RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237384**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428274**

(51) Int.Cl.
C22B 11/00 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **19.12.2018**

(54) **Sposób rozdziału jonów Au(III) od Pt(IV) z wykorzystaniem modyfikowanych włókien węglowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.06.2020 BUP 14/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
06.04.2021 WUP 07/21

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
PAULA DYGAS, Nowa Sól, PL
MAGDALENA LUTY-BŁOCHO, Mogilany, PL
MAREK WOJNICKI, Kraków, PL
GRZEGORZ WŁOCH, Koźmice Wielkie, PL
MICHAŁ STĘPIEŃ, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 237384 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdziału jonów Au(III) od Pt(IV) z roztworów kwaśnych, z wykorzystaniem modyfikowanych włókien węglowych, przeznaczony do odzysku tych metali w procesach hydrometalurgicznych oraz recyklingu.

Metale szlachetne takie jak złoto oraz platyna są stosowane w wielu gałęziach przemysłu, zwłaszcza w motoryzacji oraz przemyśle chemicznym do produkcji katalizatorów, a także w jubilerstwie. Platyna wykorzystywana jest głównie w katalizatorach, z uwagi na jej wysokie własności katalityczne. Ponadto metal ten sam albo jako dodatek stopowy jest stosowany jako surowiec do wyrobów jubilerskich. Złoto również znajduje podobne zastosowania, a ponadto jest używane w formie barwnych koloidów jako materiał zdobniczy m.in. do szkła lub porcelany.

Zarówno złoto jak i platynę pozyskuje się z rud metali szlachetnych. Najczęściej występują jako metale towarzyszące rudom miedzi, niklu i siarczku żelaza. Sposób ich odzysku uzależniony jest od rodzaju pierwiastka oraz od typu złoża. Przykładowo, złoto, platyna oraz inne metale z grupy platynowców występują w szlamach anodowych powstających w procesie elektrolitycznego oczyszczania miedzi. Tam w wyniku prowadzonych procesów hydrometalurgicznych są oddzielane od srebra, a w kolejnym etapie od złota. Złoto zostaje zredukowane do metalu i odfiltrowane, a platyna wraz z palladem kierowane są do kolejnego etapu, w wyniku którego oba pierwiastki zostają zredukowane do postaci metalicznej. Po procesie pozostają roztwory odpadowe zawierające niewielkie ilości cennych metali, które mogą być dalej odzyskiwane np. metodą strąceniową.

Z uwagi na kurczące się zasoby naturalne metali szlachetnych, poszukiwane są alternatywne metody, które wykorzystują surowce wtórne.

Metale szlachetne odzyskuje się głównie w procesie recyklingu różnego rodzaju zużytych elementów takich jak katalizatory, złom elektroniczny lub jubilerski. Przetwarzanie odpadów nie tylko pozwala na odzyskanie cennych surowców metalicznych, ale również zapobiega wprowadzaniu toksycznych jonów metali do środowiska naturalnego.

Odzysk złota oraz platyny najczęściej odbywa się z użyciem takich metod jak: chemiczna redukcja, ekstrakcja lub na drodze elektrolitycznego osadzania metali. Materiały odpadowe pochodzące ze złomu elektronicznego i zawierające metale szlachetne poddawane są obróbce mechanicznej, która pozwala na rozdzielenie elementów złomu na metal, plastik, itp. Cenne metalowe elementy ługuje się w stężonych kwasach lub ich mieszaninach (tzw. wodzie królewskiej). Pozostałe po procesie roztwory zawierające cenne jony metali o stężeniu poniżej 1 g/dm^3 poddawane są obróbce, celem ich rozdziału.

Innym sposobem odzysku i rozdziału metali jest metoda polegająca na selektywnej ekstrakcji. Niestety bardzo często proces ten wymaga stosowania toksycznych, lotnych i drogich rozpuszczalników. Dodatkowo, w procesie konieczne jest użycie substancji reekstrahujących, a wydajność procesu jest uzależniona od ilości przeprowadzonych cykli, co wpływa na czas prowadzonego procesu.

Alternatywą dla metody strąceniowej oraz opartej na ekstrakcji jest sposób oparty na zjawisku adsorpcji. Jak wiadomo z publikacji M. Wojnicki, R.P. Socha, M. Luty-Błocho, K. Fitzner pt.: „Kinetic studies of the removal of Pt(IV) chloride complex ions from acidic aqueous solutions using activated carbon", Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, (2017) 120:715–734 oraz C.A. Snyders, C.N. Mpinga, S.M. Bradshaw, G. Akdogan, J.J. Eksteen pt. „The application of activated carbon for the adsorption and elution of platinum group metals from dilute cyanide leach solutions", Journal of the Southern African, Institute of Mining and Metallurgy (2013) 113:381–388, aktywny węgiel jako sorbent stanowi wciąż jeden z najbardziej efektywnych materiałów, ponieważ charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą, wysoką zdolnością adsorpcyjną, porowatą strukturą oraz bardzo niską toksycznością. Znane są sposoby, które wykorzystują aktywny węgiel o różnej porowatości, w formie np. peletów, brykietów, włókien węglowych, do adsorpcji jonów metali szlachetnych w tym jonów Au(III), Pd(II) oraz Pt(IV).

Z publikacji Rumi Chand i in. pt.: „Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions Rusing Poros carbon prepared from barley straw and rice husk", Minerals engineering 22 (2009) 1277–1282, znany jest sposób adsorpcji jonów Au(III), Pt(IV), Pd(II) i in. z roztworów chlorkowych na węglu aktywnym, wytwarzanym ze słomy jęczmiennej i plewy ryżowej.

Natomiast w publikacji S.A. Simanova i in. pt.: „Adsorption of palladium, platinum, and gold chloride complexes by carbon fibers with various structures", Fibre Chemistry, Vol. 40, No 4, 2008, pp. 365, ujawniono sposób adsorpcji kompleksów chlorkowych palladu, platyny i złota na powierzchni włókien węglowych.

W publikacji Z. Tu, S. Lu i in. pt. „Selective solid-phase extraction and separation of trace gold, palladium and platinum using activated carbon modified with ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoate", Microchimica Acta 173(1): 231–239, 2011, opisano proces rozdziału jonów Au(III) i Pt(IV) za pomocą aktywnych włókien węglowych modyfikowanych związkami enianu. Proces prowadzony był m.in. w środowisku 0,1 M kwasu solnego.

W publikacji S Chen, R. Xu i in. pt.: „Reduction-adsorption behavior of platinum ions on activated carbon fibers", J Mater Sci 42:9572–9581, 2007, ujawniono modyfikowane włókna węglowe, które wytworzono przez aktywację parą wodną, kwasem fosforowym lub chlorkiem cynku. Badania redukcji-adsorpcji dla Pt(IV) wykonane przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich wykazały, że jony Pt w roztworze były adsorbowane przez włókna węglowe, a następnie redukowane do metalicznej platyny, przy czym około 25% atomów platyny pozostało jako jony Pt(II) lub Pt(IV). Badanie XRD wykazało ponadto, że cząstki Pt na powierzchni ACF zostały skrystalizowane po ogrzaniu do 673 K.

W publikacjach R. Fu, H. Zeng i in. pt.: „The reduction of Pt(IV) with activated carbon fibers–An XPS study", Carbon 33: 657–661, 1995 oraz F. Ruowen, Z. Hanmin, L. Yun pt.: „The reduction property of activated carbon fibers", Carbon 31:1089–1094, 1993 również ujawniono, iż modyfikowane włókna węglowe są skutecznym środkiem redukującym dla wielu jonów o wysokim stopniu utlenienia, w tym jonów platyny(IV) oraz złota(III). Autorzy publikacji przeprowadzili reakcję redukcji przez mieszanie około 0,1 g włókien węglowych ze 100 ml roztworu zawierającego 600–1000 ppm jonów Pt(IV), przy różnych wartościach pH. Następnie włókna odfiltrowano, przepłukano wodą i wysuszono w temperaturze poniżej 50°C. Modyfikacja włókien była poprzedzona ich wstępną impregnacją wodorofosforanem (V) amonu, a następnie zwęglaniem w atmosferze obojętnej. Proces modyfikacji polegał na działaniu na włókna węglowe parą wodną. Badania autorów obu publikacji potwierdziły, że aktywne włókna otrzymane tym sposobem doskonale adsorbowały i redukowały zarówno jony Pt(IV) jak i Au(III).

Ze zgłoszenia patentowego CN1445373 A także znany jest sposób adsorbowania jonów metali szlachetnych z wykorzystaniem modyfikowanych włókien węglowych. Modyfikacja włókien węglowych odbywała się za pomocą organicznego czynnika chelatującego (ditizonu i fenantroliny), który sprzyjał procesowi adsorpcji. Proces adsorpcji jonów metali szlachetnych prowadzono w roztworze zawierającym jony metali szlachetnych, w którym umieszczono włókna węglowe i całość mieszano w temperaturze 10–60 C przez 12–48 godzin, a następnie filtrowano celem rozdzielenia substancji stałych i ciekłych.

Istota sposobu rozdziału jonów Au(III) od Pt(IV) z roztworów kwaśnych z wykorzystaniem modyfikowanych włókien węglowych, polegającego na wytrąceniu z mieszaniny zawierającej chlorkowe jony złota Au(III) i platyny Pt(IV) najpierw osadu metalicznego złota, a następnie z pozostałego filtratu wytrąceniu metalicznej platyny na drodze chemicznej redukcji, charakteryzuje się tym, że najpierw modyfikuje się włókna węglowe za pomocą mieszaniny stężonych kwasów: siarkowego i azotowego użytych w proporcji objętościowej od 3 : 1 do 1 : 1, przy czym na 1 g włókien węglowych stosuje się 20–100 ml mieszaniny kwasów, całość miesza przez okres do 5 dni, aż do uzyskania niebieskiego zabarwienia zawiesiny, którą następnie rozcieńcza się wodą dejonizowaną, filtruje, a uzyskany osad przepłukuje 1–10% roztworem kwasu solnego w ilości co najmniej 200 ml, następnie przepłukuje się co najmniej dwukrotne wodą dejonizowaną, po czym uzyskane modyfikowane włókna węglowe suszy się w temperaturze do 80°C, przez okres do 12 godzin. Uzyskane modyfikowane włókna węglowe suszy się w temperaturze 80°C, przez okres do 12 godzin i dodaje je w ilości 0,01–0,1 g do 10–1000 ml roztworu chlorkowego zawierającego mieszaninę jonów Au(III) o stężeniu 0,001–100 mM i jonów Pt(IV) o stężeniu 0,001–100 mM, a także kwas L-askorbinowy i/lub kwas D-askorbinowy o stężeniu co najmniej 1,5-krotnie wyższym niż stężenie jonów Au(III). Następnie całość wytrząsa się przez okres 1-24 godzin w środowisku kwaśnym, przy pH w zakresie 1–3, z szybkością 150–700 obr/min i częstotliwością 2–12 Hz, w temperaturze 20–80°C, uzyskując zawieszone w roztworze skupiska zawierające naprzemiennie ułożone warstwy składające się z agregatów nanocząstek metalicznego złota przyczepionych do otaczających je włókien węglowych, odfiltrowuje je, przemywa wodą i suszy, a z pozostałego filtratu wytrąca się metaliczną platynę znanymi metodami.

Sposób rozdziału jonów Au(III) od Pt(IV) z wykorzystaniem modyfikowanych włókien węglowych, według wynalazku jest prosty, szybki i wykorzystuje łatwo dostępne, nietoksyczne oraz tanie materiały takie jak włókna węglowe oraz kwas askorbinowy. Zastosowanie określonych parametrów wytrząsania powoduje redukcję jonów Au(III) do metalicznego złota w ciągu zaledwie 15 min, a następnie łączenie ich w agregaty w okresie do 24 godzin, czemu sprzyja zwłaszcza dodatek kwasu askorbinowego. Pod-

czas wytrząsania powstają skupiska zawierające naprzemiennie ułożone warstwy składające się z agregatów nanocząstek metalicznego złota i otaczających je włókien węglowych (budowa typu tzw. Core - shell), co znacznie ułatwia prowadzenia procesu filtracji. Do filtrowania nie muszą być stosowane drogie nanofiltry, ale wystarczy zwykły sączek filtracyjny. Proces wyróżnia się wysokim stopniem separacji obu metali. W roztworze nie pozostają nanoodpady złota, a jedynie jony platyny, które następnie mogą być zredukowane do czystego metalu znanymi technikami, wykorzystującymi takie reduktory jak borowodorek sodu, wodór itp. Istotne znaczenie ma również pH utrzymywane w zakresie 1–3, ponieważ w warunkach pH powyżej 3 modyfikowane włókna węglowe adsorbują kwas askorbinowy na swojej powierzchni, który następnie redukuje jony Au(III) do metalicznego złota i roztwór zabarwia się na intensywnie czerwony kolor, co utrudnia proces filtracji.

Przedmiot wynalazku został określony w poniższych przykładach wykonania i na rysunku, na którym pokazano: na fig. 1 rzeczywisty widok skupisk osadzonych na sączku filtracyjnym po procesie filtracji, na fig. 2 widok ułożenia warstw w skupiskach, a na fig. 3 i 4 obrazy mikroskopowe włókien węglowych z przyczepionymi do nich aglomeratami złota w różnych powiększeniach.

Przykładów tych nie należy jednak traktować jako ograniczające istotę rozwiązania czy zawężające zakres ochrony wynalazku, gdyż stanowią one jedynie jego ilustrację.

P r z y k ł a d 1

Przeprowadzono modyfikację włókien węglowych w następujący sposób: 2,5 g włókien węglowych zmieszano z 44 ml kwasu siarkowego i 29 ml kwasu azotowego. Mieszanie prowadzono pod dygestorium dodając składniki stopniowo przez 30 minut, z uwagi na możliwość eksplozji. Całość mieszano pod wyciągiem jeszcze przez 5 dni, aż do momentu, w którym nie obserwowano już ulatniania się gazów o żółtym zabarwieniu i kolor uzyskanej zawiesiny zmienił się z żółtego na niebieski. Otrzymaną zawiesinę rozcieńczono 2 litrami wody dejonizowanej, a następnie przefiltrowano na sączku. Uzyskany osad przepłukano 250 ml 5 % roztworu kwasu solnego, zaś nadmiar kwasu usunięto następnie poprzez dwukrotne przepłukanie osadu wodą dejonizowaną. Odsączone włókna węglowe suszono w temperaturze 80°C przez 12h.

Tak modyfikowane włókna węglowe dodano w ilości 0,0125 g do kolby o pojemności 50 ml, całkowicie wypełnionej mieszaniną jonów Au(III) o stężeniu 0,4 mM i jonów Pt(IV) o stężeniu 0,1 mM, a także kwasem L-askorbinowym o stężeniu 0,6 mM i 0,1 molowym kwasem solnym. Całość wytrząsano przez 24 godziny, przy pH = 1, z szybkością 300 obr/min i częstotliwością 2 Hz, w temperaturze 40°C, uzyskując zawieszone w roztworze skupiska zawierające naprzemiennie ułożone warstwy składające się z agregatów nanocząstek metalicznego złota o rozmiarze 20–50 nm, przyczepionych do otaczających je włókien węglowych, które odfiltrowano przy użyciu sączka filtracyjnego. Rzeczywisty widok skupisk osadzonych na sączku filtracyjnym po procesie filtracji przedstawiono na fig. 1, a na fig. 2 pokazano schematycznie ułożenie warstw w skupiskach: nanocząstek metalicznego złota 1 oraz włókien węglowych 2. Natomiast obraz mikroskopowy włókien węglowych z przyczepionymi do nich aglomeratami złota przedstawiono na fig 3 (powiększenie 100 – krotne) oraz na fig. 4 (powiększenie 2500 – krotne).

Następnie odfiltrowane skupiska przemyto wodą dejonizowaną i wysuszono w temperaturze 50°C. Z pozostałego filtratu wytrącono metaliczną platynę na drodze chemicznej redukcji za pomocą borowodorku sodu. Wyniki przeprowadzonej analizy MP-AES (z ang. *Microwave Plasma Atomie Emission Spectroscopy*) wykazały, że w filtracie pozostało 99,6% platyny.

Przeprowadzono ponadto analizę składu pierwiastkowego metodą EDS (z ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*). Udział masowy złota i platyny w odfiltrowanych skupiskach dla trzech wybranych obszarów przedstawiono w poniższej tabeli. Dokładność metody wynosiła 5%.

T a b e l a

Analizowany obszar	Au, % wagowe	Pt, % wagowe
1	96,80	3,20
2	96,64	3,36
3	96,86	3,14

P r z y k ł a d 2

Włókna węglowe modyfikowane jak w przykładzie 1, dodano w ilości 0,01 g do kolby o pojemności 50 ml, całkowicie wypełnionej mieszaniną jonów Au(III) o stężeniu 0,4 mM i jonów Pt(IV) o stężeniu 0,1

mM, a także kwasem D-askorbinowym o stężeniu 0,6 mM i 0,1 molowym kwasem solnym. Całość wytrząsano przez 24 godziny, przy pH=1, z szybkością 200 obr/min i częstotliwością 3 Hz, w temperaturze 60°C, uzyskując zawieszone w roztworze skupiska zawierające naprzemiennie ułożone warstwy składające się z agregatów nanocząstek metalicznego złota o rozmiarze 20–50 nm, przyczepionych do otaczających je włókien węglowych, które odfiltrowano przy użyciu sączka filtracyjnego. Następnie przemyto je wodą dejonizowaną i wysuszono w temperaturze 50°C. Z pozostałego filtratu wytrącono metaliczną platynę na drodze chemicznej redukcji za pomocą borowodorku sodu.

Przykład 3

Włókna węglowe modyfikowane jak w przykładzie 1, dodano w ilości 0,02 g do kolby o pojemności 50 ml, całkowicie wypełnionej mieszaniną jonów Au(III) o stężeniu 0,4 mM i jonów Pt(IV) o stężeniu 0,1 mM, a także kwasem L-askorbinowym o stężeniu 0,3 mM, D-askorbinowym o stężeniu 0,3 mM i 0,1 molowym kwasem solnym. Całość wytrząsano przez 24 godziny, przy pH=1, z szybkością 150 obr/min i częstotliwością 6 Hz, w temperaturze 50°C, uzyskując zawieszone w roztworze skupiska zawierające naprzemiennie ułożone warstwy składające się z agregatów nanocząstek metalicznego złota o rozmiarze 20–50 nm, przyczepionych do otaczających je włókien węglowych, które odfiltrowano przy użyciu sączka filtracyjnego. Następnie przemyto je wodą dejonizowaną i wysuszono w temperaturze 50°C. Z pozostałego filtratu wytrącono metaliczną platynę na drodze chemicznej redukcji za pomocą borowodorku sodu.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób rozdziału jonów Au(III) od Pt(IV) z wykorzystaniem modyfikowanych włókien węglowych, polegający na wytrąceniu z mieszaniny zawierającej chlorkowe jony złota Au(III) i platyny Pt(IV) najpierw osadu metalicznego złota, a następnie z pozostałego filtratu wytrąceniu metalicznej platyny na drodze chemicznej redukcji, **znamienny tym**, że najpierw modyfikuje się włókna węglowe za pomocą mieszaniny stężonych kwasów: siarkowego i azotowego użytych w proporcji objętościowej od 3 : 1 do 1 : 1, przy czym na 1 g włókien węglowych stosuje się 20–100 ml mieszaniny kwasów, całość miesza przez okres do 5 dni, aż do uzyskania niebieskiego zabarwienia zawiesiny, którą następnie rozcieńcza się wodą dejonizowaną, filtruje, a uzyskany osad przepłukuje 1–10% roztworem kwasu solnego w ilości co najmniej 200 ml, następnie przepłukuje się go co najmniej dwukrotne wodą dejonizowaną, po czym uzyskane modyfikowane włókna węglowe suszy się w temperaturze do 80°C, przez okres do 12 godzin i dodaje je w ilości 0,01– 0,1 g do 10–1000 ml roztworu chlorkowego zawierającego mieszaninę jonów Au(III) o stężeniu 0,001–100 mM i jonów Pt(IV) o stężeniu 0,001–100 mM, a także kwas L-askorbinowy i/lub kwas D-askorbinowy o stężeniu co najmniej 1,5–krotnie wyższym niż stężenie jonów Au(III), następnie całość wytrząsa się przez okres 1–24 godzin w środowisku kwaśnym, przy pH w zakresie 1–3, z szybkością 150–700 obr/min i częstotliwością 2–12 Hz, w temperaturze 20–80°C, uzyskując zawieszone w roztworze skupiska zawierające naprzemiennie ułożone warstwy składające się z agregatów nanocząstek metalicznego złota, przyczepionych do otaczających je włókien węglowych, odfiltrowuje je, przemywa wodą i suszy, a z pozostałego filtratu wytrąca się metaliczną platynę znanymi metodami.

Rysunki

Fig. 1

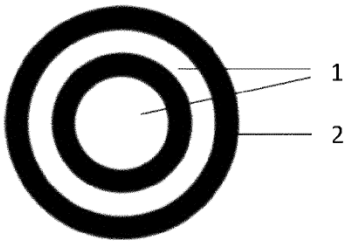

Fig. 2

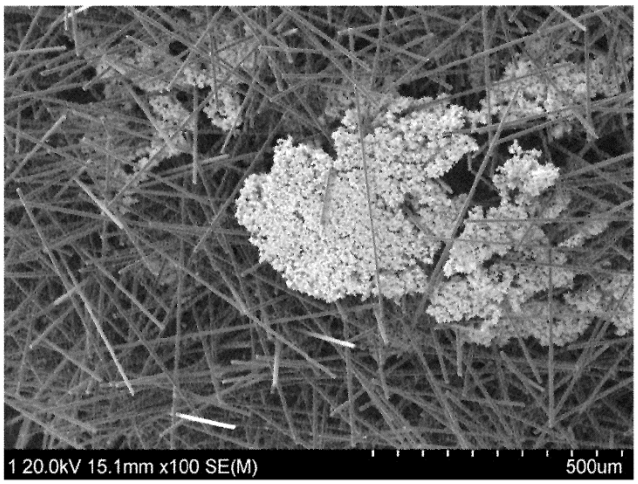

Fig. 3

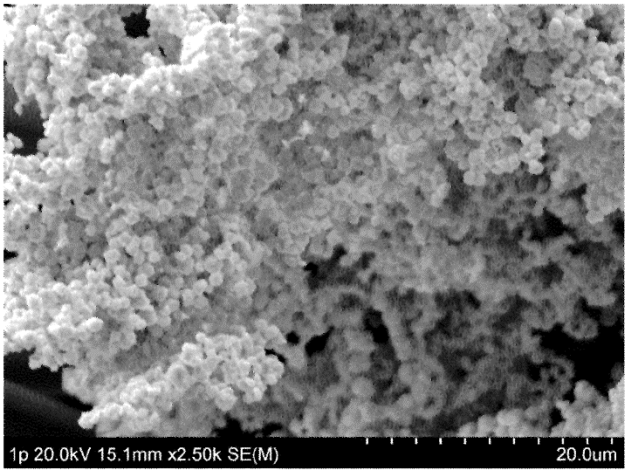

Fig. 4