

بازیابی انتخابی پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل آگزوز خودرو به کمک نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته

مسعود حسنی^۱، احمد خدادادی^{۱*}، سید محمدجواد کلینی^۱

۱. گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس تهران، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>با توجه به کاربردهای فراوان و گران‌قیمتی فلزات گروه پلاتین و نبود ذخایر و معادن گسترده از این فلزات در سطح دنیا، بازیابی آن‌ها از منابع ثانویه به‌شدت مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش بازیابی هیدرومتالورژیکی پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل بررسی شد. بدین منظور پس از آماده‌سازی و خردایش کاتالیست‌ها، لیچینگ توسط HCl و در حضور HNO₃ انجام شد. بازیابی و استخراج این فلزات از محلول اسیدی توسط نانوذرات مگنتیت انجام شد. ابتدا نانوذرات مگنتیت توسط روش هم‌رسوبی (هم‌رسوبی فریک و فرو آهن) در حضور هیدروکسید آمونیوم سنتز شدند. به دلیل عدم پایداری و تمایل به آگلومره شدن این نانوذرات در محلول، سطح آن‌ها توسط سورفکتانت سیلیکاته پوشش داده شد. نانوذرات پایدار شده در محلول اسیدی توسط آلکوکسی سیلان حاوی گروه عاملی شدند که توانایی جذب پلاتین به‌صورت انتخابی را دارد. درنهایت در مدت زمان کمتر از ۱۵ دقیقه حدود ۹۱ درصد پلاتین از محلول لیچ بر روی نانوذرات مگنتیت جذب شد.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۳ آذر ۹۳ دریافت پس از اصلاح: ۲۸ شهریور ۹۴ پذیرش نهایی: ۱۷ آبان ۹۴</p> <p>کلمات کلیدی: پلاتین نانوذرات مگنتیت پوشش سطحی بازیابی</p>

حقوق ناشر محفوظ است.

* عهده دار مکاتبات
akdarban@modares.ac.ir

۱- مقدمه

فلزات گروه پلاتین (PGMs) که عبارتند از روتنیم (Ru)، رودیم (Rh)، پالادیوم (Pd)، اسمیم (Os)، ایریدیوم (Ir) و پلاتینیوم (Pt)، از نظر صنعتی و اقتصادی اهمیت زیادی دارند. این فلزات به همراه طلا و نقره به عنوان فلزات گرانبها شناخته می‌شوند [۱].

یکی از موارد مهم استفاده‌ی این فلزات به کارگیری آن‌ها در آگروز خودرو به عنوان مبدل کاتالیستی^۱ است. به طور میانگین هر خودرو در یک دوره ۱۰ ساله، ۱۵ میلی‌گرم گاز سمی و خطرناک تولید می‌کند که با استفاده از مبدل‌های کاتالیستی ۹۸٪ از این میزان کاسته می‌گردد. بنابراین قوانینی در دنیا به تصویب رسیده‌اند و یا در حال مصوب شدن هستند که تمامی خودروهای تازه‌ساخت را ملزم به استفاده از مبدل‌های کاتالیستی می‌کند. پیش‌بینی می‌شود که این قوانین از انتشار ۱۲ بلیون میلی‌گرم از گازهای سمی جلوگیری می‌کنند [۲].

در سال ۲۰۱۳ میزان تقاضای جهانی پلاتین ۸/۴ میلیون اونس و میزان تولید جهانی این فلز ۵/۷ میلیون اونس اعلام شد که نشان از عدم تعادل در عرضه و تقاضا داشت. بنابراین در این سال حدود ۲/۱ میلیون اونس پلاتین از منابع ثانویه بازیابی شد اما همچنان جهان با کمبود ۶۰۵ هزار اونسی در عرضه و تقاضای پلاتین مواجه بود [۳]. منابع اولیه فلزات گروه پلاتین تنها در آفریقای جنوبی، روسیه، آمریکا و کانادا وجود دارد [۴]. کمبود معادن پلاتین در دنیا و انباشت این فلز به عنوان کالای سرمایه‌ای از دلایل عدم تعادل در عرضه و تقاضاست. که این امر بازیابی این فلزات از منابع ثانویه را افزایش داده است.

سه روش اساسی شامل فرآیندهای پیرومتالورژی، تبخیر فاز گازی و هیدرومتالورژی برای بازیابی فلزات گروه پلاتین پیشنهاد شده است [۵-۶] که روش هیدرومتالورژی به دلایل سادگی و عدم پیچیدگی فرآیند، هزینه‌ی پایین‌تر و انتخابی عمل کردن بیشتر مورد توجه بوده است [۷].

ماتیچه و همکاران^۲ [۸] با بررسی محلول‌های هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک، اسید هیدروکلریدریک و اسید سولفوریک و تیزاب به این نتیجه رسیدند که پلاتین به طور کامل در محلول تیزاب حل می‌شود ولی به میزان مطلوب در اسیدهای معدنی به تنهایی حل نمی‌شود. آکاسیا و همکاران^۳ [۹] نیز انحلال پلاتین در محلول‌های HF ، NaF ، HCl ، HNO_3 و ترکیب

دوتایی از آن‌ها را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که انحلال‌پذیری پلاتین در این محلول‌ها در قیاس با تیزاب مطلوب نیست. روش‌های دیگری برای استخراج پلاتین مانند انحلال در محلول سیانید در دمای بالا [۱۰]، استفاده از محلول اسید سولفوریک [۱۱]، استفاده از گاز فلوئور و محلول HF [۱۲] نیز در مقالات پیشنهاد شده است. از میان موارد پیشنهاد شده، روش انحلال در محلول تیزاب (Aqua Regia) بهترین گزینه است، زیرا نسبت به دیگر روش‌ها میزان استخراج بالاتری داشته که به علت گرانبه‌ی پلاتین دستیابی به بالاترین بازدهی حائز اهمیت است [۱۳-۱۴]. همچنین این روش برای انواع کاتالیست‌ها (با ترکیبات مختلف از فلزات گروه پلاتین) قابل به کارگیری است و نسبت به وجود دیگر عناصر فلزی حساس نیست. در مقابل به طور نمونه استخراج با سیانید نسبت به حضور عنصر آهن حساس است و باعث پایین آمدن خلوص محصول می‌شود [۱۱]. همچنین استخراج با محلول تیزاب از نظر سادگی فرآیند و عدم نیاز به دما و فشار بالا، در مجموع روش مناسب‌تری در مقیاس صنعتی است.

در مرحله‌ی جذب پلاتین از محلول، محققان عمدتاً به روش‌های SX و تبادل یونی پرداخته‌اند.

به منظور جذب پلاتین محققان حلال‌هایی نظیر P-50 Oxime [۱۵]، Aliquat 336 [۱۶]، Alamine 300 [۱۷]، نمک‌های چهار ظرفیتی فسفونیم نظیر تترا دسیل فسفونیم [۱۸-۱۹]، LIX 841 [۲۰]، رزین تبادل یونی آمونیومی AGI-X8 [۲۱]، رزین تبادل یونی AMBERJET 4200 [۱۰] را بکار بردند. این روش‌های بازیابی پرهزینه و زمان‌بر هستند و مقادیر زیادی پسماند و پساب شیمیایی بر جای می‌گذارد.

استفاده از نانوذرات مگنتیت به عنوان جاذب یون فلزی از محلول به دلیل سادگی فرآیند، هزینه‌ی پایین و عدم نیاز به مرحله‌ی شستشو منجر به گسترش این روش شده است. تحقیقات گسترده‌ای در ارتباط با بازیابی و یا حذف فلزات از محلول توسط اکسیدهای آهن نظیر هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، مگنتیت (Fe_3O_4) و گوتیت (FeOOH) انجام شده است [۲۳] و [۲۲]. واتا و همکاران^۴، استخراج کبالت از محلول آبی سیانیدی توسط نانوذرات مگنتیت را بررسی کردند [۲۴] و به این نتیجه رسیدند که توانایی جذب کمپلکس $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ با سینتیک استخراج بالا را دارد. هو و همکاران^۵، به بررسی حذف کمپلکس CrO_4^{2-} از پساب توسط نانوذرات پرداختند [۲۵]. جذب طلا به کمک گوتیت نیز توسط ماچسکی و همکاران بررسی شد [۲۶].

¹ catalytic converter² Maije et al³ Acacia et al⁴ Vatta et al⁵ Hu et al

جدول (۱) ترکیب شیمیایی کاتالیست

عنصر	Pt	Pd	Rh	Al	Mn	Ni	Fe
غلظت (mg/l)	۹۱/۴	۸۷/۶	۱۱/۴	۱۷۶۵	۴۳۶	۱۲۳۹	۸۹

لیچینگ استفاده شد و برای تنظیم دما، در طول آزمایش از صفحه داغ استفاده شد. میزان مشخصی از هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید درون بشر ریخته شده و پس از رسیدن به دمای لازم، نمونه به بشر اضافه شد. برای اندازه گیری مقدار پلاتین، در بازه های زمانی مشخص، ۱ ml از محلول نمونه گیری و با استفاده از آب مقطر رقیق شد. تمامی آنالیزها با استفاده از دستگاه ICP موجود در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران واقع در کرج انجام گرفت.

۲-۳- سنتز نانوذرات مگنتیت

به منظور ساخت نانو ذرات مگنتیت از روش هم رسوبی شیمیایی استفاده گردید. ۰/۸۶ گرم کلرید آهن (II) و ۲/۳۵ گرم کلرید آهن (III) در ۲۰ میلی لیتر محلول اسید کلریدریک حل و در محفظه آزمایش که یک بالن سه دهانه بود به مدت ۴ دقیقه با فرو بردن نازل گاز آرگون در محلول، اکسیژن زدایی گردیدند. در ادامه در حالی که دمش گاز آرگون در بالای محلول ادامه داشت، پلی اتیلن گلیکول به محلول اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه محلول همزده شد تا پلی اتیلن گلیکول کاملا در محلول حل گردد. سپس دمش گاز آرگون قطع گردید و محفظه ساخت نانو ذرات که یک بالن سه دهانه بود، کاملا درزبندی شد. همچنین محلول سود که قبلا با آرگون اکسیژن زدایی شده بود به کندی و به صورت قطره قطره توسط یک بورت به محلول نمک های آهن اضافه گردید. با رسیدن میزان pH به ۱۱ رنگ محلول از زرد به سیاه تغییر یافت که نشان دهنده تشکیل نانو ذرات اکسید آهن بود. در ادامه رسوب به دست آمده تحت تأثیر یک آهن ربا از بقیه محلول جدا گردید. نانو ذرات ۳ مرتبه توسط آب مقطر شستشو داده شدند تا به pH خنثی برسند. در نهایت ذرات به مدت ۴ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه کاملا خشک شدند.

۲-۴- تشکیل یک لایه سطحی بر روی نانوذرات مگنتیت

در این پژوهش برای ایجاد پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت از روش استوبر سل - ژل^۶ استفاده شد که شامل دو مرحله هیدرولیز و تراکم پذیری است. بنا بر دستورالعمل این

قابلیت جذب انتخابی پلاتین موجود در محلول توسط نانوذرات مگنتیت تاکنون بررسی نشده است. در این پژوهش به بررسی انتخابی بازیابی فلز پلاتین موجود در کاتالیست آگروز خودرو به کمک نانوذرات مگنتیت پرداخته شد.

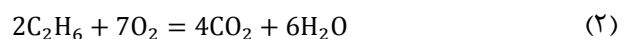
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش ها

تمامی واکنشگرهای شیمیایی استفاده شده در این پژوهش ساختهی شرکت مرک هستند. به منظور سنتز نانوذرات مگنتیت از کلریدهای آهن دو و سه ظرفیتی به صورت های (FeCl₂.4H₂O) و (FeCl₃.6H₂O) استفاده شد. در مرحله ایجاد پوشش سطحی از هیدروکسید آمونیوم (25% NH₄OH)، تتراایتل اورتو سیلیکات (99% TEOS) استفاده شد. در مرحله لیچینگ نیز از اسید نیتریک (65% HNO₃) و هیدروکلریک-اسید (37% HCl) استفاده شد.

۲-۲- آزمایش های لیچینگ

کاتالیست مورد استفاده از آگروز خودروی زانتیا تهیه شد. ابتدا توسط سنگ جت محفظه خارجی آگروز برش داده شد تا کاتالیست جاسازی شده درون آن در دسترس قرار گیرد. کاتالیست در مسیر خروج گازهای سمی از آگروز خودرو قرار دارد و فلزات گروه پلاتین نقش اکسایشی در مسیر این گازها ایفا کرده و طبق واکنش های (۱) تا (۳) آن ها را به گازهایی با خطر زیست محیطی به مراتب کمتر اکسید می کنند:



برای انجام دقیق تر فرآیند از کاتالیست های موجود در سه آگروز استفاده شد. وزن هر کاتالیست حدود ۸۰۰ گرم بود که در نتیجه حدود ۲۴۰۰ گرم نمونه جهت انجام آزمایش های لیچینگ استفاده شد. در جدول (۱) نتایج آنالیز شیمیایی کاتالیست آورده شده است.

نمونه پس از جداسازی از محفظه توسط سنگ شکن و آسیا خرد شد. از بشر یک لیتری جهت انجام آزمایش های

^۶Stober Sol - Gel

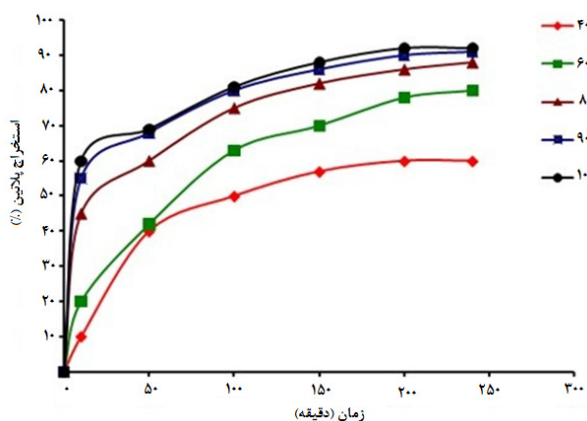
پارامترها در میزان انحلال بررسی شد که در نهایت شرایط بهینه انجام آزمایش‌های لیچینگ به صورت ذیل به دست آمد: غلظت هیدروکلریک اسید ۱۲ مولار، غلظت نیتریک اسید ۹/۵ مولار، دور همزن ۴۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و در مدت زمان ۲۰۰ دقیقه. که در این شرایط حدود ۹۱ درصد استخراج پلاتین حاصل گردید. در شکل (۱) تأثیر دما بر نرخ انحلال پلاتین نشان داده شده است.

۳-۲- نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته

نانوذرات مگنتیت به دلیل خاصیت بالای مغناطیسی تمایل به جذب یکدیگر را نیز دارند. برای حل این مشکل عدم پایداری در محلول‌های آبی، سطح نانوذرات مگنتیت را با سطح‌سازهایی ویژه پوشش می‌دهند انواع مختلفی از مواد آلی و غیرآلی به عنوان سطح‌ساز نانوذرات مگنتیت بکار گرفته شده‌اند. نقش این سطح‌سازها جلوگیری از آگلومره شدن و جذب نانوذرات آهن به یکدیگر، عدم انحلال این ذرات در محیط‌های اسیدی و نیز افزایش مقاومت مکانیکی آن‌هاست. [۲۷-۲۸]. یکی از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین سطح‌سازها در زمینه پوشش سطحی نانوذرات، سطح‌سازهای سیلیکاته است.

جدول (۲) مقادیر پارامترهای آزمایشگاهی

مقدار	پارامتر
۱۰۰، ۹۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰	دما (درجه سانتیگراد)
۱۳، ۱۲، ۱۰، ۸/۵، ۶	غلظت اسید هیدروکلریک (مولار)
۱۱، ۹/۵، ۸/۵، ۷/۵، ۵	غلظت اسید نیتریک (مولار)
۶۰۰، ۴۰۰، ۲۰۰، ۰	دور همزن (دور بر دقیقه)
۴۰، ۲۰، ۱۰	نسبت جامد به مایع (گرم بر لیتر)



شکل (۱) تأثیر دما بر نرخ انحلال پلاتین موجود در اکزوز خودرو

روش مقدار ۱ میلی‌گرم از نانوذره مغناطیسی در ۱۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه تحت سونیکاسیون حل شد. سپس ۳ میلی‌لیتر از نانوذره مغناطیسی در محلول ۱۴ میلی‌لیتر آب و ۱۴ میلی‌لیتر اتانول و ۳ میلی‌لیتر آمونیوم ریخته شد. برای آماده‌سازی محلول TEOS (تترا اتیل اورتو سیلیکات)، ۱ میلی‌لیتر از این محلول در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول حل و سپس به محلول حاوی نانوذره اضافه شد و به مدت ۴ ساعت بر روی همزن در دمای آزمایشگاه قرار داده شد. محلول نهایی در مدت زمان ۱۰ دقیقه با ۱۴۰۰۰ RPM سانتریفیوژ و در نهایت نانوذره پوشش داده شده با سیلیکا توسط میدان مغناطیسی از محلول جدا شد. [۲۷].

۲-۵- اتصال گروه‌های عاملی به نانوذرات مگنتیت سیلیکاته

نانوذرات مگنتیت حاوی سطح‌ساز سیلیکاته، توسط ارگانوسیلان فسفین، پوشش سطحی داده شدند. روند آزمایشگاهی جهت انجام این پوشش به شرح ذیل انجام گرفت: ابتدا ۱۲۰ میلی‌گرم نانوذرات مگنتیت در ۸۰۰ میلی‌لیتر اتانول ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد. سپس ۲۰۰ میلی‌مول از لیگاند دی فنیل فسفین اتیل تری اتوکسی سیلان به محلول اضافه و به مدت ۴۸ ساعت همزده شد. پس از آن مواد جامد باقیمانده توسط نیروی مغناطیسی از محلول جدا و توسط محلول ۸۰٪ اتانول/آب شسته شد. در نهایت این نانوذرات در دمای محیط قرار داده شد تا خشک و آماده‌ی استفاده گردد.

۲-۶- آزمایش‌های جذب

آزمایش‌های جذب به صورت بیج انجام گرفت. بین آزمایش‌ها با در تماس قرار دادن مقادیر مشخص از نانوذرات مگنتیت حاوی پوشش سیلیکاته و گروه‌های عاملی با محلول، در ظرف شیشه‌ای آزمایشگاهی، در غلظت‌های مختلف اسید هیدروکلریک در دمای محیط (حدود ۲۵ درجه سانتیگراد) انجام شد. پس از تماس در مدت زمان مطلوب، فاز آبی توسط نیروی مغناطیسی با شدت میدان ۴۰۰۰ گوس از فاز جامد جدا شد. در نهایت از فاز مایع در بازه‌های زمانی مشخص، نمونه گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- لیچینگ

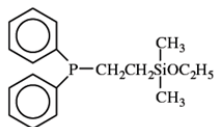
در جدول (۲) شرایط آزمایشگاهی به کار گرفته شده نشان داده شده است. با ثابت نگاه داشتن یکی از پارامترها، اثر سایر

بازیابی انتخابی پلاتین از کاتالیستهای مستعمل آگروز خودرو به کمک نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته

انجام گرفته است ولی نانوذرات مگنتیت دچار پدیده‌ی آگلومراسیون هستند که این امر موجب کاهش سطح ویژه نانوذرات و در نتیجه کاهش راندمان فرآیند می‌شود.

۳-۳- ایجاد گروه عاملی فسفینه بر روی نانوذرات

تمایل جذب فلزات گروه پلاتین بر روی فسفینها توسط قانون اسیدهای سخت و بازهای نرم توجیه پذیر است. فسفینها به‌عنوان بازهای نرم در نظر گرفته می‌شوند و فلزات گروه پلاتین به‌عنوان اسیدهای نرم شناخته می‌شوند [۳۱]. در این پژوهش از دی فنیل فسفین اتیل تری اتوکسی سیلان استفاده شد. ساختار این ارگانوسیلان به‌صورت ذیل است:

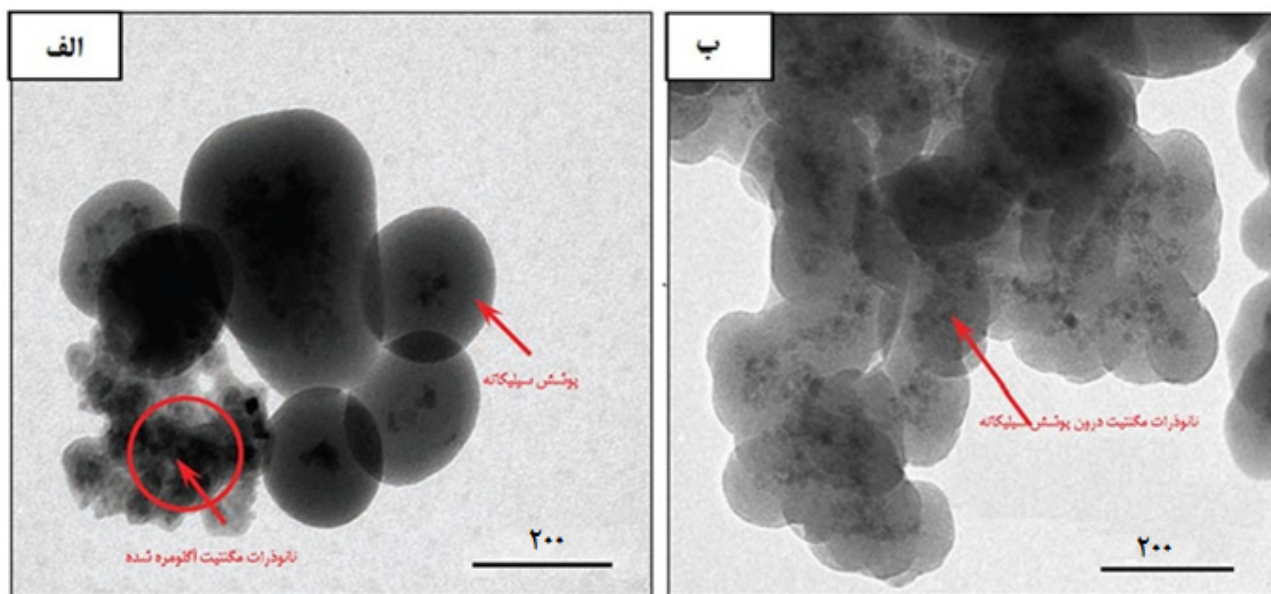


این ترکیب از یکسو حاوی گروه‌های سیلانول (Si-O-Si) است که قادر به اتصال بر روی نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته است و از سوی دیگر حاوی گروه‌های فسفینه است که قابلیت جذب انتخابی فلزات گروه پلاتین را دارا هستند. مکانیسم اتصال ارگانوسیلان انتخاب شده بر روی نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته در شکل (۳) به‌صورت شماتیک نشان داده شده است. همچنین مکانیسم جذب به‌صورت شکل (۴) است [۶].

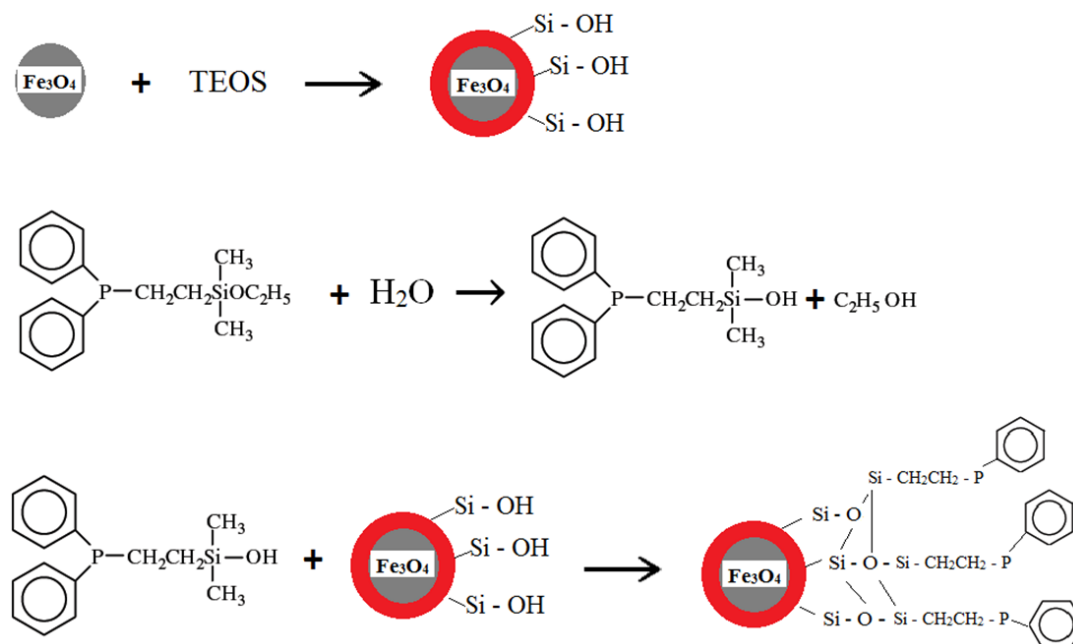
لایه‌های سیلیکاته ایجاد شده از نانوذرات در محیط اسیدی محافظت می‌کند و پایداری شیمیایی نانوذرات را افزایش می‌دهد. اما مهم‌ترین خاصیتش دارا بودن گروه‌های سیلانول (Si - OH) است. که می‌تواند با عوامل کوپلینگ مختلفی واکنش دهد و بنابراین لیگاندها و حلال‌های مختلفی را با خود حمل کند و در هنگام جذب در یک محلول با ترکیب دادن با یک استخراج‌کننده ویژه، توانایی جذب یک یون ویژه را داشته باشد [۲۹-۳۰].

در شکل (۲) آنالیز TEM مربوط به نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته دیده می‌شود. غلظت نانوذرات مگنتیت در حالت اول ۱/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر است.

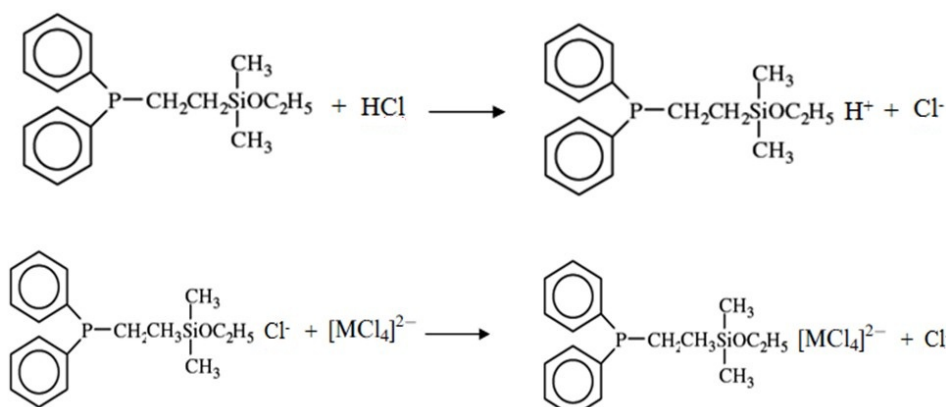
به دلیل انرژی سطحی بالای نانوذرات Fe_3O_4 که نتیجه‌ی نسبت بالای سطح به حجم آن‌هاست، در هنگام استفاده از محلول تمایل به آگلومره شدن دارند. این پدیده در موارد بالا بودن غلظت نانوذرات مگنتیت، کم بودن غلظت تترائیل اورتو سیلیکات و یا نامناسب بودن پارامترهای عملیاتی فرآیند سل ژل به وجود می‌آید. در حالت دوم آنالیز TEM مربوط به نانوذرات مگنتیت با غلظت ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و با پوشش سطحی سیلیکاته دیده می‌شود. با کاهش غلظت نانوذرات مگنتیت از پدیده‌ی آگلومراسیون جلوگیری شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با وجود اینکه «پوشش» به‌خوبی



شکل (۲) آنالیز TEM نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی. با غلظت الف) ۱/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر. ب) ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر



شکل (۳) مکانیسم اتصال ارگانوسیلان انتخاب شده بر روی نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته



شکل (۴) مکانیسم جذب فلز پلاتین بر روی نانوذرات مگنتیت با پوشش سیلیکاته حاوی گروه عاملی فسفینه

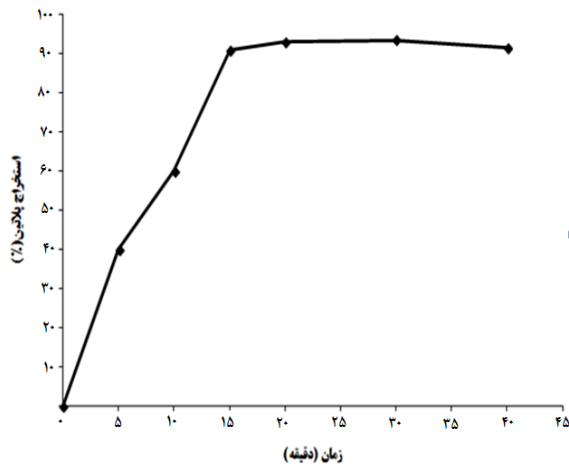
جدول (۳) جدول توزیع اندازه نانوذرات با آنالیز DLS

نمونه	اندازه (نانومتر)	pDI
نانوذرات مگنتیت با غلظت ۱ میلی گرم بر میلی لیتر	۲۷/۸۲	۰/۲
نانوذرات مگنتیت با غلظت ۱/۵ میلی گرم بر میلی لیتر	۶۸/۶۳	۰/۲
نانوذرات مگنتیت با پوشش سیلیکاته	۱۳۵	۰/۳
نانوذرات مگنتیت با پوشش سیلیکاته حاوی گروه عاملی فسفین ارگانوسیلان	۱۶۳	۰/۳

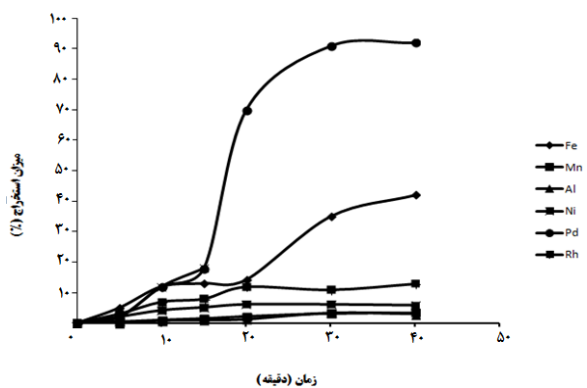
در جدول (۳) نتایج آنالیز DLS^۷ آورده شده است. اساس کار آنالیز DLS، تعیین اندازه حرکت براونی ذرات درون سوسپانسیون است. در DLS با توجه به رابطه معکوس سرعت حرکت نانو ذرات و اندازه نانوذرات، می توان توزیع اندازه ذرات سوسپانسیون برحسب میانگین شدت نور متفرق شده به دست آورد. با افزایش غلظت نانوذرات مگنتیت، به دلیل آگلومراسیون، اندازه ذرات زیاد می شود. با ایجاد پوشش سطحی سیلیکاته نیز بر سایز ذرات افزوده می شود. اما در نهایت با افزودن گروه های عاملی به صورت پوشش سطحی بر روی نانوذرات مگنتیت سیلیکاته، سایز ذرات از ۱۳۵ نانومتر به ۱۶۳ نانومتر رسیده است که نشان دهنده ای ایجاد پوشش سطحی مناسب است.

⁷ Dynamic Light Scattering

بازیابی انتخابی پلاتین از کاتالیستهای مستعمل آگروز خودرو به کمک نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته



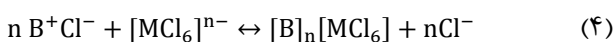
شکل ۶: میزان جذب پلاتین از محلول آبی



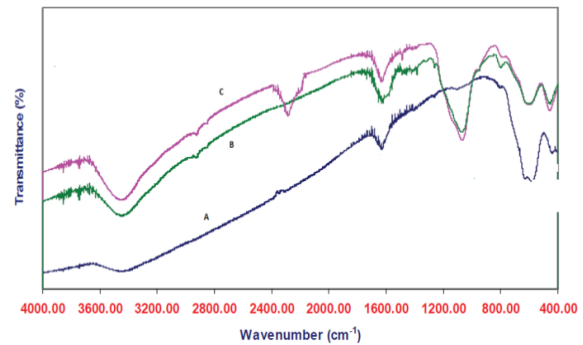
شکل ۷: میزان استخراج سایر فلزات از محلول آبی

در شکل (۶) میزان جذب پلاتین از محلول لیچ توسط نانوذرات مگنتیت نشان داده شده است. همان طور که در شکل نشان داده شده است در مدت زمان ۱۵ دقیقه، حدود ۹۳ درصد پلاتین از محلول آبی استخراج شده است.

در شکل (۷) میزان جذب سایر فلزات نشان داده شده است. در مدت زمان ۱۵ دقیقه حدود ۱۸٪ پالادیوم، ۱۳٪ آهن، ۱٪ منگنز، ۸٪ رودیوم و ۵٪ نیکل استخراج شده است که در مقایسه با میزان ۹۳ درصد استخراج پلاتین، نشان دهنده انتخابی عمل نمودن فرآیند است. این تفاوت در میزان جذب فلزات گروه پلاتین (پلاتین، پالادیوم و رودیوم) به کلروکمپلکسهای تشکیل شده توسط این فلزات و خواص آنها بستگی دارد. کلروکمپلکسهای تشکیل شده تماماً آنیونیک هستند و بنابراین توانایی انجام تبادل یونی با محدوده وسیعی مواد ارگانیک را به صورت رابطه (۴) دارند:



اما میزان تمایل فلز - کلروکمپلکس برای تشکیل جفت یونهای قابل تعویض با رزینها و استخراج کنندههایی با



شکل (۵) منحنی FTIR، (الف) نانوذرات مگنتیت، (ب) نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته، (ج) نانوذرات مگنتیت سیلیکاته با پوشش فسفین ارگانوسیلان

در شکل (۵) طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز به منظور اطمینان از پوشش سطحی مناسب سیلیکا بر روی نانوذرات مگنتیت و نیز گروه عاملی ارگانوسیلان فسفین بر روی نانوذرات مگنتیت سیلیکاته نشان داده شده است. حضور نانوذرات مگنتیت به وجود قلههای باند جذب حوالی 636 cm^{-1} و 474 cm^{-1} نسبت داده می شود. قلههای باند جذب در آنالیز FTIR چنانچه کمتر از 700 cm^{-1} باشد به پیوند Fe-O ساختار Fe_3O_4 نسبت داده می شود. در منحنی (ب) نیز قلههای باند جذب در 636 cm^{-1} و 474 cm^{-1} دیده می شود که همان طور که ذکر شد پیوند Fe-O را نشان می دهد. این امر بیانگر دو موضوع است، اول اینکه وجود نانوذرات مگنتیت در نمونه پوشش دار را تأیید می کند و دوم اینکه می توان چنین نتیجه گیری کرد که تمامی سطح کره فرضی نانوذرات مگنتیت با پوشش سیلیکاته پوشانده نشده است.

شبکه سیلیکاته توسط پیوندهای Fe-Si-O بر روی سطح نانوذرات مگنتیت جذب می شود. این پیوندها در منحنی FTIR قابل نمایش نیست. پیوند Fe-Si-O در حدود طول موج 584 cm^{-1} نمایش داده می شود که احتمالاً با پیوند Fe-O همپوشانی خواهد داشت. پیک باند جذب 3437 cm^{-1} مربوط به گروه OH است که وجود آن به منظور تشکیل پیوند سیلانول حائز اهمیت است. همچنین قله باند جذب در پیک 1100 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-Si است. در نهایت قلههای باند جذب در 2200 cm^{-1} در منحنی (ج) نیز دیده می شود که نشان دهنده پیوند سطحی P=O بر روی سطح نانوذرات مگنتیت سیلیکاته است. این امر نشان دهنده حضور گروه عاملی فسفین ارگانوسیلان بر روی سطح نانوذرات مگنتیت است.

حدود ۹۳ درصد از پلاتین به فاز محلول انتقال داده شد. به منظور جذب این فلز از محلول، از نانوذرات مگنتیت استفاده شد. نانوذرات مگنتیت سنتز شده توسط روش هم‌رسوبی توسط تترائیل اورتوسیلیکات پوشش سطحی داده شده و سپس توسط گروه فسفین ارگانوسیلان حاوی گروه عاملی شدند. سپس این نانوذرات در تماس با فاز آبی به صورت بچ قرار گرفتند و در مدت زمان ۱۵ دقیقه حدود ۹۳ درصد پلاتین به صورت انتخابی جذب گردید.

منابع

- [1] Z. Xiao, A.R. Laplante, (2004), "Characterizing and recovering the platinum group minerals – a review", *Minerals Engineering* 17, 961.
- [2] A. Fornalczyk, M. Saternus, (2009). "Removal of Platinum group metals From the used auto catalytic converter" *metallurgija* 48(2), 133.
- [3] Platinum 2013, interim review. Johnson Matthey Public limited Company (November, 2013).
- [4] Kim, C.H., Woo, S.I., Jeon, S.H., (2000), "Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carboclorination", *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (5), 1185–1192.
- [5] R.I. Edwards, W.A.M. te Riele, G.J. Bernfield, (1986), "Review on the recovery of the platinum-group metals", in: G.J.K. Acres (Ed.), *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Platinum* (Technology of the Platinum-group Metals), Supp. vol. A1, Springer, Berlin, 1–23.
- [6] F.L. Bernardis, R.A. Grant, D.C. Sherrington, (2005), "A review of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes", *React. Funct. Polym.* 65, 205–217.
- [7] J.Y. Leea, B. Rajub, B.N. Kumarb, J.R. Kumara, H.K. Parka, B.R. Reddy, (2010), "Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst", *Separation and Purification Technology* 73, 213–218.
- [8] Matjie, R.H., Scurrrell, M.S. and Bunt, J. (2005). "The selective dissolution of Aluminum, cobalt and platinum from a calcined spent catalyst using different lixivants." *Minerals Engineering* 18, 801-810.
- [9] Acacia de sa Pinheiro, A., Siqueira de Lima, T., Constante Campos, P. and Carlos Afonso, J., (2004). "Recovery of platinum from spent catalysts in a fluoride containing médium." *Hydrometallurgy* 74, 77-84.
- [10] Shams, K., Beiggy, M.R. and Gholampour Shirazi, A. (2004). "Platinum recovery from a spent industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange." *Applied Catalysis* 258, 227-234.
- [11] N. Han, K. and Nam-Soo Kim, P. (2004), "Recovery of platinum group metals." US Patent No 0081602

مکانیسم تبادل یونی به صورت معادله‌ی (۵) به دست آمده است [۳۲].



بنابراین یکی از پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند جذب کلروکمپلکس‌های فلزات گروه پلاتین بر روی تبادل کننده آنیونی، ساختار کمپلکس تشکیل شده در محلول است. رودیوم عمدتاً به صورت $[RhCl_6]^{3-}$ پایدار است و بنابراین تمایل کمتری از جذب را نشان می‌دهد.

همچنین تشکیل هگزاکلرو پلاتینیوم در پتانسیل پایین‌تری (0.74v) نسبت به پالادیوم (1.29v) امکان‌پذیر است [۳۲]. بنابراین به نظر می‌رسد دلیل جذب سریع‌تر پلاتین بر روی نانوذرات مگنتیت حاوی گروه عاملی فسفات‌ها از طریق تبادل یونی، تشکیل هگزاکلروپلاتین است که تمایل جذب بالاتری از خود نشان می‌دهد.

نیکل، آلومینیوم و منگنز در محلول هیدروکلریک‌اسید به صورت کاتیونی تشکیل کمپلکس می‌دهند و یون‌های فلزی ذکر شده در محلول هیدروکلریک‌اسید توسط رزین تبادل یونی جذب نمی‌شوند [۳۳]. میزان جذب یون آهن در مدت زمان ۱۵ دقیقه حدود ۱۳٪ درصد به دست آمده است. میزان جذب بالاتر یون آهن می‌تواند دو امکان داشته باشد. جذب الکتروستاتیکی بر روی نانوذرات مگنتیت که به خوبی حاوی پوشش سطحی سیلیکاته نیستند می‌تواند دلیل جذب بالای یون آهن موجود در محلول سنتز شده باشد. دلیل دیگر را باید در ساختار کمپلکس‌های تشکیل شده یون آهن در محلول اسید هیدروکلریک جستجو کرد. در غلظت‌های کمتر از ۳ مولار HCl یون آهن عمدتاً به صورت $FeCl_2^+$ و $FeCl_3$ دیده می‌شود. در حالی که در غلظت‌های بالاتر HCl، کمپلکس‌های تشکیل شده بیشتر به صورت $FeCl_4^-$ دیده می‌شود که این امر شرایط را برای جذب از طریق تبادل آنیونی با نانوذرات حاوی گروه‌های عاملی فراهم می‌نماید [۳۴].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش بازیابی انتخابی پلاتین از کاتالیست مستعمل آگروز خودرو بررسی شد. بدین منظور کاتالیست پلاتین‌دار موجود در آگروز خودرو پس از خردایش و آماده‌سازی توسط هیدروکلریک‌اسید و در حضور نیتریک‌اسید لیچ شد. در شرایط غلظت هیدروکلریک‌اسید ۱۲ مولار، غلظت نیتریک‌اسید ۹/۵ مولار، اندازه ذرات زیر ۵۳ میکرون، دور همزن ۴۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و در مدت زمان ۲۰۰ دقیقه

بازیابی انتخابی پلاتین از کاتالیستهای مستعمل آگروز خودرو به کمک نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته

- applications. *Pure and applied chemistry*, 78(9), 1793-1801.
- [25]. Hu, J., Lo, I., & Chen, G. (2004). Removal of Cr (VI) by magnetite. *Water Science & Technology*, 50(12), 139-146.
- [26]. Machesky, M. L., Andrade, W. O., & Rose, A. W. (1991). Adsorption of gold(III)-chloride and gold(I)-thiosulfate anions by goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(3), 769-776.
- [27]. H. Mohammad-Beigi, b, S.Yaghmaei, R.Roostaazad b, H.Bardania, A.Arpanaei, (2011), "Effect of pH, citrate treatment and silane-coupling agent concentration on the magnetic, structural and surface properties off unfunctionalized silica-coated iron oxide nanocomposite particles", *Physica E44*, 618-627.
- [28]. H. Ebrahimzadeh, N. Tavassoli, O. Sadeghi, M. Jamali, (2011), "Comparison of novel pyridine-functionalized mesoporous silicas for Au(III) extraction from natural samples", *Microchim Acta* 172, 479-487.
- [29] H. Zheng, D. Zhang, W.Y. Wang, Y.Q. Fan, J. Li, H.P. Han, (2007), "Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique", *Microchim Acta* 157, 7-12.
- [30] A. Bagheri, M. Behbahani, M.M. Amini, O. Sadeghi, A. Tootoonchi, Z. Dahaghin, (2012), "Preconcentration and separation of ultra-trace palladium ion using pyridine-functionalized magnetic nanoparticles", *Microchim Acta*, 178, 261-268.
- [31] H. Mohammad-Beigi, b, S.Yaghmaei, R.Roostaazad b, H.Bardania, A.Arpanaei, (2011), "Effect of pH, citrate treatment and silane-coupling agent concentration on the magnetic, structural and surface properties off unfunctionalized silica-coated iron oxide nanocomposite particles", *Physica E44*, 618-627.
- [32] M.Mojski, (1979), "extraction of platinum metals from hydrochloric acid medium with triphenylphosphine solution" *Talanta* 27, 7-10.
- [33] Francesco L. Bernardis, Richard A. Grant, David C. Sherrington, (2005), "A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes", *Reactive & Functional Polymers* 65, 205-217.
- [۳۴] هیدرومتالورژی، کتاب مرجع درسی جلد دوم (چاپ سوم)، عبدالهی، م. شفایی، س.ض. ۱۳۹۳.
- [35] G.A. Gamlen, D.O. Jordan, (1953) "A spectrophotometric study of the iron(III) chlorocomplexes", *J. Chem. Soc.* 21435-1443.
- [12] Othman, S. H., Sohsah, M. A., Ghoneim, M. M., Sokkar, H. H., Badawy, S. M., & El-Anadoul, B. E. (2006). Adsorption of hazardous ions from radioactive waste on chelating cloth filter. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(2), 278-285.
- [13] Barakat, M.A. and Mahmoud, M.H.H. (2004). "Recovery of platinum from spent catalyst." *Hydrometallurgy*, 72, 179-184.
- [14] Jafarifar, D., Daryanavard, M.R. and Sheibani, S. (2005). "Ultra fast microwave assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst." *Hydrometallurgy* 78, 166-171.
- [15]. E. Jacson, (1998), "The solvent extraction behavior of platinum (II) with P-50 Oxime in aqueous chloride solutions", *Minerals Engineering* 11, 651-656.
- [16]. P.P. Sun, M.S. Lee, (2011), "Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange", *Hydrometallurgy* 110, 91-98.
- [17]. B. Swain, J. Jeong, S.K. Kim, J.C. Lee, (2010), "Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300", *Hydrometallurgy* 104, 1-7.
- [18]. A. Cieszyńska, M. Wisniewski, (2011), "Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants", *Separation and Purification Technology* 80, 385-389.
- [19]. Cieszyńska, M. Wisniewski, (2012), "Extractive recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos®IL 104", *Hydrometallurgy* 113-114, 79-85.
- [20]. M.V. Rane, V. Venugopal, (2006), "Study on the extraction of palladium(II) and platinum(IV) using LIX 84I", *Hydrometallurgy* 84, 54-59
- [21]. P.P. Sun, J.Y. Lee, M.S. Lee, (2012), "Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins", *Hydrometallurgy* 113-114, 200-204.
- [22]. H. Eskandari, M. Khoshandam, (2011), "Sensitive and selective spectrophotometric determination of palladium(II) ion following its preconcentration using modified magnetite nanoparticles and 3-phasic backextraction", *Microchim Acta* 175, 291-299.
- [23]. X. Liu, Z. Ma, J. Xing, H. Liu, (2004), "Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres", *J Magn Magn Mater* 270, 1-6.
- [24]. Vatta, L. L., Sanderson, R. D., & Koch, K. R. (2006). Magnetic nanoparticles: Properties and potential

Selective recovery of platinum from spent automobile exhaust catalysts via magnetite nanoparticles

Masoud Hasani¹, Ahmad Khodadadi^{1,*}, Seyed Mohammad Javad Koleini¹

1. Mineral Processing Department, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

ABSTRACT

The numerous applications and high cost of platinum group metals (PGMs), in addition to the scarcity of their sources and mines, has led the secondary sources of these metals to a high consideration. In this study, the hydrometallurgical recovery of platinum from spent catalysts was investigated. For this purpose, after the preparation and grinding, the catalysts were dissolved in HCl and HNO₃, as an oxidant. Extraction of platinum from acidic solution was performed by magnetite nanoparticles. Firstly, the magnetite nanoparticles were synthesized by co-precipitation of ferrous and ferric salts in the presence of ammonium hydroxide. Because of the instability and tendency to agglomeration, the surface of nanoparticles was coated by tetraethyl silicate. Subsequently, the silica-coated nanoparticles were functionalized with diphenyl phosphine ligand, that had the ability to selective adsorption of Pt. Finally, in a time less than 15 minutes about 91% [PtCl₄]²⁻ was recovered from leach liquor.

ARTICLE INFO

Article history:

Received in: Nov. 24, 2014

Revised from: Sep. 19, 2015

Accepted: Oct. 29, 2015

Key words:

Platinum

Magnetite nano particles

Coating

Recovery

All right reserved.

* Corresponding author
akdarban@modares.ac.ir