DOI 10.18454/PMI.2016.6.823

Металлургия и обогащение

УДК 669.213/.214+669.223

СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Л.А.ВОРОПАНОВА, Н.Б.КОКОЕВА
Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия

Исследована экстракция трибутилфосфатом (ТБФ) ионов золота и серебра из солянокислых 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. Исходные растворы содержали растворимые комплексные хлориды золота и серебра. При растворении хлоридов металлов в растворе поваренной соли и соляной кислоты образуются растворимые в воде координационные соединения, содержащие комплексные анионы $[AuCl_2]^-$, $[AuCl_4]^-$, $[AgCl_2]^-$, $[AgCl_3]^{2-}$, $[AgCl_4]^{3-}$ и др. В качестве экстрагента использовали трибутиловый эфир фосфорной кислоты $(C_4H_9O)_3PO$, относящийся к кислородсодержащим нейтральным экстрагентам. Образование координационного (комплексного) соединения между ТБФ и полихлоридами металлов можно рассматривать как процесс сольватации экстрагируемой соли металла экстрагентом. Для селективного извлечения ионов золота и серебра из солянокислых растворов экстракцией трибутилфосфатом экстракцию осуществляют из солянокислых растворов порционной подачей экстрагента при минимальном времени контакта раствора и экстрагента, что позволяет практически полностью извлечь золото в первых порциях экстрагента при концентрациях 2н HCl 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С при минимальном извлечении серебра, после извлечения золота в дальнейшем практически полностью извлекают серебро экстракцией трибутилфосфатом при концентрациях 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре 20 °С.

***Ключевые слова*:** экстракция, золото, серебро, трибутилфосфат, раствор, соляная кислота, поваренная соль.

***Как цитировать эту статью*:** Воропанова Л.А. Способ селективной экстракции ионов золота и серебра из солянокислых растворов трибутилфосфатом / Л.А.Воропанова, Н.Б.Кокоева // Записки Горного института. 2016. Т. 222. С. 823-827. DOI 10.18454/PMI.2016.6.823

При переработке полиметаллических бедных руд и техногенных отходов селективное извлечение компонентов из них представляется сложной задачей. В таких объектах, наряду с золотом и серебром, содержатся железо, цветные металлы и другие ценные компоненты. При комплексной переработке руд и техногенных отходов технологии их переработки ориентированы не только на извлечение золота и серебра, но и на извлечение других компонентов. Например, для извлечения железа и цинка из раствора сложного состава применяют экстракцию с использованием трибутилфосфата (ТБФ). В этих условиях, если в таких растворах присутствуют золото и серебро, для их извлечения лучше использовать также экстракцию с ТБФ [10, 11].

Наиболее близким к данному исследованию известен способ раздельного извлечения золота и серебра из тиоцианатных растворов [3], в котором сначала извлекают золото экстракцией раствором трибутилфосфата в керосине, а затем серебро экстракцией смесью трибутилфосфата и дифенилтиокарбамида в керосине. Однако не выявлены оптимальные условия селективного извлечения ионов Au и Ag из солянокислых растворов смеси их солей только трибутилфосфатом. Хлоридная гидрометаллургия применяется в процессах выщелачивания полиметаллических концентратов [1, 7, 8]. Использование соляной кислоты вследствие повышенной ее способности к комплексообразованию интересно в схемах, включающих сорбционно-экстракционную технологию разделения металлов [2-8, 12-14].

В данной работе исследована экстракция трибутилфосфатом (ТБФ) ионов золота и серебра из солянокислых 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.

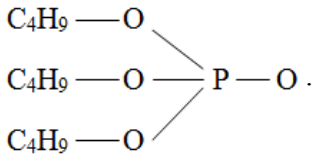
Экстракцию осуществляли при порционной и разовой подаче экстрагента из солянокислых растворов объемом $V_{раст}$ = 100 см^3 с концентрациями поваренной соли C^{NaCl} = 240 NaCl г/дм^3, соляной кислоты C^{HCl} = 2 и 3 н, температурами 20 и 60 °С и различном соотношении объемов органической О и водной В фаз О:В. При порционной подаче экстрагента экстракцию осуществляли

DOI 10.18454/PMI.2016.6.823

в пять стадий, на каждой стадии использовали ТБФ объемом $V_{ТБФ} = 20$ см^3, О:В = 1:5 (суммарно $V_{ТБФ} = 100$ см^3 и О:В = 1:1), а при разовой подаче экстрагента $V_{ТБФ} = 100$ см^3, О:В = 1:1. Каждый этап осуществляется в течение 10 мин.

Исходные растворы содержали растворимые комплексные хлориды золота и серебра. При растворении хлоридов металлов в растворе поваренной соли и соляной кислоты образуются растворимые в воде координационные соединения, содержащие комплексные анионы $[AuCl_2]^-$, $[AuCl_4]^-$, $[AgCl_2]^-$, $[AgCl_3]^{2-}$, $[AgCl_4]^{3-}$ и др. [12].

В качестве экстрагента использовали трибутиловый эфир фосфорной кислоты $(C_4H_9O)_3PO$, относящийся к кислородсодержащим нейтральным экстрагентам со структурной формулой:



Образование координационного (комплексного) соединения между ТБФ и полихлоридами металлов можно рассматривать как процесс сольватации экстрагируемой соли металла экстрагентом.

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, и коэффициентом разделения $\beta_{Au/Ag} = D_{Au} / D_{Ag}$.

Реэкстракцию золота и серебра из органической фазы осуществляли 8 %-ным раствором тиомочевины $CS(NH_2)_2$ и 10 %-ным раствором HCl.

Исследовано влияние макрокомпонентов HCl и NaCl на результаты экстракции из солянокислых растворов смеси солей золота и серебра, О:В = 1:1, время экстракции 15 мин, $t = 20$ °С. Установлено, что для солей Au и Ag результаты экстракции возрастают в зависимости от концентраций HCl и NaCl в последовательности: 4М NaCl → 3н HCl → 2н HCl + 2М NaCl.

На рис.1 показано влияние объемного соотношения водной В и органической О фаз В:О на результаты экстракции золота и серебра из индивидуальных солянокислых растворов, $C^{HCl} = 2$н, $C^{NaCl} = 240$ г/дм^3, время 15 мин, температура 20 °С. Видно, что лучшие результаты экстракции получены при соотношении В:О ≤ 2:1.

Исследована экстракция ионов золота и серебра из солянокислых растворов при порционной подаче экстрагента с концентрациями $C_{исх}$, г/дм^3: 282 Au и 254 Ag, 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температурами 20 и 60 °С. Экстракцию осуществляли в пять стадий, на каждой стадии добавляли 20 см^3 ТБФ, О:В = 1:5 (суммарно 100 см^3 и О:В = 1:1). Результаты экстракции приведены на рис.2, *а*.

Извлечение золота достигает 99 % на первой стадии при температуре 60 °С и на третьей стадии при температуре 20 °С. Извлечение серебра достигает 99 % на третьей стадии при 20 °С, в то время как при 60 °С даже на пятой стадии извлечение составляет лишь 78 %. Извлечение золота слабо зависит от температуры и составляет 98,4-99,7 % по массе при 20 °С и 99,3-99,7 % по массе при 60 °С, в то время как извлечение серебра существенно зависит от температуры: с повышением температуры извлечение снижается с 98,4-98,8 % по массе при 20 °С до 52,8-78,4 % по массе при 60 °С. Наибольший коэффициент распределения золота $D_{Au} = 559$ получен на первой стадии при 60 °С, а серебра $D_{Ag} = 68$ на второй стадии при 20 °С. Наибольший коэффициент разделения между золотом и серебром $\beta_{Au/Ag} = 155$ получен на первой стадии при 60 °С.

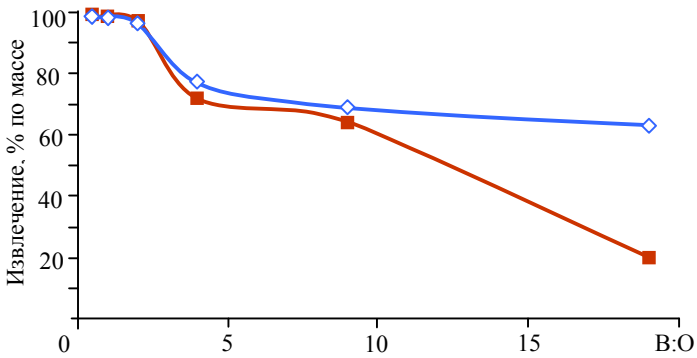


Рис.1. Зависимость извлечения золота и серебра от объемного соотношения В:О при экстракции золота и серебра ТБФ из индивидуальных солянокислых растворов
$C^{HCl} = 2$н, $C^{NaCl} = 240$ г/дм^3, время 15 мин, $t = 20$ °С

DOI 10.18454/PMI.2016.6.823

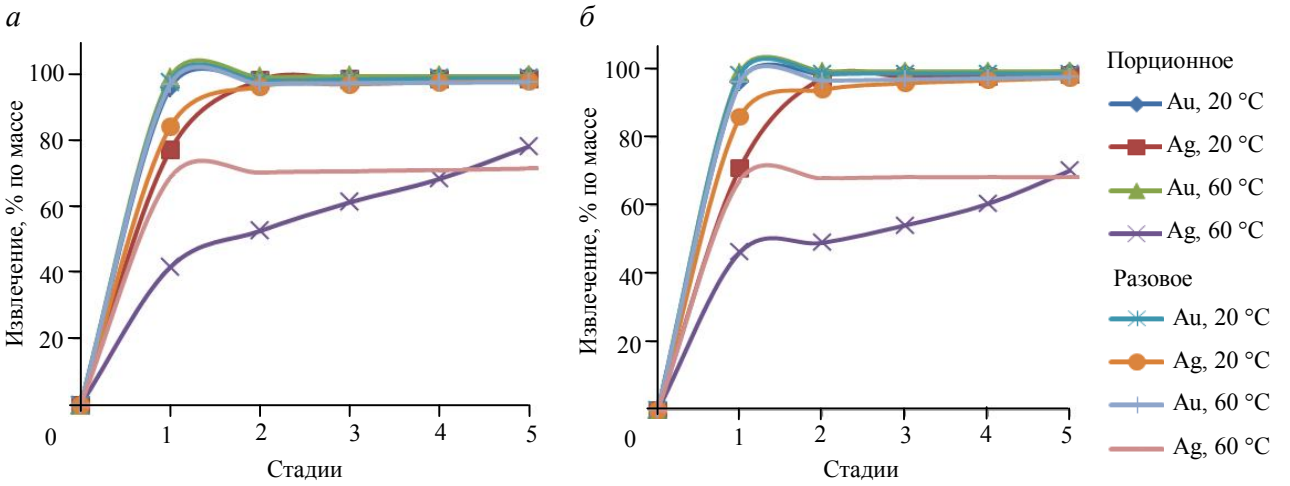


Рис.2. Сравнительные результаты экстракции ионов золота и серебра из солянокислых растворов при порционном и разовом введении экстрагента с концентрациями $C_{исх}$, г/дм^3:
а – 282 Au и 254 Ag, 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl, температура 20 и 60 °C;
б – 282 Au и 254 Ag, 2н HCl, 240 г/дм^3 NaCl, температура 20 и 60 °C

Исследована экстракция ионов золота и серебра из солянокислых растворов при разовом введении экстрагента с концентрациями $C_{исх}$, г/дм^3: 282 Au и 254 Ag, 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температурами 20 и 60 °C. Экстракцию осуществляли в одну стадию, сразу добавляя 100 см^3 ТБФ, О:В = 1:1. Результаты экстракции приведены на рис.2, *а*.

Извлечение золота достигает 97-98 % через 10 мин экстракции при температурах 20 и 60 °C. Извлечение серебра достигает 97 % через 20 мин экстракции при 20 °C, в то время как при 60 °C даже через 50 мин экстракции извлечение составляет лишь 72 %. Извлечение золота слабо зависит от температуры и составляет 98,2-98,9 % по массе при 20 °C и 97,3-97,9 % по массе при 60 °C, в то время как извлечение серебра существенно зависит от температуры: с повышением температуры извлечение снижается с 96,5-98,0 % по массе при 20 °C до 70,5-71,7 % по массе при 60 °C. Наибольший коэффициент распределения золота $D_{Au} = 93$ получен через 40 мин экстракции при 20 °C, а серебра $D_{Ag} = 50$ через 50 мин экстракции при 20 °C. Коэффициент разделения между золотом и серебром $\beta_{Au/Ag} =$ 15-18 сохраняет свое значение в течение всего времени экстракции при 60 °C.

Исследована экстракция ионов золота и серебра из солянокислых растворов при порционном введении экстрагента с концентрациями $C_{исх}$, г/дм^3: 282 Au и 254 Ag, 2н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температурами 20 и 60 °C. Экстракцию осуществляли в пять стадий, на каждой стадии добавляли 20 см^3 ТБФ, О:В = 1:5 (суммарно 100 см^3 и О:В = 1:1). Результаты экстракции приведены на рис.2, *б*.

Извлечение золота достигает 99 % на первой стадии при температуре 60 °C и на третьей стадии при температуре 20 °C. Извлечение серебра достигает 98 % на третьей стадии при 20 °C, в то время как при 60 °C даже на пятой стадии извлечение составляет лишь 70 %. Извлечение золота слабо зависит от температуры и составляет 98,6-99,5 % по массе при 20 °C и 99,5 % по массе при 60 °C, в то время как извлечение серебра существенно зависит от температуры: с повышением температуры извлечение снижается с 97,6-98,4 % по массе при 20 °C до 49,2-70,5 % по массе при 60 °C. Наибольший коэффициент распределения золота $D_{Au} = 542$ получен на первой стадии при 60 °C, а серебра $D_{Ag} = 56$ на второй стадии при 20 °C. Наибольший коэффициент разделения между золотом и серебром $\beta_{Au/Ag} = 126$ получен на первой стадии при 60 °C.

Исследована экстракция ионов золота и серебра из солянокислых растворов при разовом введении экстрагента с концентрациями $C_{исх}$, г/дм^3: 282 Au и 254 Ag, 2н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температурами 20 и 60 °C. Экстракцию осуществляли в одну стадию, сразу добавляя 100 см^3 ТБФ, О:В = 1:1. Результаты экстракции приведены на рис.2, *б*.

Извлечение золота достигает 99 % через 10 мин экстракции при температурах 20 °C и 97 % через 20 мин экстракции при 60 °C. Извлечение серебра достигает 97 % через 40 мин экстракции

DOI 10.18454/PMI.2016.6.823

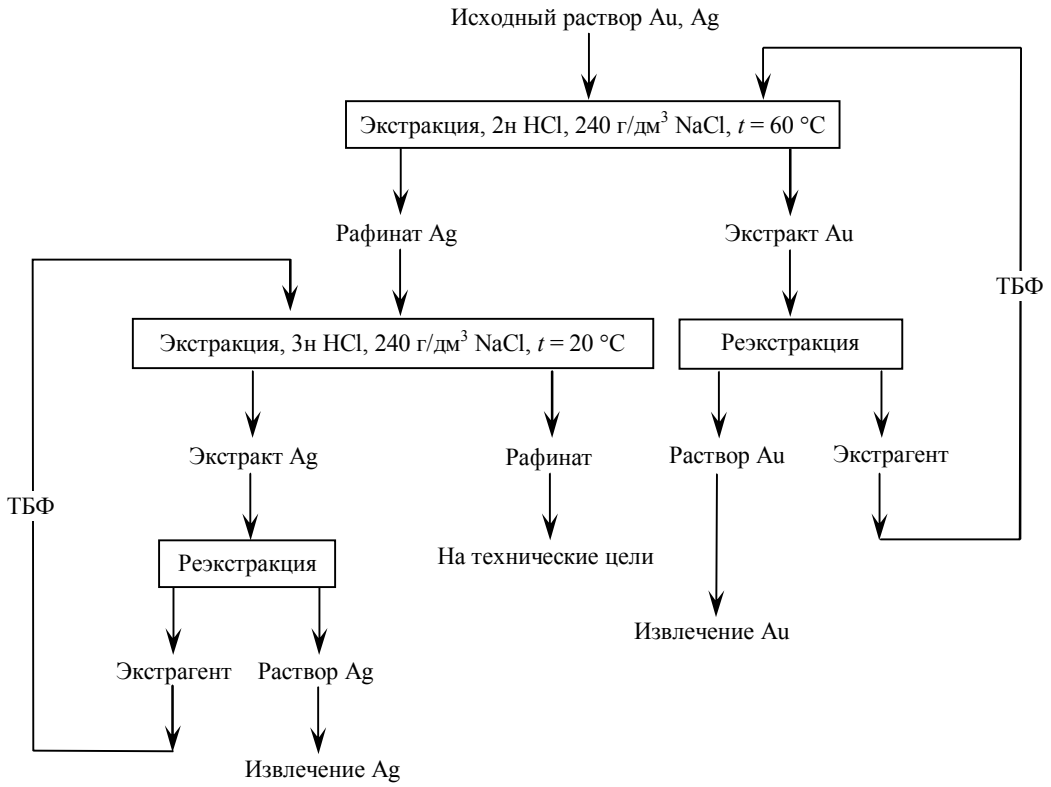


Рис.3. Принципиальная технологическая схема селективного извлечения ионов золота и серебра из солянокислых растворов смеси их солей

при 20 °С, в то время как при 60 °С достигает 68 % в течение всего процесса экстракции. Извлечение золота слабо зависит от температуры и составляет 98,6-98,9 % по массе при 20 °С и 96,5-97,9 % по массе при 60 °С, в то время как извлечение серебра существенно зависит от температуры: с повышением температуры извлечение снижается с 86,2-97,6 % по массе при 20 °С до 67,7-68,5 % по массе при 60 °С.

Из данных рис.2 можно сделать следующие выводы:

1. При повышении температуры извлечение серебра на каждой стадии убывает в ~2 раза, а золота – не изменяется.

2. При заданной исходной концентрации порционная подача экстрагента повышает извлечение серебра в 1,1 раза при C^{HCl} = 3н на пятой стадии экстракции.

3. Порционная подача экстрагента сокращает расход экстрагента: для получения одинакового результата экстракции при постадийном введении экстрагента за время 10 мин требуется О:В = 1:5, а при разовом введении экстрагента за это же время требуется О:В = 1:1. При регенерации каждой порции экстрагента можно еще больше сократить расход экстрагента.

4. Лучшие результаты экстракции получены при порционной подаче экстрагента из солянокислых растворов с концентрацией 2н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температурой 60 °С для золота и с концентрацией 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температурой t = 20 °С для серебра.

На рис.3 дана принципиальная технологическая схема селективного извлечения ионов золота и серебра из солянокислых растворов смеси их солей.

Выводы

Для селективного извлечения ионов золота и серебра из солянокислых растворов экстракцией трибутилфосфатом экстракцию осуществляют из солянокислых растворов порционной подачей экстрагента при минимальном времени контакта раствора и экстрагента, что позволяет прак-

DOI 10.18454/PMI.2016.6.823

тически полностью извлечь золото в первых порциях экстрагента при концентрациях 2н HCl 240 г/дм^3 NaCl и температуре t = 60 °С при минимальном извлечении серебра, после извлечения золота в дальнейшем практически полностью извлекают серебро экстракцией трибутилфосфатом при концентрациях 3н HCl, 240 г/дм^3 NaCl и температуре 20 °С.

ЛИТЕРАТУРА

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

2. *Воропанова Л.А.* Экстракция ионов железа (III) из водных растворов трибутилфосфатом / Л.А.Воропанова, Н.Б.Кокоева // Записки Горного института. 2015. Т. 213. С. 24-30.

3. *Воропанова Л.А.* Экстракция ионов серебра из солянокислых растворов ТБФ / Л.А.Воропанова, Н.Б.Кокоева // Записки Горного института. 2016. Т. 218. С. 220-224.

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

5. *Карелин В.А.* Экстракция трибутилфосфатом / ТПУ. Томск, 2012. 16 с.

6. *Кузнецова Н.А.* Поиск оптимальных условий проведения процесса экстракционного извлечения Zr в трибутилфосфат из азотнокислых растворов / Н.А.Кузнецова, М.Ю.Шавкунова, О.А.Синегрибова // Успехи в химии и химической технологии: Сб. научн. трудов. М., 2011. Т. XXV. № 7. С. 12-16.

7. *Кокоева Н.Б.* Гидрохлорирование сульфатного спека, полученного в процессе сульфатизации цинковых кеков / Н.Б.Кокоева, Л.А.Воропанова // Естественные и технические науки. 2012. № 5. С. 394-401.

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

9. Патент 2385958 РФ. Способ раздельного извлечения золота и серебра из тиоцианатных растворов / М.В.Белобелецкая, М.А.Медков, Н.А.Горячев, В.П.Молчанов, А.А.Смольков. Опубл.10.04.2010. Бюл. № 10.

10. Патент 2520902 РФ. С 22 В 19/00, 11/00, 3/10. Способ извлечения тяжелых металлов, железа, золота и серебра из сульфатного спека / Л.А.Воропанова, Н.Б.Кокоева. Опубл. 27.06.2014. Бюл. № 18.

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

12. *Рипан Р.* Неорганическая химия / Р. Рипан, И.Читяну. М.: Мир, 1972. Ч. 2. С. 724-763.

13. The modelling of $ZnCl_2$ extraction and HCl co-extraction by TBP diluted in ShellSol 2046 / Kwan H. Lum, Geoff W. Stevens, Jilska M. Perera, Sandra E. Kentish // Hydrometallurgy. 2013. N 133. P. 64-74.

14. Zinc extraction from sulfate-chloride solutions with mixtures of a trialkylamine and organic acids / I.Yu.Fleitlikh, G.L.Pashkov, N.A.Grigorieva, O.A.Logutenko // Hydrometallurgy. 2014. N 149. P. 110-117.

***Авторы*: Л.А.Воропанова**, *д-р техн. наук, профессор, lidia_metall@mail.ru* (*Северо-Кавказский горно-металлургический институт* (*государственный технологический университет*), *Владикавказ*, *Россия*), **Н.Б.Кокоева**, *канд. техн. наук, инженер, lidia_metall@mail.ru* (*Северо-Кавказский горно-металлургический институт* (*государственный технологический университет*), *Владикавказ*, *Россия*).

Статья принята к публикации 09.10.2016.