jony metali szlachetnych zostały przeniesione do fazy organicznej, co obserwowano przez zmianę barwy obu warstw. Warstwę wodną usunięto, a do reszty mieszaniny reakcyjnej dodano 680 µl dodekanu tiolu oraz 230 mg dodecyloaminy, w tym czasie mieszaninę reakcyjną energicznie mieszano. Mieszaninę przeniesiono do łaźni chłodzącej chlorek amonu/lód na 15 min, po czym przepuszczano przez nią gazowy wodór przez okres 25 min. Roztwór mieszano przez 4 h, po czym wytrząsano z 300 ml wody i warstwę wodną usunięto, a warstwę organiczną zatężono na wyparce obrotowej, utrzymując temperaturę poniżej 35°C. Do czarnej półpłynnej pasty nanocząstek dodano 400 ml acetonu, po czym zebrano nanocząstki po przez wirowanie przez 4 min z prędkością 6000 rpm. Osad przemywano 50 ml acetonitrylu i 150 ml etanolu, a następnie pozostawiono do wyschnięcia. Później nanocząstki zawieszono w toluenie. Średnica tak otrzymanych nanocząstek wynosi 3,0 nm, co potwierdzają zdjęcia TEM zamieszczone na Fig. 3.

Otrzymane w ten sposób bimetaliczne nanocząstki Pt/Pd charakteryzowały się nieregularnym kształtem, o dość znacznie rozwiniętej powierzchni, co może być bardzo użyteczne z punktu widzenia ich właściwości katalitycznych. Zdjęcia z mikroskopu elektronowego, nanocząstek Pt/Pd zamieszczone są na Fig. 6.

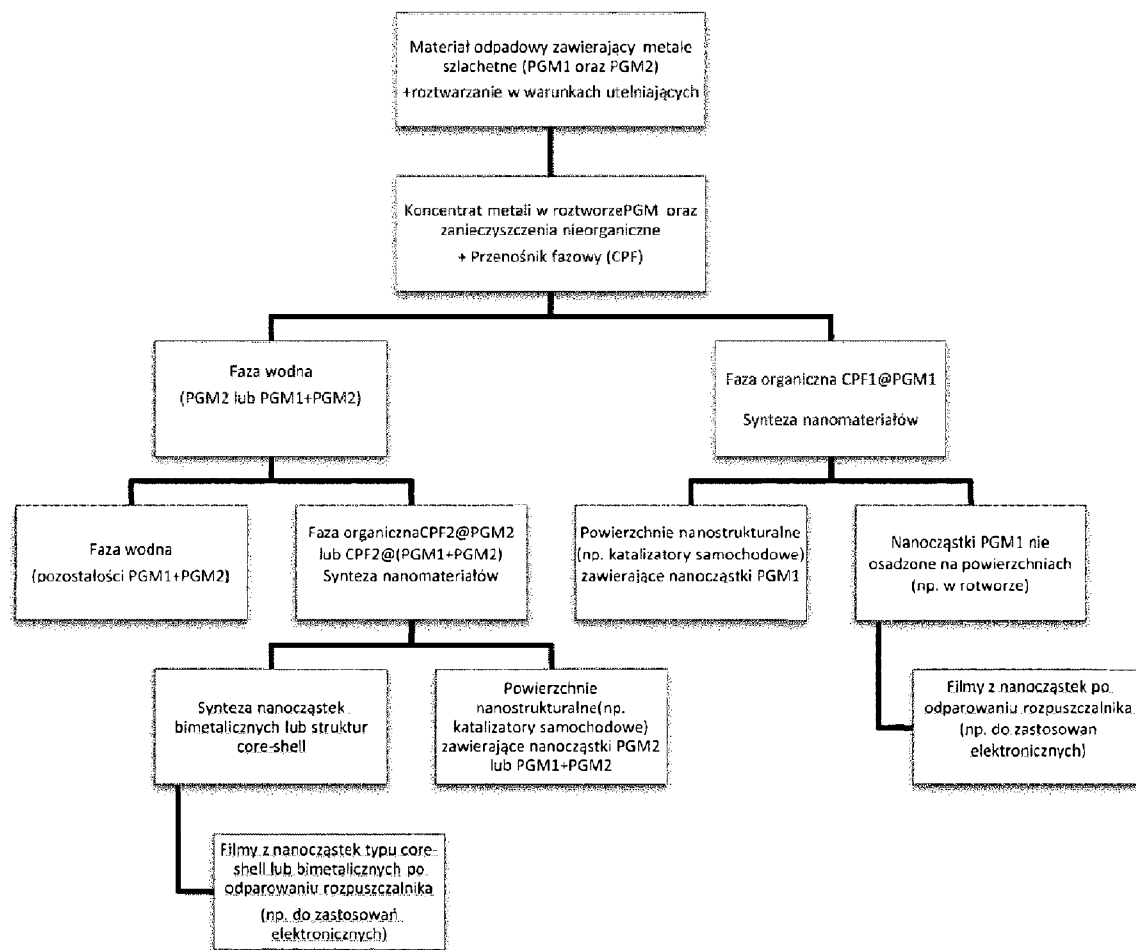
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób recyklingu metali szlachetnych z materiałów odpadowych obejmujący mechaniczne rozdrabnianie materiału odpadowego, trawienie rozdrobnionego materiału odpadowego, oddzielenie osadu od zawiesiny oraz strącanie metali szlachetnych,
znamienny tym, że
 - a) etap mechanicznego rozdrabniania materiałów odpadowych prowadzi się z wytworzeniem proszku materiału odpadowego o wielkości cząstek około 0,02 mm, przy czym rozdrabnianie jest korzystnie poprzedzone usuwaniem węglowodorów, polimerów i węgla przez obróbkę termiczną;
 - b) etap trawienia proszku wytworzonego w etapie a) prowadzi się w warunkach utleniających w obecności mieszaniny stężonego kwasu solnego i nadtlenu wodoru lub mieszaniny stężonych kwasów solnego, azotowego i siarkowego, aż do całkowitego rozтворzenia metali szlachetnych w nim zawartych, przy czym stosunek masy roztworu roztwarzającego do materiału roztwarzanego wynosi od 1 : 10 do 10 : 1, korzystnie 3 : 1;
 - c) etap oddzielania osadu z otrzymanej w etapie b) zawiesiny i przemycie osadu kwasem lub mieszaniną kwasów nieorganicznych lub organicznych o stężeniu 0,001 M od 12 M oraz połączenie roztworu uzyskanego po oddzieleniu osadu oraz przemywaniu osadu z wytworzeniem kwaśnego koncentratu metali szlachetnych;
 - d) etap prowadzenia analizy jakościowej składu kwaśnej zawiesiny jonów metali po etapie trawienia, połączoną z analizą ilościową ich stężeń w roztworze techniką spektrometrii mas z jonizacją w plazmie (ICP), korzystnie spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężoną z analizatorem kwadrupolowym (ICP-MS);
 - e) etap selektywnego oczyszczania od zanieczyszczeń koncentratu metali szlachetnych z etapu c) za pomocą czynnika przeniesienia fazowego (CPF), który to czynnik stanowi odczynnik organiczny wybrany z grupy fosforanów, tiofosforanów, polifosforanów, amin, soli amoniowych, alkoholi lub odczynnik nieorganiczny wybrany z grupy neutralnych soli lub metali, korzystnie stanowi nierozpuszczalną w wodzie sól czwartorzędowej aminy, lub trioktyloaminę lub związki z grupy hydroksyoksymów;

- f) metale szlachetne oddzielone w etapie e) poddaje się strącaniu w postaci soli nieorganicznych lub organometalicznych i/albo redukcji, ewentualnie w obecności surfaktanta, z wytworzeniem nanocząstek wybranych z grupy nanocząstek monometalicznych, bimetalicznych, trójmietalicznych, wielometalicznych, nanocząstek domieszkowanych metalami nieszlachetnymi, typu rdzeń-powłoka lub nanocząstek pustych w środku, przy czym czynnik redukujący wybiera się z grupy obejmującej wodór, glikol, kwas solny, poliwinylpirolidon, NaBH_4 , KBH_4 , kwas cytrynowy, alkohole, aldehydy, ketony, aminy, kwasy karboksylowe, tiole, związki heterocykliczne, peptydy, fenole, polifenole, alkohole polihydroksylowe, kwercetyna, cukry redukujące, kwas taninowy, kwas winowy, terpenoidy, oleiloamina, dodecyloamina, oktadecyloamina, kwas askorbinowy i jego pochodne, boran dimetyloaminy (DMAB), kwas mrówkowy, formaldehyd lub ich kombinacje.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że etap b) prowadzi się w temperaturze od 45°C przez okres 8 godzin lub w temperaturze 70°C przez okres od 2 godzin, przy czym stężenie kwasu solnego wynosi od 0,001 M do 12 M, stężenie nadtlenu wodoru wynosi od 0,1% do 5%, stężenie kwasu azotowego wynosi od 0,001 M do 15 M, zaś stężenie kwasu siarkowego wynosi 0,01 M do 18 M.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oddzielenie osadu w etapie c) prowadzi się przez sączenie grawitacyjne lub wirowanie, korzystnie, przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie c) do przemywania osadu stosuje się dodatek kwasu wybranego z grupy kwasu solnego, siarkowego, azotowego, ortofosforowego lub fluorowodorowego.

Rysunki

Fig. 1



Schemat 1

Fig. 2

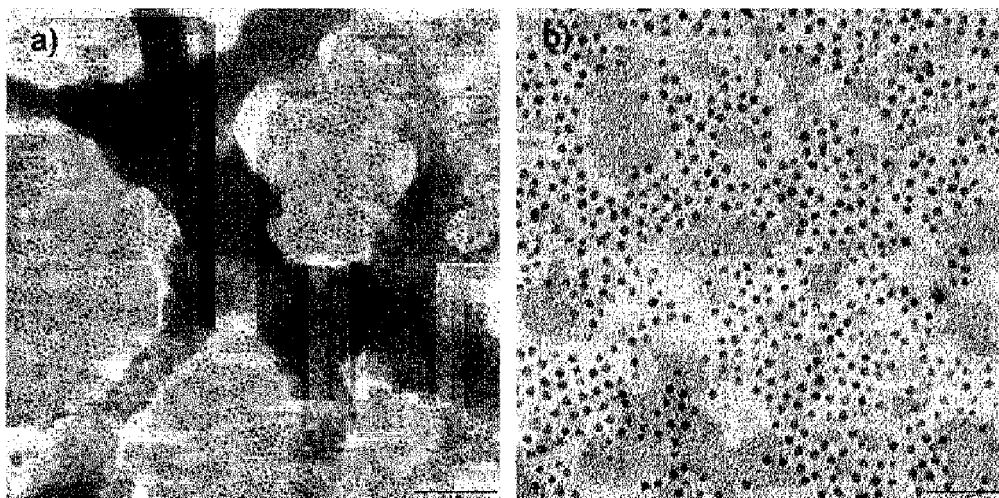


Fig. 3

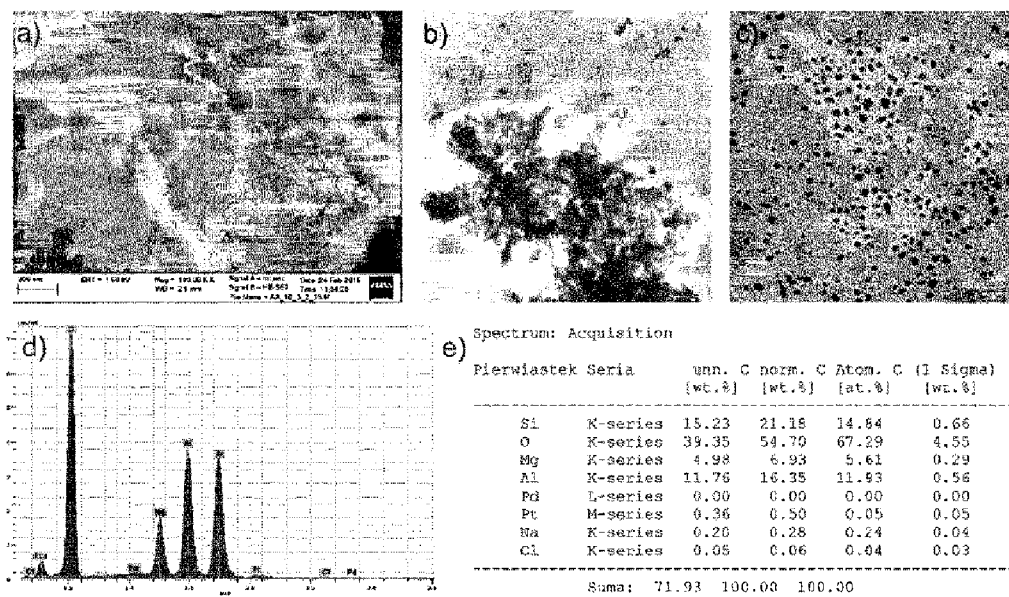
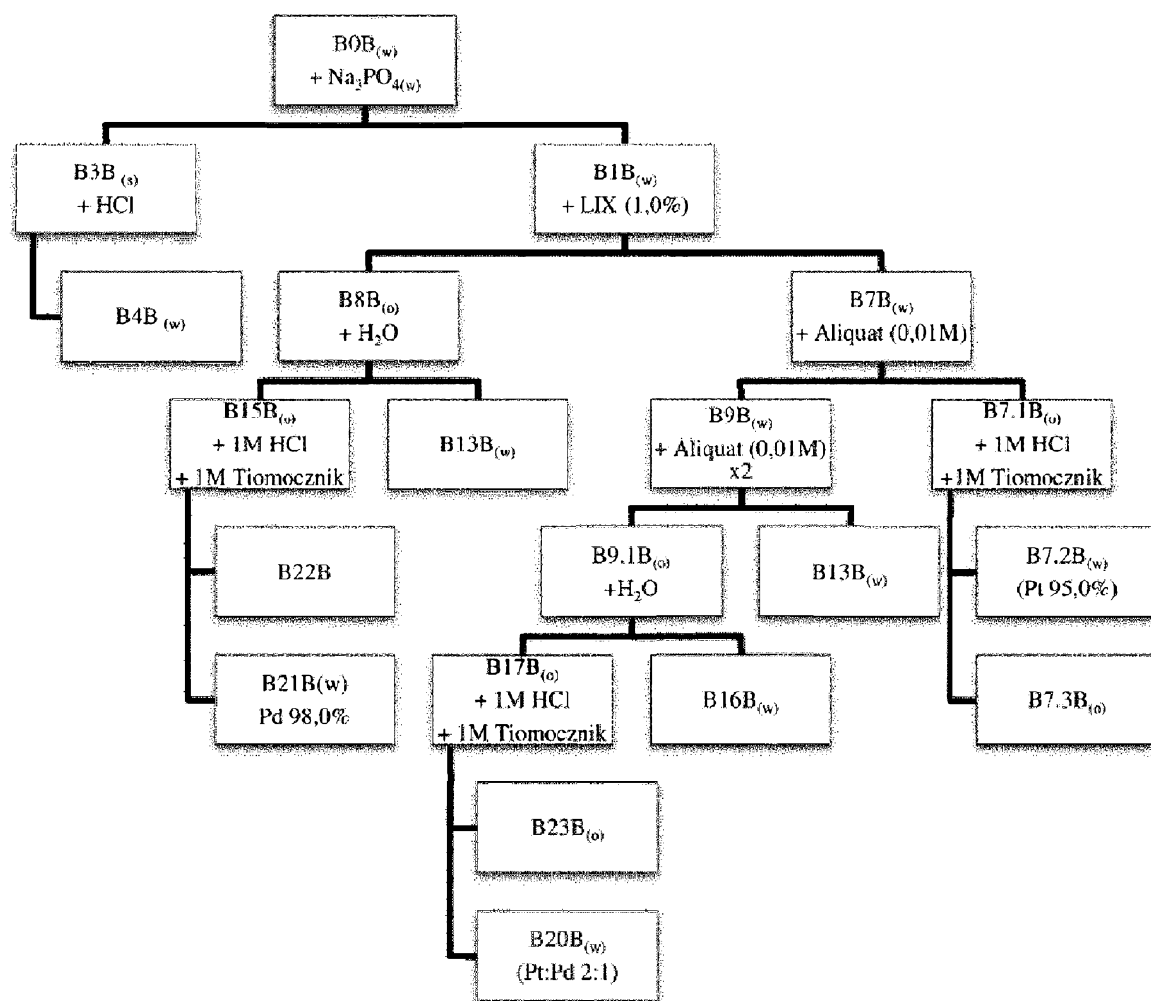


Fig. 4



Schemat 2

Fig. 5

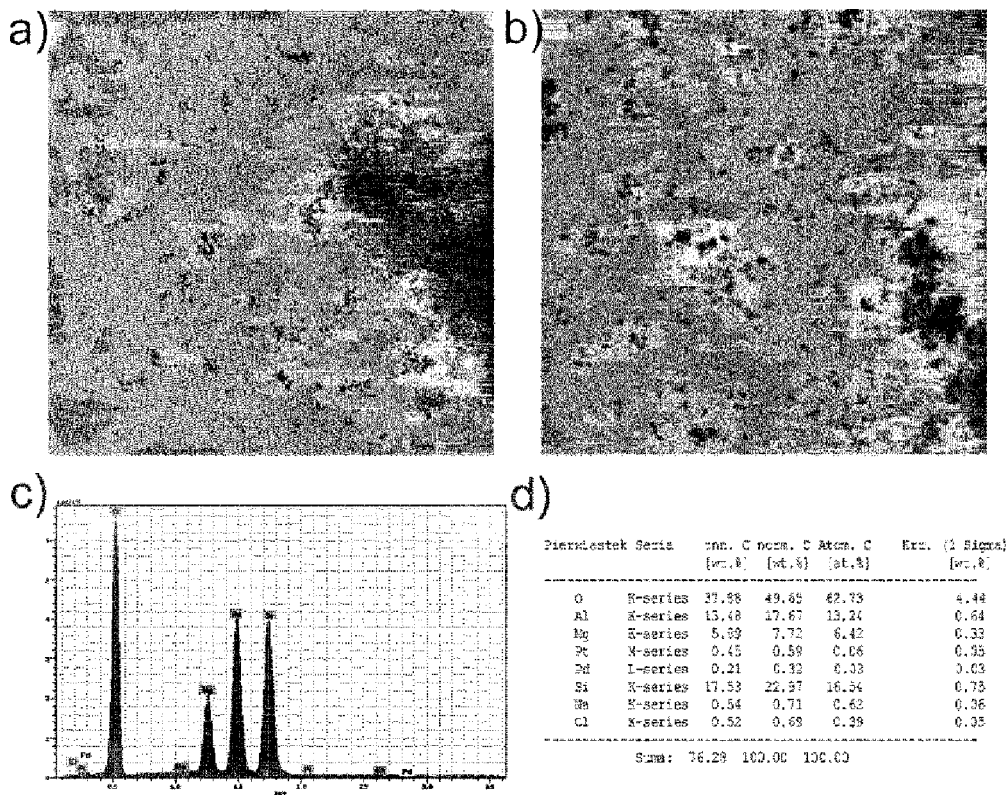


Fig. 6

