

УДК 669.231.3:541.64:547(371+655)

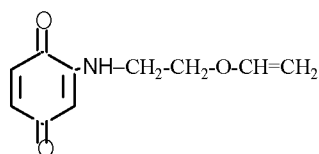
Г.А. ТОЛЕГЕН, С.А. ШОИНБЕКОВА, Е.Е. ЕРГОЖИН, А.И. НИКИТИНА

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ РЕДОКС-ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА И 1,4-БЕНЗОХИНОНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЛАТИНЕ (IV)

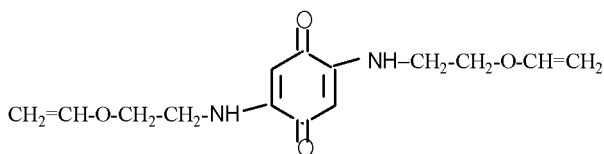
Исследована сорбция ионов Pt (IV) окислительно-восстановительными полимерами линейного и пространственного строения редокс-полимерами на основе винилового эфира моноэтанолamina и 1,4-бензохинона из хлоридных растворов.

Известно [1], что хлоридные комплексы платиновых металлов в водных и солянокислых растворах в большей или меньшей степени склонны к акватации и гидролизу. Многообразие образующихся в растворе форм, особенно при низких кислотностях, малая лабильность комплексов октаэдрического типа затрудняют применение анионитов для выделения платиноидов из растворов. Поиск и испытание новых комплексообразующих сорбентов для извлечения ионов платиновых металлов из промышленных растворов гидрометаллургического производства представляет большой интерес. Установлено [2], что азот- и сероазотсодержащие ионообменники достаточно хорошо сорбируют ионы платиновых металлов.

Нами синтезированы производные винилового эфира моноэтанолamina (ВЭМЭА) и 1,4-бензохинона и катионной полимеризацией этих мономеров [3]



ВЭМЭА-1,4-бензохинон



ВЭМЭА-1,4-бензохинон -ВЭМЭА

получены новые линейные или слаборазветвленные редокс-полимеры  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n$  и  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА}]_n$ . Окислительно-восстановительные полимеры про-

странственного строения синтезировали модификацией элементарной серой  $(-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-})_n-\text{S}_m$  и  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА-}]_n-\text{S}_m$  или термической полимеризацией мономеров в присутствии серы (ВЭМЭА-1,4-бензохинон-S и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА-S).

Цель данной работы – исследование сорбции ионов платины (IV) линейными и сетчатыми редокс - полимерами на основе винилового эфира моноэтанолamina и 1,4-бензохинона из хлоридных растворов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сорбции ионов Pt (IV) использовали растворы платино- хлористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) марки «х.ч.», изменяя в них концентрацию платины от 0,1 до 1,6 г/л. Сорбцию ионов платины из хлоридных растворов линейными и сетчатыми редокс - полимерами  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n$ ,  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА-}]_n$ ,  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n-\text{S}_m$ ,  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА-}]_n-\text{S}_m$ , ВЭМЭА-1,4-бензохинон-S и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА-S изучали в статических условиях при соотношении ионит:раствор, равном 1:400, варьируя продолжительность контакта от 15 мин до 1 сут.

Содержание платины в исходных и равновесных растворах определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М KSCN ( $E_{1/2} = -0,23$  В). Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при  $25 \pm 0,2$  °С, используя ртутный капающий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли продуванием аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Количество извлекаемого редокс-полимерами металла, т.е. сорбционную

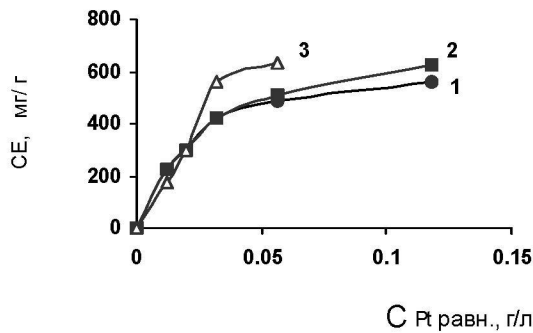


Рис.1. Изотермы сорбции ионов Pt (IV) линейными и сшитыми редокс-полимерами на основе монозамещенного производного ВЭМЭА и 1,4-бензохинона:  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n$  (1),  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n\text{-S}_m$  (2) и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-S (3)

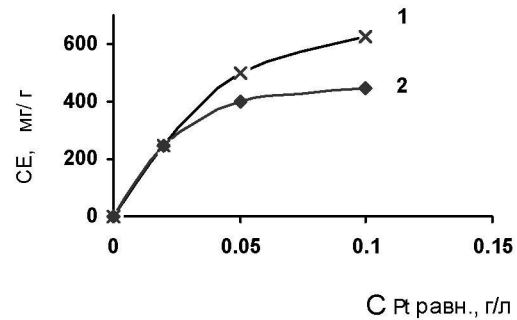


Рис.2. Изотермы сорбции ионов Pt(IV) линейными редокс-полимерами на основе монозамещенного и дизамещенного производных ВЭМЭА и 1,4-бензохинона:  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n$  (1),  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА-}]_n$  (2).

емкость (СЕ) рассчитывали по разнице между его концентрацией в исходном растворе и фильтрате после сорбции.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сорбции ионов платины (IV) немаловажную роль играют условия их извлечения из раствора [4]. Изотермы поглощения ионов Pt (IV) линейными и сетчатыми редокс-полимерами на основе монозамещенного производного ВЭМЭА и 1,4-бензохинона (рис. 1) показывают, что их сорбция практически не зависит от строения сорбента. Все они одинаково хорошо извлекают ионы платины (IV) из растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  содержащих 0,1-1,6 г/л металла. Максимальная сорбционная емкость составляет для  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n$ ,  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n\text{-S}_m$  и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-S соответственно 600,0; 614,8 и 624,4 мг/г. Если сравнить изотермы сорбции (рис. 2) ионов Pt (IV), то видно, что линейный редокс - полимер на основе монопроизводного ВЭМЭА и 1,4-бензохинона из растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с концентрацией металла  $> 0,5$  г/л извлекает их лучше, чем редокс - полимер,  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА-}]_n$ . При содержании в растворах  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 < 0,5$  г/л платины поглощение ионов Pt (IV) происходит в одинаковой степени обоими редокс-полимерами. Крутой характер кривых зависимости количества сорбированного иона металла от его равновесной концентрации (рис. 1,2) свидетельствует о хорошей извлекающей способности линейных и сетчатых редокс-полимеров по отношению к ионам Pt (IV) как из разбавленных, так и из концентрированных растворов.

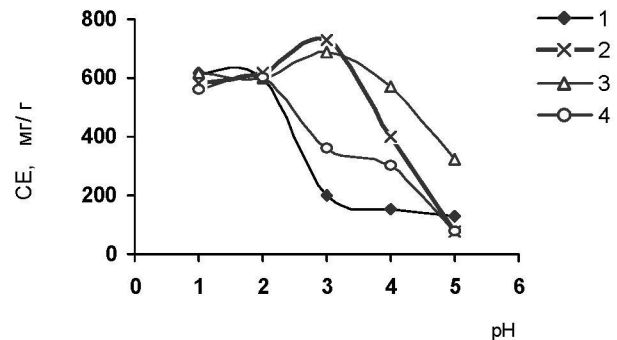


Рис.3. Зависимость сорбционной емкости линейных и сшитых редокс-полимеров  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n$  (1),  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n\text{-S}_m$  (2), ВЭМЭА-1,4-бензохинон-S (3)  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА-}]_n$  (4) по отношению к ионам Pt(IV) от pH раствора

Как видно из рис. 3, на поглощение ионов платины (IV) оказывает существенное влияние кислотность среды. Линейные редокс-полимеры  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n$  и  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА-}]_n$  лучше извлекают ионы Pt (IV) при  $\text{pH}=2,0$ . Максимальная сорбционная емкость по ионам Pt (IV) для сетчатых полимеров  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n\text{-S}_m$ , ВЭМЭА-1,4-бензохинон-S наблюдается при  $\text{pH}=3,2$  и составляет соответственно 732,0 и 683,2 мг/г. При уменьшении кислотности раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  поглощение ионов Pt (IV) уменьшается. Исходя из полученных зависимостей, можно рекомендовать следующий интервал значений pH: для  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n$  – 1,0-2,0; для  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n$  и  $[-\text{ВЭМЭА-1,4-бензохинон-}]_n\text{-S}_m$  – 1,0-3,2; ВЭМЭА-1,4-бензохинон-S – 1,0-4,1. Следовательно, использование линейных и сшитых редокс-полимеров для сорбции ионов

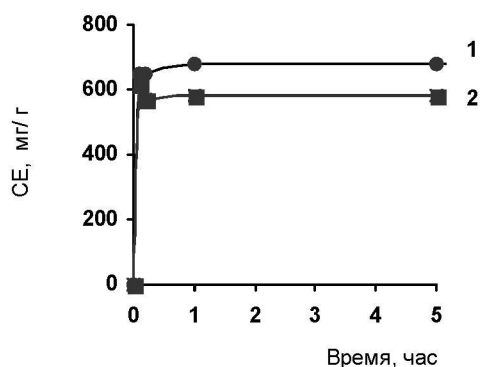
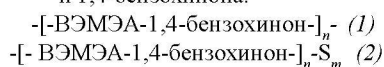


Рис.4. Кинетика сорбции ионов Pt(IV) редокс-полимерами на основе монозамещенного производного ВЭМЭА и 1,4-бензохинона:



платины (IV) эффективно в умеренно кислых растворах.

Как следует из рис.4, кажущееся равновесие между растворами H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и сорбентами устанавливается для сшитого редокс-полимера -[-ВЭМЭА-1,4-бензохинон-]<sub>n</sub>-S<sub>m</sub> быстрее (за 15 мин), чем для линейного -[-ВЭМЭА-1,4-бензохинон-]<sub>n</sub>- (за 5 мин). Авторами [5] при изучении сорбции Pt (IV) установлено, что максимальная сорбция (7,0 мг-экв/г) достигается для ионита ВП-14 КР за 18 ч, а на ионите ВП-1П максимальная емкость (5,1 мг-экв/г) – за 13 ч. В работе [6] показано, что скорость сорбции ионов Pt (IV) пористым анионом на основе эпихлоргидрина и диэтилентриамина значительно выше, чем ЭДЭ-10П: время установления равновесия равно соответственно 3-4 и 8 ч (из 0,1 н растворов HCl). Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что синтезированные окислительно-восстановительные полимеры обладают высокими кинетическими показателями по отношению к ионам Pt (IV). Причем кинетические свойства зависят от структуры полимера: сшитый образец извлекает ионы Pt (IV) быстрее, чем полимер линейного или слабозветвленного строения.

Известно [2], что комплексообразующий сорбент на основе производных пиразола проявляет избирательность к элементам платиновой группы и обладает высокой сорбционной емкостью: SE по ионам Pt (IV) равняется 200-230 мг/г. Аниониты по сорбционной способности платины располагаются в ряд [2]: АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АН-2ФГ>Н-0>АН-1. При извлечении ионов Pt (IV) из растворов, содержащих 2-8 г/л платины и 0,5%

HCl, SE (мг-экв/г) для АН-1, АН-2ФГ и АН-2Ф составляет соответственно 1,55; 3,86 и 3,74. В работе [6] приводятся значения сорбционной емкости для анионита на основе эпихлоргидрина и диэтилентриамина и ЭД-10П, равные 2,8 и 3,2 ммоль/л. Для анионитов на основе поли-2-метил-5-винилпиридина и полиэтиленполиамина они составляют соответственно 290 и 345 мг/г. Сопоставляя найденные для редокс-полимеров значения SE с литературными данными, можно сделать вывод, что они обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам платины (IV).

Таким образом, синтезированные на основе ВЭМЭА и 1,4-бензохинона редокс-полимеры можно рекомендовать для извлечения платины из концентратов, переработки вторичного сырья, в частности отработанных катализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кукушкин Ю. Н., Парамонова В.И., Симанова С.А., Копалкин Ю.А., Потик В.П., Мельгунова Л.Г., Гурьянова Г.П. О сорбции хлоридных комплексов платиновых металлов из солянокислых растворов ионитами, содержащими пиридиновую или аммонийную ионогенные группировки. // Журнал приклад. химии. 1974. т.47. №3. С.554-559
2. Сорокин В.Г. Состояние и перспективы применения сорбции в гидрометаллургии платиновых металлов. Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований цветной металлургии. М.: Наука. 1978. 56 с.
3. Толеген Г.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Е.Е.Ергожин, Мухитдинова Б.А. Катионная полимеризация дизамещенного производного винилового эфира моноэтаноламина и 1,4 бензохинона. // Хим. журн. Казахстана. 2007. №2. С. 123-127
4. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо, 2004. 271 с.
5. Тураев Х.Х., Мирзаев И.Ж., Музаффарова Н.Ш., Мукимова Г.Ж. Изучение сорбции платины из солянокислых растворов с помощью ионитов ВП-14 КР, ВП-1П. // Узбек. хим. журн. 2004. №2. С.13-17
6. Анпилогова Г.Р., Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И. Изучение физико-химических характеристик и сорбционных свойств анионитов сетчатой структуры по отношению к Pt (IV) и Pd (II) в солянокислых растворах // Журн. прикладной химии. 1998. т.71. Вып.8. С.1286-1291.

#### Резюме

Моноэтаноламиннің винилдік эфирі мен 1,4- бензохинон негізіндегі сызқты және торлы құрылымды редокс-полимерлердің Pt (IV) ионын ерітінділерден сіңірілуі зерттелді.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,  
г. Алматы

Поступила 8.05.2008 г.