УДК 669.223

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ИЗ СОЛЯНО-КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Л.А.ВОРОПАНОВА, *д-р техн. наук, профессор, lidia_metall@mail.ru*
Н.Б.КОКОЕВА, *аспирантка, lidia_metall@mail.ru*
Северо-Кавказский горно-металлургический институт (*государственный технологический университет*), *Владикавказ, Россия*

Получены высокие показатели экстракции ионов серебра из соляно-кислых растворов трибутилфосфатом при порционном введении экстрагента. Порционное введение экстрагента повышает извлечение серебра и сокращает расход экстрагента. Лучшие результаты экстракции получены при порционном введении экстрагента из растворов с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^{3}NaCl и температурой t = 20 °С. Дана принципиальная технологическая схема извлечения ионов серебра из соляно-кислых растворов их солей.

Ключевые слова: экстракция, трибутилфосфат, водный раствор, серебро.

Повышенная способность соляной кислоты к комплексообразованию позволяет применять ее в процессах выщелачивания полиметаллических концентратов [3, 5, 7], а также в технологиях сорбционно-экстракционного разделения металлов [1, 2, 4].

Авторами [6] дан способ раздельного извлечения золота и серебра из тиоцианатных растворов, в котором экстрагент для извлечения серебра содержит 1,5-2,0 моль/л трибутилфосфата и 0,015-0,022 моль/л дифенилтиокарбамида в керосине.

В данной работе исследована экстракция трибутилфосфатом (ТБФ) ионов серебра из соляно-кислых растворов при порционной и разовой подаче экстрагента в зависимости от исходной концентрации ионов металлов, температуры, концентрации соляной кислоты, соотношения органической О и водной В фаз (О:В).

Экстракцию осуществляли при порционной и разовой подаче экстрагента из соляно-кислых растворов объемом $V_{раст}$ = 0,1 дм^3 с концентрациями поваренной соли C^{NaCl} = = 240 г/дм^3 NaCl, соляной кислоты C^{HCl} = 2 и 3 н, температурами 20 и 60 °С и различном соотношении объемов органической О и водной В фаз (О:В). При порционной подаче экстрагента экстракцию осуществляли в пять стадий, на каждой стадии использовали ТБФ объемом $V_{ТБФ}$ = 0,02 дм^3, О:В = 1:5, ΣО:В = 1:1, а при разовой подаче экстрагента $V_{ТБФ}$ = 0,1 дм^3, О:В = 1:1. Время экстракции на каждой стадии 10 мин.

Исходные растворы содержали растворимые комплексные хлориды серебра. В качестве экстрагента использовали трибутиловый эфир фосфорной кислоты $(C_4H_9O)_3PO$ (х.ч.).

Экстракцию проводили при постоянном перемешивании. Результаты экстракции оценивали остаточной концентрацией иона металла в рафинате в процессе экстракции в данный момент времени, извлечением (в процентах по массе) от исходного количества металла, на каждой стадии экстракции концентрацией металла в экстракте, коэффициентом распределения $D = C_{орг} / C_{вод}$, где $C_{орг}$ и $C_{вод}$ – концентрации ионов в органической и водной фазах соответственно.

Реэкстракцию серебра из органической фазы осуществляли смесью 8 %-ного раствора тиомочевины $CS(NH_2)_2$ и 10 %-ного раствора HCl.

В табл.1 рассмотрено влияние макрокомпонентов HCl и NaCl на результаты экстракции из соляно-кислых растворов солей серебра, О:В = 1:1, время экстракции 15 мин, t = 20 °С. Из данных таблицы следует, что результаты экстракции возрастают в зависимости от концентраций HCl и NaCl в последовательности:

3н HCl + 1М NaCl → 2н HCl + 2М NaCl → 4М NaCl → 1н HCl + 3М NaCl.

Таблица 1

Влияние концентраций макрокомпонентов HCl и NaCl на результаты экстракции ионов серебра из соляно-кислых растворов

Раствор	Показатели					
Исходная концентрация, мг/дм^3	108,6	108,6	108,6	108,6	108,6	108,6
Объемное соотношение В:О	1:2	1:1	2:1	4:1	9:1	19:1
Объем исходного раствора, см^3	50	50	100	80	90	95
Объем экстрагента, см^3	100	50	50	20	10	5
Объем рафината, см^3	47	48	92	77	89	92
Концентрация в рафинате, мг/дм^3	0,64	1,25	2,61	30,78	38,88	86,85
Концентрация в экстракте, мг/дм^3	53,98	107,35	211,98	311,28	627,48	413,25
Извлечение в экстракт, % по массе	99,41	98,85	97,60	72,03	64,20	20,03
$D = C_{орг} / C_{вод}$	84,34	85,88	81,22	10,11	16,39	4,76

Таблица 2

Влияние объемного соотношения В:О на результаты экстракции ионов серебра из соляно-кислых растворов, C^{HCl} = 2н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, время 15 мин, t = 20 °С

Раствор	Показатели			
Исходная концентрация, мг/дм^3	247,6	108,6	187,82	155,43
Концентрация HCl и NaCl	3н HCl, 1M NaCl	2н HCl, 2M NaCl	1н HCl, 3M NaCl	4M NaCl
Объем исходного раствора, см^3	50	50	50	50
Объем экстрагента, см^3	50	50	50	50
Объем рафината, см^3	49	49	49	49
Концентрация в рафинате, мг/дм^3	4,49	1,22	1,02	1,43
Концентрация в экстракте, мг/дм^3	243,11	107,38	105,27	154,00
Извлечение в экстракт, % по массе	98,19	98,87	99,46	99,08
$D = C_{орг} / C_{вод}$	54,14	88,02	103,21	107,69

Таблица 3

Экстракция ионов серебра из соляно-кислых растворов при порционном введении экстрагента C^{HCl} = 3н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, V раств = 0,1 дм^3, на каждой стадии $V_{ТБФ}$ = 0,02 дм^3 и О:В = 1:5, ΣО:В = 1:1

Стадии	Время, мин	Концентрация, мг/дм^3, на каждой стадии				Извлечение, % по массе от исходного		D на каждой стадии	
		рафинат		экстракт					
		20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С
0	0	160,00	160,00	0	0	0	0	0	0
1	10	9,00	90,50	755,00	347,50	94,38	43,44	83,9	3,84
2	10	8,50	78,00	2,50	62,50	94,69	51,25	0,29	0,77
3	10	8,50	70,50	0	37,50	94,69	55,94	0	0,53
4	10	8,00	61,50	2,50	45,00	95,00	61,56	0,31	0,73
5	10	8,00	54,50	0	35,00	95,00	65,94	0	0,64

Таблица 4

Экстракция ионов серебра из соляно-кислых растворов при разовом введении экстрагента C^{HCl} = 3н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $V_{раств}$ = 0,1 дм^3, $V_{ТБФ}$ = 0,1 дм^3, О:В = 1:1

Время, мин	Концентрация, мг/дм^3				Извлечение, % по массе от исходного		D	
	рафинат		экстракт					
	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С
0	160,00	160,00	0	0	0	0	0	0
10	16,00	90,50	144,00	69,50	90,00	43,44	9,00	0,77
20	10,50	90,00	149,50	70,00	93,44	43,75	14,24	0,78
30	9,00	88,00	151,00	72,00	94,38	45,00	16,78	0,82
40	8,00	87,00	152,00	73,00	95,00	45,63	19,00	0,84
50	8,00	86,00	152,00	74,00	95,00	46,25	19,00	0,86

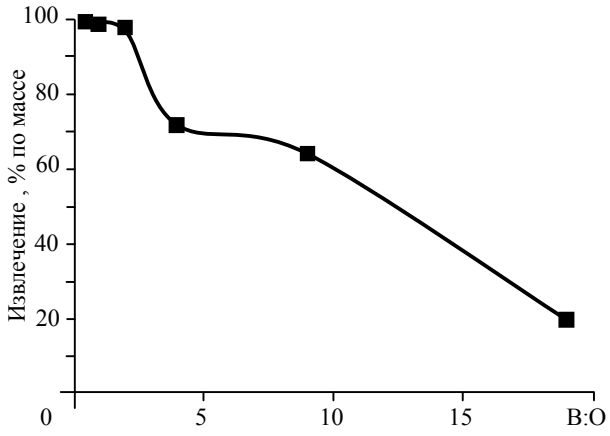


Рис.1. Зависимость извлечения ионов серебра в органическую фазу от объемного соотношения В:О при экстракции из соляно-кислых растворов ТБФ, C^{HCl} = 2н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, время 15 мин, t = 20 °С

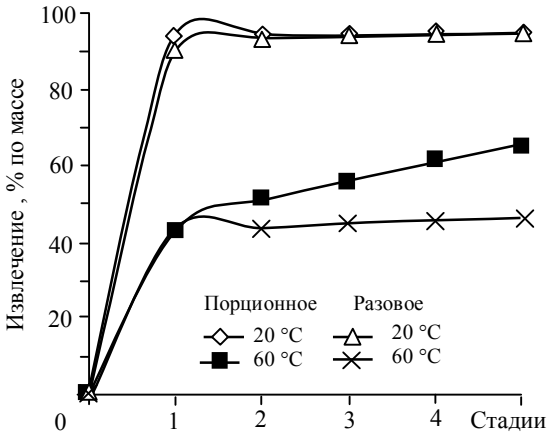


Рис.2. Сравнение результатов экстракции ионов серебра из соляно-кислых растворов (C^{HCl} = 3н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $V_{раств}$ = 0,1 дм^3) при порционной (табл.3) и разовой (табл.4) подаче экстрагента

В табл.2 и на рис.1 показано влияние объемного соотношения водной В и органической О фаз В:О на результаты экстракции ионов серебра из соляно-кислых растворов, C^{HCl} = 2н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, время 15 мин, t = 20 °С. Лучшие результаты экстракции получены при соотношении В:О ≤ 2:1.

В табл.3 даны результаты экстракции ионов серебра из соляно-кислых растворов (C^{HCl} = 3н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $V_{раств}$ = 0,1 дм^3) при порционной подаче экстрагента, на каждой стадии $V_{ТБФ}$ = 0,02 дм^3 и О:В = 1:5, всего ΣО:В = 1:1.

При 20 °С на первой стадии при соотношении О:В = 1:5 экстрагируется более 94 % по массе серебра, в дальнейшем экстракция возрастает незначительно – до 95 % по массе серебра.

При 60 °С по сравнению с комнатной температурой экстрагируется в 1,5-2,0 раза меньше серебра: с 43 % по массе на первой стадии до 66 % по массе – на пятой стадии.

В табл.4 даны результаты экстракции ионов серебра из соляно-кислых растворов (C^{HCl} = = 3н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $V_{раств}$ = 0,1 дм^3) при разовой подаче экстрагента.

При 20 °С сразу экстрагируется 90 % по массе серебра, в дальнейшем экстракция возрастает незначительно и через 50 мин достигает 95 % по массе.

При 60 °С по сравнению с комнатной температурой за 50 мин экстрагируется в 2 раза меньше серебра: в пределах 43-46 % по массе.

На рис.2 по данным табл.3, 4 дано сравнение результатов экстракции ионов серебра из соляно-кислых растворов (C^{HCl} = 3н, C^{NaCl} = 240 г/дм^3, $V_{раств}$ = 0,1 дм^3) при порционной (табл.3, на каждой стадии $V_{ТБФ}$ = 0,02 дм^3 и О:В = 1:5, всего ΣО:В = 1:1) и разовой (табл.4, $V_{ТБФ}$ = 0,1 дм^3, О:В = 1:1) подаче экстрагента. Время экстракции на каждой стадии 10 мин.

Из данных табл.3, 4 можно сделать следующие выводы:

1. При температуре 20 °С достаточно 20 см^3 (О:В = 1:5) экстрагента для полного извлечения ионов серебра, поэтому при времени экстракции 10 мин результаты порционной и разовой экстракции совпадают, извлечение составляет 95 % по массе. Молярное соотношение Ag:ТБФ = 3:1.

2. При температуре 60 °С разовая подача экстрагента обеспечивает лишь 43,44 % по массе извлечения, которое дает порционное введение экстрагента на первом этапе (В:О = = 1:5), в дальнейшем порционное введение экстрагента обеспечивает на пятой стадии 65,94 %

по массе извлечения, т.е. извлечение возрастает в 1,5 раза по сравнению с разовым введением всего экстрагента.

3. Порционное введение экстрагента сокращает расход экстрагента: для получения одинакового результата экстракции при постадийном введении экстрагента за 10 мин требуется О:В = 1:5, а при разовом введении экстрагента за 10 мин О:В = 1:1. При регенерации каждой порции экстрагента можно сократить расход экстрагента в 5 раз.

4. По сравнению с разовой подачей экстрагента в течение 10 мин коэффициент распределения D превосходит в 9 раз при 20 °С и в 5 раз при 60 °С на первой стадии (10 мин) порционной подачи экстрагента.

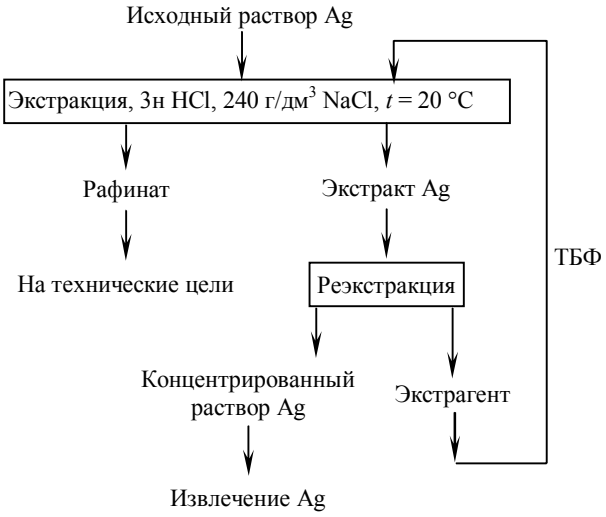


Рис.3. Принципиальная технологическая схема извлечения ионов серебра из водных растворов их солей

На рис.3 дана принципиальная технологическая схема извлечения ионов серебра из водных растворов их солей.

Таким образом, лучшие результаты экстракции получены при порционном введении экстрагента из растворов с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температурой t = 20 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барвинюк Н.Г.* Экстракционное извлечение ионов железа и цинка при переработке твердых и жидких отходов // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Тезисы докладов IX Междунар. конференции. Котону. Бенин. 13-19 сентября 2010 г. С.404-406.

2. *Барвинюк Н.Г.* Экстракция ионов цинка из водных растворов трибутилфосфатом / Н.Г.Барвинюк, Л.А.Воропанова, З.А.Суладзе // Металлургия цветных металлов, проблемы и перспективы: Сб. тезисов докладов Междунар. науч.-практич. конференции. М., 2009. С.214-215.

3. *Вольдман Г.М.* Теория гидрометаллургических процессов / Г.М.Вольдман, А.Н.Зеликман. М.: Металлургия, 1993. С.303-307.

4. *Воропанова Л.А.* Исследования и разработка технологий переработки отходов предприятий цветной металлургии. Владикавказ: Изд-во «МАВР», 2013. С.237-245.

5. Процессы и аппараты цветной металлургии / С.С.Набойченко, Н.Г.Агеев, А.П.Дорошкевич и др. / УГТУ-УПИ. Екатеринбург. 2005. 700 с.

6. Патент № 2385958 РФ. Способ раздельного извлечения золота и серебра из тиоцианатных растворов / Н.В.Даниленко, О.Н.Кононова, А.Г.Холмогоров, С.В.Качин. Опубл.20.12.2005.

7. *Резник И.Д.* Кобальт / И.Д.Резник, С.И.Соболь, В.М.Худяков. М.: Машиностроение, 1995. Т.2. С.91-93.

REFERENCES

1. *Barvinyuk N.G.* Ekstraktsionnoe izvlechenie ionov zheleza i tsinka pri pererabotke tverdykh i zhidkikh otkhodov (*Extraction of iron and zinc ions in the processing of solid and liquid waste*). Resursovosproizvodyashchie, malootkhodnye i prirodookhrannye tekhnologii osvoeniya nedr: Tezisy dokladov IX Mezhdunar. konferentsii. Kotonu. Benin. 13-19 sentyabrya 2010, p.404-406.

2. *Barvinyuk N.G.*, *Voropanova L.A.*, *Suladze Z.A.* Ekstraktsiya ionov tsinka iz vodnykh rastvorov tributilfosfatom (*Extraction of zinc ions from aqueous solutions of tributyl*). Metallurgiya tsvetnykh metallov, problemy i perspektivy: Sb. tezisov dokladov Mezhdunar. nauch.-praktich. konferentsii. Moscow, 2009, p.214-215.

3. *Vol'dman G.M*, *Zelikman A.N.* Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov (*Theory of hydrometallurgical processes*). Moscow: Metallurgiya, 1993, p.303-307.

4. *Voropanova L.A.* Issledovaniya i razrabotka tekhnologii pererabotki otkhodov predpriyatii tsvetnoi metallurgii (*Research and development of technologies of recycling of non-ferrous metallurgy Monograph*). Vladikavkaz: Izd-vo «MAVR», 2013, p.237-245.

5. *Naboichenko S.S.*, *Ageev N.G.*, *Doroshkevich A.P.* et al. Protsessy i apparaty tsvetnoi metallurgii (*Processes and devices of non-ferrous metallurgy*). UGTU-UPI. Ekaterinburg. 2005, p.700.

6. Patent № 2385958 RF. *Danilenko N.V.*, *Kononova O.N.*, *Kholmogorov A.G.*, *Kachin S.V.* Sposob razdel'nogo izvlecheniya zolota i serebra iz tiotsianatnykh rastvorov (*Metod of separate extraction of gold and silver from solutions of tiocianat*). Publ.20.12.2005.

7. *Reznik I.D.*, *Sobol' S.I.*, *Khudyakov V.M.* Kobal't (*Cobalt*). Moscow: Mashinostroenie, 1995. Vol.2, p.91-93.

EXTRACTION OF IONS OF SILVER FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS BY TRIBUTYLPHOSPHATE

L.A.VOROPANOVA, *Dr. of Engineering Sciences*, *Professor*, *lidia_metall@mail.ru*
N.B.KOKOEVA, *Postgraduate student*, *lidia_metall@mail.ru*
North Caucasian Mining and Metallurgy Institute (*State Technological University*),
Vladikavkaz, Russia

The high results of the silver ions extraction from the hydrochloric acid solutions of tributylphosphate during extractant portional introduction were obtained. The extractant batch inclusion increases silver extraction process and reduces the extractant expenditure. The best extraction results were obtained for the solutions with concentration 3N HCl, 240 NaCl g/dm^3 and temperature t = 20 °C. The principal technological scheme of the silver ions extraction from the hydrochloric acid solutions is presented.

Key words: extraction, tributylphosphate, solution, hydrochloric acid, silver.