Возможно, этот компонент содержит химически связанный кислород за счет частичного гидролиза ионов Ni^{2+} в приэлектродном слое в процессе электроосаждения.

При содержании никеля в сплаве 68 и 76 ат. % осадки представляют собой твердый раствор цинка в никеле (α-фаза), причем с увеличением содержания никеля параметр решетки увеличивается от 3,5760 до 3,5890 А (см. табл. 3). С учетом данных литературы о растворимости цинка в никеле [9] можно предполагать образование пересыщенного твердого раствора цинка в никеле.

Таким образом, процесс формирования сплава в электролите, содержащем два лиганда – пирофосфат и аммиак, существенно отличается от протекающего из аммиакатного и хлоридного электролитов. Можно полагать, что в последнем случае осаждение цинка из раствора, содержащего значительную его относительную концентрацию, предшествует формированию интерметаллида. При значительном относительном содержании ионов Ni^{2+} в растворе никель выделяется отдельно от интерметаллида, возможно, из-за уменьшения локальной концентрации ионов Zn^{2+} в приэлектродном слое в процессе осаждения. Что касается электролита, содержащего два лиганда, то в этом случае, по-видимому, два металла могут осаждаться одновременно, чему способствует меньшее различие в редокс-потенциалах восстановления цинка и никеля из растворов, содержащих пирофосфат-ионы.

1. Ваграмян Т.А., Харламов В.И., Кудрявцев В.Н. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 4. С. 389.
2. Hall D.E. // Plat. and Surf. Finish. 1983. Vol. 70. № 11. P. 47.
3. Данилов Ф.И., Шевляков И.А., Скнар Т.Е. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 12. С. 1494.
4. Park H., Szpunar J.A. // Corrosion Science. 1998. Vol. 40. № 4, 5. P. 525.
5. Swathirajan S. // J. Eiectrochem. Soc. 1986. Vol. 133. № 4. P. 671.
6. Baker R.G., Hoiden C.A. // Plat. and Surf. Finish. 1985. Vol. 72. № 3. P. 54.
7. Domnikov L. // Metail Finishing. 1965. Vol. 63. № 3. P. 29.
8. Андрющенко Ф.К., Якименко Г.Я. // Исследования в области гальванотехники: По материалам межвузовского научного совещания по электрохимии. Новочеркасск, 1965. С. 3.
9. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. М., 1974.

Поступила в редакцию 12.03.2001.

Бык Тамара Вацлавовна – аспирант кафедры неорганической химии БГУ. Научный руководитель В.В. Свиридов.

Цыбульская Людмила Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Гаевская Татьяна Васильевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Свиридов Вадим Васильевич – академик НАН Беларуси, заведующий кафедрой неорганической химии БГУ.

УДК 661.728.8

Л.В. СОЛОВЬЕВА, И.А. БАШМАКОВ, И.М. ГРИГОРЬЕВА, Ф.Н. КАПУЦКИЙ

СОРБЦИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ДИЭТИЛАМИНООКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ В ФОРМЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

Diethylaminooxypropylcellulose is synthesized by the reaction between alkali cellulose and diethylepoxypropylamin on the basis of cellulose raw materials such as wood sawdust. Ion exchange properties of diethylaminooxypropylcellulose in form of wood sawdust are studied on the model solutions of platinous hydrocloride acid. Diethylaminooxypropylcellulose in the form of wood sawdust may be successfully used for platinum extraction from platiniferous dilute solutions which are polluted by the cations of non-ferrous metals.

Выход развивающейся электроники на качественно новый уровень, а также создание экологически чистых двигателей внутреннего сгорания попутно поднимают проблему разработки экономически целесообразных технологий извлечения металлов платиновой группы (МПГ) из лома техниче-

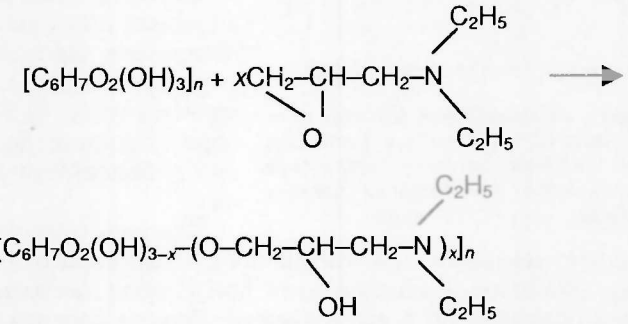
This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

ских устройств и отработанных автомобильных катализаторов. Технологии выщелачивания МПГ с помощью царской водки и восстановления до металлов различными восстановителями обеспечивают извлечение платины на 90 %. Однако в использованных технологических растворах еще остается до 10 % платины наряду с сопутствующими соединениями, количество которых может на несколько порядков превышать количество целевого компонента. Для извлечения следовых количеств МПГ из водных растворов сложного химического состава [1] несколько десятилетий применяются сорбционные методы. Однако концентрирование и извлечение МПГ с помощью синтетических ионитов из отработанных растворов малорентабельно, хотя такие методы еще продолжают разрабатываться [1–4].

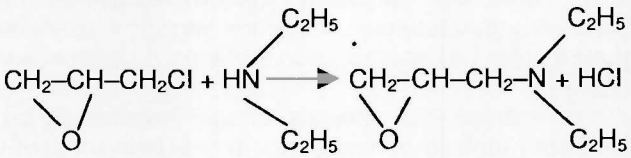
Крупнотоннажные отходы целлюлозосодержащего сырья (опилки, стружки) целесообразно использовать для получения ионообменных материалов технического назначения. Одной из возможных областей применения таких ионитов может быть концентрирование и извлечение МПГ из сильнокислых, загрязненных катионами цветных металлов, хвостовых технологических растворов. За рубежом, например, для этих целей предлагается использовать луковую шелуху [5] или скорлупу арахиса [6]. В литературе содержатся многочисленные сведения по изучению сорбционных свойств ионообменных материалов, полученных из высокоочищенной хлопковой целлюлозы [1, 7–10]. Вместе с тем сведения по прямой химической модификации неочищенного лигнинсодержащего сырья практически отсутствуют.

Целью настоящего исследования является создание ионообменного материала из предварительно неочищенного целлюлозного сырья (опилки деревьев хвойных пород) для апробации его в процессе извлечения и концентрирования следовых количеств платины (IV) из сильнокислых отработанных растворов. Методы получения высокочистой целлюлозы из древесного сырья вкпючают длительную экстракцию жиров, восков, смол, удаление лигнина кипячением в разбавленных минеральных кислотах или щелочах, а также натронную варку древесины [11–13].

Простой эфир целлюлозы, содержащий комплексообразующие N-алкиламиногруппы и обладающий анионообменными свойствами, был синтезирован взаимодействием щелочной целлюлозы с диэтилэпоксипропиламином в течение 3 ч при 70 °С [14]. Щелочная целлюлоза получена обработкой древесных опилок в течение 40 мин при 30 °С 50 %-м раствором едкого натра (ТЖ модуль ванны равнялся 1:2). Хотелось бы отметить, что способ получения щелочной целлюлозы несколько сходен с натронным способом удаления лигнина.



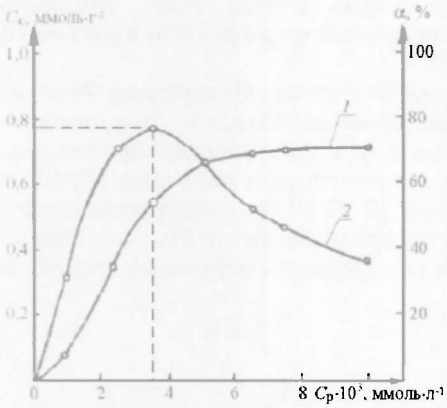
Диэпоксипропиламин синтезирован в среде ацетона по реакции между эпихлоргидрином и диэтиламином в присутствии роданида калия.



This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

Полученная диэтиламинооксипропилцеллюлоза (ДЭАОПЦ) содержит 2,6 % азота. Несмотря на то что исходное сырье – древесные опилки – не подвергали делигнификации, а для введения в их состав комплексообразующих групп использовались те же методики, что и в случае высокоочищенной целлюлозы, синтезированный анионит – ДЭАОПЦ – обладает довольно высокой обменной емкостью – 1,85 ммоль/г. Достигнутая емкость анионита на основе древесных опилок не уступает емкости многих синтетических ионообменных материалов, используемых для извлечения МПГ. Неожиданным и полезным свойством ДЭАОПЦ оказалась ее низкая зольность (0,02 мас. %), что позволяет использовать методику термического отжига как способ концентрирования МПГ (получение их в виде порошков).

Возможность применения ДЭАОПЦ в форме модифицированных опилок для извлечения платины (IV) в виде $[PtCl_6]^{2-}$ из разбавленных растворов исследована нами в статических условиях на модельных растворах платинохлористоводородной кислоты. Концентрация исходных растворов по платине составляла от 10^{-3} до 10^{-2} моль·л$^{-1}$, объем раствора 40 мл, масса навески ДЭАОПЦ 0,2 г. Степень извлечения металла в фазу сорбента оценивали как по остатку платины (IV) в растворе после отделения сорбента фильтрованием, так и непосредственно по его содержанию в фазе сорбента после сжигания опилок с образованием платиновой черни. Время установления кажущегося равновесия в распределении платины (IV) между фазой сорбента и фазой раствора контролировалось по изменению показателя pH раствора. Характер зависимости (рисунок) степени извлечения платины (IV) показывает, что максимальное извлечение (до 80 %) достигается через 2 ч при исходной концентрации платины $35 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$ и значении pH, равном 1,94.



Зависимость распределения платины между сорбентом (C_c, ммоль·г$^{-1}$) и раствором (кривая *1*), а также степени извлечения (α, %) (кривая *2*) от концентрации платины (IV) в растворе ($C_p \cdot 10^3$, ммоль·л$^{-1}$)

Таблица 1

Степень извлечения платины (IV) из модельных растворов различной кислотности

Концентрация платины (IV) в исходном растворе, моль·л$^{-1}$	pH исходного раствора	pH раствора после сорбции	Степень извлечения платины (IV), %
0,0035	1,94	2,35	77,7
0,0035	4,90	5,79	88,3
0,0035	8,20	6,90	74,8

Изучена зависимость степени извлечения платины (IV) при изменении показателя pH исходного раствора от сильнокислого к слабокислому и щелочному (табл. 1). Показатель pH раствора доводили до требуемого значения добавлением раствора едкого кали.

Степень извлечения платины незначительно меняется при изменении pH раствора от сильнокислого к щелочному значению и максимальна при слабой кислотности раствора. Извлечение платины (IV) в исследуемой области кислотности растворов происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия ее анионного ацидокомплекса с диэтиламиногруппировками сорбента [8].

Этот результат позволил провести концентрирование платины (IV) ДЭАОПЦ в форме модифицированных опилок методом колоночной хроматографии из кислого (pH=1,4) хвостового раствора с содержанием примесных катионов (табл. 2).

Эксперименты по колоночной хроматографии хвостовых растворов переработки платинового шлама проводились в стеклянных трубках диамет-

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

Таблица 2

Содержание примесных катионов в отработанном технологическом растворе (данные атомно-эмиссионного анализа)

Катион	Концентрация, ммоль·л$^{-1}$
Pt(IV)	0,051
Pd(II)	0,028
Zn(II)	0,17
Cu(II)	0,13
Fe(III)	1,93
Pb(II)	0,0053
Ni(II)	0,012
Sn(II)	не обнаружен
Au(III)	не обнаружен

ром 0,02 м. 10 г модифицированных древесных опилок равномерно распределялись по колонке мягким уплотнением (упаковочная плотность составила 0,15 г·мл$^{-1}$). Сверху для предохранения частиц от флотации добавлялась стеклоткань. После увлажнения через колонку медленно пропускался 1 л сильнокислого хвостового раствора. По окончании прохождения всей порции раствора колонка промывалась водой и вертикальный пакет опилок делился на три равные части по высоте колонки. Секции высушивались и сжигались до образования золы, в которой содержание платины определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии. В озоленных опилках из верхней трети колонки содержится 50 % платины и 80 % палладия от их количества в исходном растворе. Кроме того, золота найдено в десятикратно меньшем количестве, чем платины: очевидно, в 1 л исходного раствора его содержание не превышало 0,2 мг, что выходит за рамки пределов обнаружения данным методом. Сорбент ДЭАОПЦ практически количественно извлекает следы платины (IV), золота (III) и палладия (II) из очень разбавленного по целевым компонентам (от 10^{-3} до $5\cdot10^{-2}$ ммоль·л$^{-1}$) кислого раствора, содержащего большие (от 10 до $2\cdot10^{3}$-кратные) количества ионов железа (III), меди (II), цинка (II), никеля (II) и свинца (II).

Таким образом, дешевое целлюлозосодержащее сырье – модифицированные опилки из хвойных пород деревьев в форме комплексообразующего анионита ДЭАОПЦ могут быть использованы для извлечения следовых количеств платины (IV), золота (III) и палладия (II) из разбавленных по катионам драгметаллов солевых растворов сложного состава и отделять драгметаллы от больших количеств неблагородных металлов.

1. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Кулик Н.В. // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 3. С. 227.
2. Гинзбург С.И., Гладышевская А.Г., Езерская Н.А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М., 1965.
3. Симанова С.А., Заморова И.Н., Казакевич Ю.Е. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 10. С. 2274.
4. Голентовская И.П., Манцивода Г.Д., Иванова Н.И. и др. // Там же. 1997. Т. 70. № 7. С. 1217.
5. Kumaz Pawan, Dara S.S. // J. Polym. Sci. 1981. Vol. 19. № 2. P. 397.
6. Randall J.M., Hautala E., McDonald G. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. Vol. 22. № 2. P. 379.
7. Капуцкий Ф.Н., Старобинец Г.Л., Бычковский П.М. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 1. С. 6.
8. Голуб Н.В., Юркштович Т.Л., Капуцкий Ф.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. LXIII. № 4. С. 941.
9. Юркштович Т.Л., Капуцкий Ф.Н., Голуб Н.В. // Весці Акадэміі навук БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 3. С. 25.
10. Люблинер И.П., Ермоленко И.Н. // Там же. 1969. № 5. С. 22.
11. Химическая переработка древесины и ее отходов: Межвуз. сб. науч. тр. Л., 1988.
12. Лабораторный справочник по производству целлюлозы и бумаги. М., 1965.
13. Кузнецова Е.А. Основы химии древесины и целлюлозы. Л., 1984.
14. А. с. 556150 СССР // Бюл. изобрет. 1977. № 6.

Поступила в редакцию 13.12.2000.

Соловьева Любовь Васильевна – научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Башмаков Игорь Аркадьевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Григорьева Инна Михайловна – научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Капуцкий Федор Николаевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий ЛФХМЦ НИИ ФХП БГУ.

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.

To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm