Академия наук СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

О. И. ЗАХАРОВ-НАРЦИССОВ

„ЭКСТРАКЦИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор О. Е. Звягинцев

МОСКВА — 1961 г.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в сентябре - октябре 19

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата 1/VII-66.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
канд. хим. наук

(М. А. ГЛУШКОВА)

I. ВВЕДЕНИЕ

Главным методом извлечения золота из руд служит цианидный метод. По этому методу тонкоизмельченная руда обрабатывается водными растворами цианистого натрия. При этом вкрапленное в руде металлическое золото переходит в раствор с образованием комплексной соли золота $NaAu(CN)_2$ с концентрацией по металлу от 1 до 10 *мг/л*. Дальнейшая технологическая схема передела цианистой пульпы с получением металла высокой чистоты многостадийна, громоздка и имеет целый ряд недостатков. Метод жидкостной экстракции золота из цианистых пульп был бы по сравнению с существующей схемой более перспективным. Однако практическое решение вопроса переработки цианистых золотых пульп методом экстракции в настоящее время невозможно из-за отсутствия соответствующих опытных данных. Поэтому целью нашей работы было в основном изучение некоторых теоретических и практических вопросов, имеющих для поставленной проблемы лишь значение предварительных опытов. В настоящей работе изучались следующие вопросы.

1. Какими экстрагентами и при каких условиях возможно экстрагировать золото из цианистых растворов.
2. Какие органические растворители из изученных наиболее подходят для этой цели.
3. Какие соединения образует золото в некоторых из изученных органических растворителей и каков механизм процесса экстракции.
4. Выяснение путей решения задачи экстракции золота из технических цианистых растворов.

Разумеется, что для окончательного решения поставленной технологической проблемы необходим еще целый ряд исследований.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Предварительные опыты

Известно, что многие кислородсодержащие органические растворители пригодны для экстракции кислот из водных растворов. Из концентрированных водных растворов возможна также экстракция солей некоторых тяжелых элементов, например, нитрата уранила. По имеющимся литературным данным для экстракции кислот

весьма перспективно применение длинноцепочечных алифатических аминов. На основании вышеизложенного нами были изучены коэффициенты распределения золота между некоторыми органическими растворителями и водными растворами $NaAu(CN)_2$ с индикаторной концентрацией по металлу в присутствии различных концентраций серной кислоты в равновесной водной фазе. В работе использовался $NaAu(CN)_2$, меченый радиоактивным изотопом золота Au-198. Нами разработан способ получения реактива в радиохимически чистом состоянии из облученного медленными

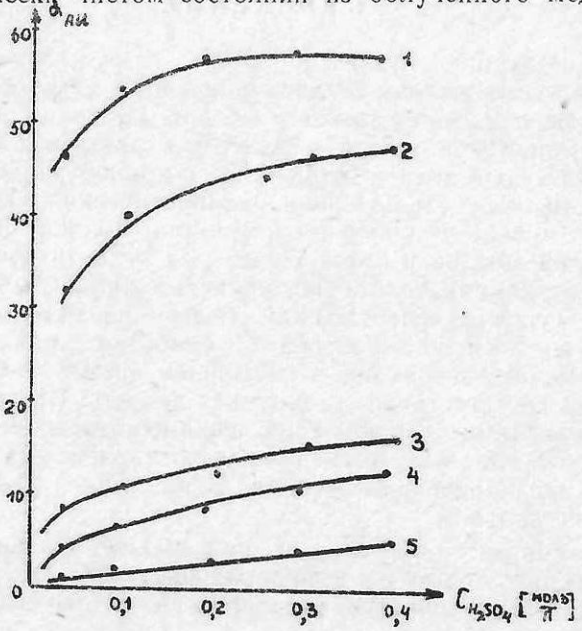


Рис. 1

Коэффициент распределения золота в системе:
спирт — H_2O—$NaAu(CN)_2$—H_2SO_4

1. *н*-C_4H_9OH
2. *н*-$C_5H_{11}OH$
3. *н*-$C_6H_{13}OH$
4. *н*-$C_7H_{15}OH$
5. *н*-$C_8H_{17}OH$

нейтронами порошка металлического золота. Было найдено, что в сопоставимых условиях коэффициенты распределения по золоту возрастают в последовательности:

простые эфиры < сложные эфиры < алифатические спирты < *н*-трибутилфосфат < кетоны < *н*-триоктиламин.

(Перечень использованных в работе органических растворителей приводится в табл. 1).

Коэффициенты распределения по золоту увеличиваются с увеличением равновесной концентрации серной кислоты в водной фазе

для изученных органических растворителей, что говорит об экстракции золота из водного раствора в виде золотоцианистоводородной кислоты — $HAu(CN)_2$. Этот вывод подтверждается также и тем, что из нейтральных и щелочных растворов $NaAu(CN)_2$ экстракции золота не происходит. На рис. 1 и рис. 2 приведены найденные нами значения коэффициентов распределения золота между некоторыми спиртами, кетонами и водными растворами $NaAu(CN)_2$ в присутствии серной кислоты. В гомологическом ряду алифати-

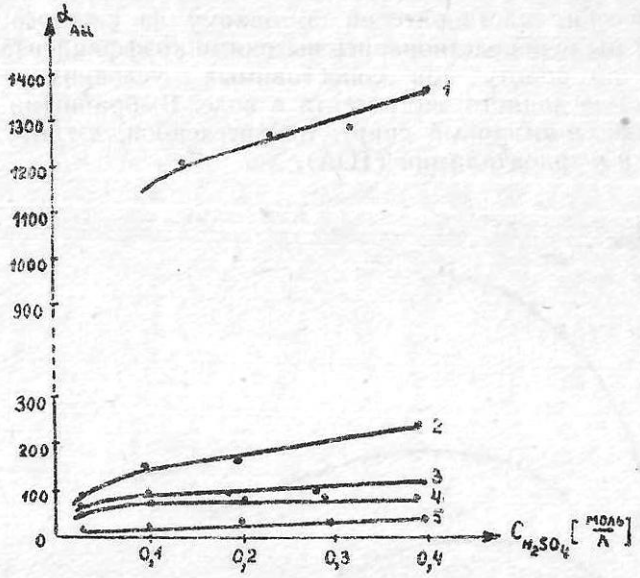
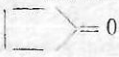


Рис. 2

Коэффициент распределения золота в системе: кетон — H_2O—$NaAu(CN)_2$—H_2SO_4

1.
2. $н$-$C_3H_7COCH_3$
3. 
4. $н$-$C_4H_9COCH_3$
5. $н$-$C_5H_{11}COCH_3$

ческих спиртов нормального строения с числом углеродных атомов от C_4 до C_8 зависимость логарифма коэффициента распределения золота от молекулярного веса спирта линейная и подчиняется эмпирической формуле:

$$\lg \alpha = А - Б \cdot М \qquad (1)$$

В формуле (1) М—молекулярный вес спирта, а А и Б—эмпирические коэффициенты, зависящие от равновесной концентрации серной кислоты.

Так, для концентрации H_2SO_4, равной 0,3 *мол/л*, А = 3,25 и Б = 0,02.

2. Исследование механизма экстракции золотоцианистоводородной кислоты из водных сернокислотных растворов некоторыми органическими растворителями

По экспериментальным данным предварительных опытов для изучения механизма экстракции золотоцианистоводородной кислоты из водных сернокислотных растворов было выбрано из изученных органических растворителей по одному из каждого класса. При выборе мы руководствовались высокими коэффициентами распределения по золоту при сопоставимых условиях и малой растворимостью данного экстрагента в воде. Выбранными экстрагентами были: *н*-амиловый спирт, циклогексанон, *н*-трибутилфосфат (ТБФ) и *н*-триоктиламин (ТОА).

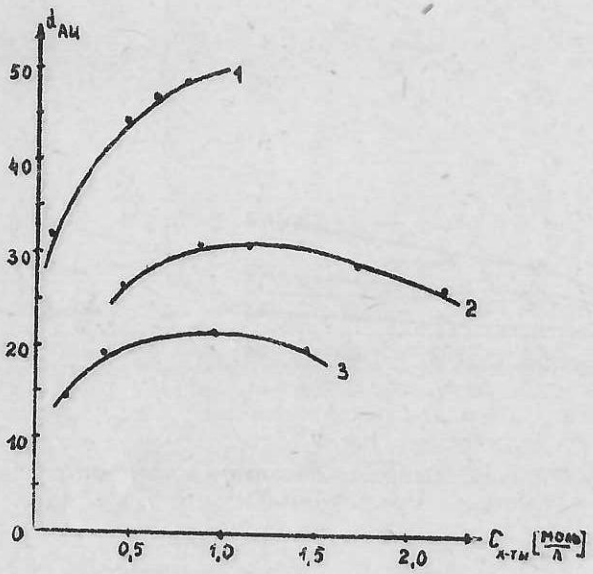


Рис. 3
Коэффициент распределения золота в системе:
н-$C_6H_{11}OH$—H_2O—$NaAu(CN)_2$ — кислота
1. H_2SO_4 2. HCl 3. HNO_3

Первоначально было найдено, что при прочих равных условиях на коэффициент распределения золота влияет химический состав применяемой для подкисления цианистого раствора кислоты. Так, для *н*-$C_5H_{11}OH$ коэффициент распределения возрастает в последовательности: $HNO_3 < HCl < H_2SO_4$ (см. рис. 3). В то же время распределение этих кислот между *н*-$C_5H_{11}OH$ и водным раствором имеет обратный порядок (см. рис. 4). По-видимому, при экстракции

кислоты $н$-$C_5H_{11}OH$ происходит уменьшение концентрации спирта за счет его связывания в сольваты с HNO_3 или HCl, что приводит к уменьшению коэффициента распределения $HAu(CN)_2$. Во всех дальнейших опытах мы использовали для целей подкисления водных растворов $NaAu(CN)_2$ только H_2SO_4, в присутствии которой наблюдаются наиболее высокие коэффициенты распределения металла. Интересно, что сама H_2SO_4 из водных разбавленных

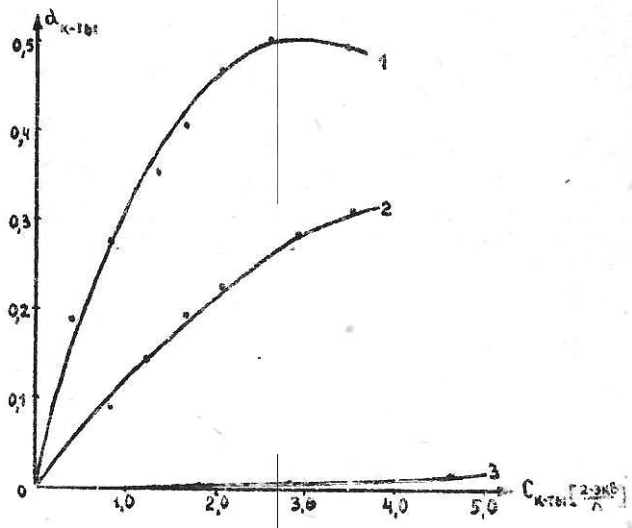


Рис. 4
Коэффициент распределения HCl, HNO_3 и H_2SO_4 между $н$-$C_6H_{11}OH$ и H_2O
1. HNO_3 2. HCl 3. H_2SO_4

растворов практически не экстрагируется изучаемыми растворителями, кроме ТОА. Было также изучено, что ионы SO_4'' и CN' не влияют на коэффициент распределения золота при его экстракции $н$-$C_5H_{11}OH$.

Общепринятым методом изучения зависимости коэффициента спределения металла в индикаторных количествах от концен-рации органического экстрагента в инертном разбавителе в наших опытах в бензоле были установлены составы некоторых сольватов $HAu(CN)_2$ и $NaAu(CN)_2$, образующихся при экстракции золота из сернокислотных и щелочных растворов $HAu(CN)_2$. Их состав оказался следующим: $HAu(CN)_2 \cdot ТОА$; $HAu(CN)_2 \cdot ТБФ$; $NaAu(CN)_2 \cdot 4{,}5\,н$-$C_5H_{11}OH$ и $NaAu(CN)_2 \cdot 8C_6H_{10}O$. Интересно, что состав сольватов $HAu(CN)_2$ с $н$-$C_5H_{11}OH$ и $C_6H_{10}O$ зависел по данному методу обработки экспериментальных данных от концентрации разбавителя, что можно видеть из тангенсов угла наклона опытных кривых, изображенных в системе координат $\lg \alpha - \lg[S]$ (см. рис. 5 и рис. 6).

При дальнейшем изучении этого явления — зависимости степени сольватации от концентрации органического экстрагента мы предположили, что в органическом растворе могут быть, в равновесии с сольватами, молекулы свободной золотоцианистоводородной кислоты. При таком предположении примененный нами литературный способ обработки экспериментальных данных при исследовании степени сольватации не пригоден, и, следовательно, из

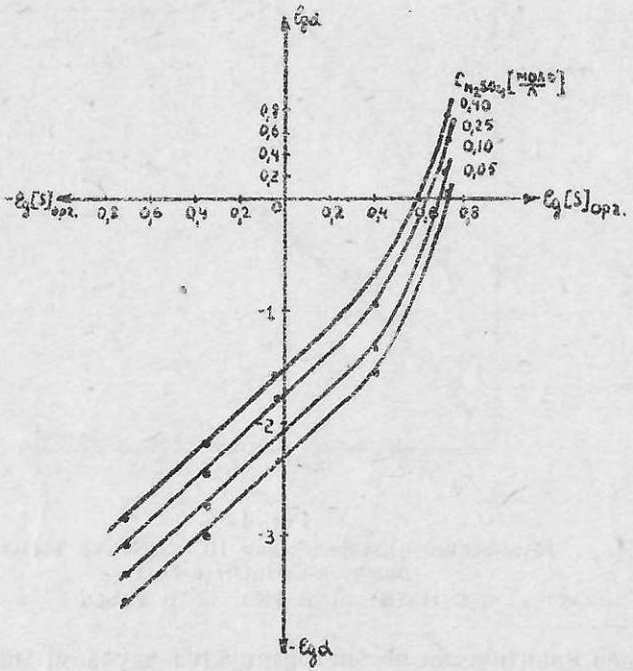


Рис. 5
Логарифмическая зависимость коэффициента распределения золота от концентрации экстрагента
Система: $н\text{-}C_5H_{11}OH—H_2O—H_2SO_4—HAu(CN)_2$

кривых рис. 5 и рис. 6 нельзя сделать определенных выводов. Поэтому для данного механизма экстракции нами предложен новый математический метод экспериментальной обработки полученных опытных данных. При этом мы нашли, что степень сольватации в данном случае не зависит от концентрации экстрагента, в пределах ошибки опыта и графических построений при математической обработке, остается постоянной. Таким способом был установлен состав сольватов: $HAu(CN)_2 \cdot (5 \pm 1)н\text{-}C_5H_{11}OH$ и $HAu(CN)_2 \cdot (7 \pm 1)C_6H_{10}O$. Найденный новый метод обработки экспериментальных данных при изучении состава сольватов яв-

ляется общим и пригоден также и в случае присутствия в органической фазе только сольватированных молекул кислот или солей.

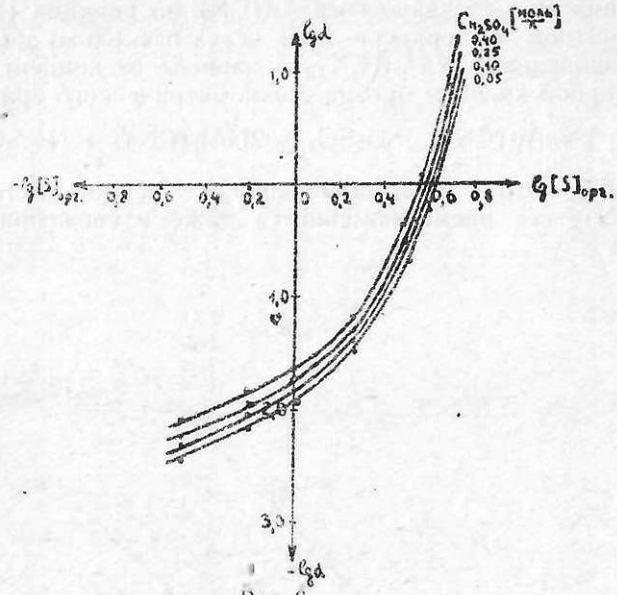


Рис. 6

Логарифмическая зависимость коэффициента распределения золота от концентрации экстрагента

Система: $C_6H_{10}O$—C_6H_6—H_2O—H_2SO_4—$HAu(CN)_2$

3. Исследование некоторых свойств золотоцианистоводородной кислоты в водных растворах

Все описанные выше опыты проводились с индикаторными концентрациями растворов по золоту (1—2 *мг/л*). Представляло также интерес изучить экстракцию золота в виде $HAu(CN)_2$ из более концентрированных растворов, хотя нам и было известно из литературных данных о малой химической устойчивости водных растворов золотоцианистоводородной кислоты. К сожалению, экспериментальные литературные данные по этому вопросу носят лишь качественный характер, что заставило нас более детально изучить процесс разложения $HAu(CN)_2$ как с химической, так и с кинетической точки зрения. Было подтверждено, что водные концентрированные растворы $HAu(CN)_2$ разлагаются с образованием осадка цианистого золота, которое по нашим исследованиям выпадает в негидратированном состоянии по реакции:

$$HAu(CN)_2 \rightarrow HCN + \downarrow Au(CN). \qquad (2)$$

Скорость этой реакции возрастает с увеличением концентрации $HAu(CN)_2$ и температуры раствора, а также возрастает в присут-

ствии минеральных кислот, что, по-видимому, связано с каталитическим влиянием иона H^+.

Было найдено, что скорость разложения водных сернокислотных растворов $NaAu(CN)_2$ сравнительно не велика, а образование помутнения от выделяющегося $Au(CN)$ по реакции (2) наступает при комнатной температуре лишь через несколько десятков минут после подкисления $NaAu(CN)_2$ и зависит от концентрации избыточной серной кислоты против стехиометрического уравнения:

$$2NaAu(CN)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HAu(CN)_2 + Na_2SO_4 \qquad (3)$$

Интересно, что электропроводность сернокислого раствора $NaAu(CN)_2$ все время изменяется даже в свежеприготовленном

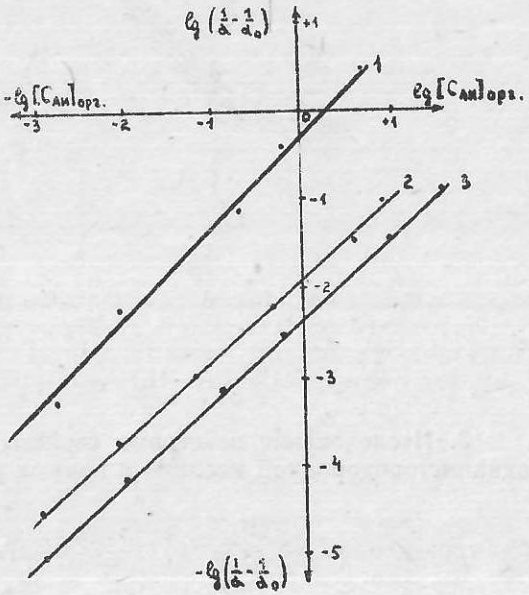


Рис. 7

Зависимость $\lg\left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha_0}\right)$ от $\lg\ [C_{Au}]_{орг.}$ в системе:

экстрагент—вода—$NaAu(CN)_2$—H_2SO_4

α — коэффициент распределения золота

α_0 — коэффициент распределения золота при $C_{Au} \rightarrow$

1. =O (10% раствор в бензоле)
2. $н$-$C_5H_{11}OH$ ($C_{H_2SO_4}$ — 1,1 *моль/л*)
3. $н$-$C_5H_{11}OH$ ($C_{H_2SO_4}$ — 0,49 *моль/л*)

растворе при отсутствии внешних признаков выпадения цианистого золота. По значению pH водных растворов $NaAu(CN)_2$ была

вычислена константа диссоциации $HAu(CN)_2$, которая оказалась равной 0,1 ± 0,05.

Учитывая время, в течение которого не наблюдается выпадения осадка Au(CN) из данного сернокислого раствора, были проведены опыты по изучению зависимости коэффициента распределения золота между некоторыми органическими экстрагентами и водным раствором $NaAu(CN)_2$ от равновесной концентрации металла. Обработка экспериментальных данных по методу Ирвинга позволила констатировать наличие в водном растворе димерных молекул золотоцианистоводородной кислоты —$[HAu(CN)_2]_2$, находящихся в равновесии с молекулами $HAu(CN)_2$, которые в условиях наших опытов не экстрагировались *н*-амиловым спиртом и бензольными растворами циклогексанона. Экспериментальная зависимость $\lg\left(\frac{1}{\alpha}-\frac{1}{\alpha_0}\right)$ от $\lg[C^A{}_u]_{орг.}$ для указанных систем, изображенная на рис. 7, линейная с тангенсом угла наклона, близким к единице, позволила нам сделать вывод о присутствии в водном растворе в условиях опыта димерных молекул.

4. Экстракция золота из технических цианистых растворов изоамиловым спиртом и смесью длинноцепочечных алифатических аминов

В заключение работы, основываясь на экспериментальных данных по распределению золота при его экстракции из сернокислотных цианистых растворов, были проведены опыты по экстракции металла из технических растворов. Технические растворы были получены путем обработки образцов золотых руд черным цианплавом в присутствии защитной щелочи по рекомендованному для этих руд режиму цианирования. Опыты по распределению золота и основных примесей при экстракции техническим изоамиловым спиртом приведены на рис. 8. График рис. 8 показывает, что золото, переходящее в изоамиловый спирт, в значительной степени освобождается от примесей. Так, коэффициент очистки металла по железу и мышьяку при кислотности по H_2SO_4 0,1 н. соответствует нескольким сотням. К сожалению, нами не найден способ реэкстракции золота из такого органического раствора.

Учитывая малую растворимость в воде длинноцепочечных вторичных и третичных аминов и основываясь на полученных с ТОА экспериментальных данных по распределению золота, мы провели опыты по экстракции золота из слабосернокислотных цианистых растворов аминами. При этом мы вместо ТОА использовали техническую смесь аминов, полученную синтезом из смеси первичных спиртов нормального строения с числом углеродных атомов 7, 8 и 9. Эта смесь была по нашей просьбе синтезирована доц. Стрепихеевым Ю. А. Использовался 10%-ный раствор этой смеси в керосине. Было найдено, что после десяти последовательных обработок такой смеси техническим цианистым раствором при соотношении

органической и водной фазы 1 : 10 золото извлекается из цианистых растворов более чем на 97% при 100-кратном сокращении объема. Реэкстракция золота из такого раствора идет количе-

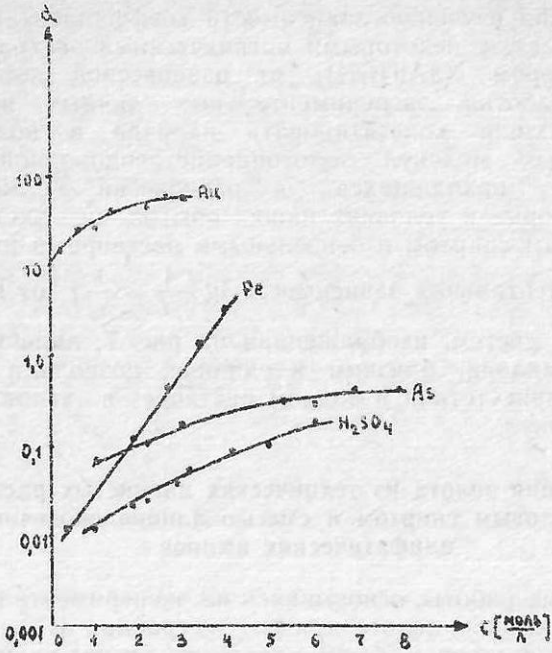


Рис. 8

Коэффициент распределения золота, H_2SO_4, Fe и As между техн. *н*-$C_5H_{11}OH$ и техн. цианистым раствором золота. С — равновесная концентрация H_2SO_4 в водной фазе

ственно водным аммиаком, что также позволяет уменьшить объемы. По-видимому, метод экстракции золота этой смесью аминов с последующей реэкстракцией водным аммиаком может представлять интерес для золотой промышленности. Однако для этого необходимо еще провести ряд исследований.

III. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Изучена экстракция золота из сернокислых цианистых растворов различными органическими растворителями, принадлежащим к разным классам органических соединений.

2. Установлено, что при экстракции золота из сернокислых цианистых растворов *н*-амиловым спиртом, циклогексаноном, ТБФ и ТОА металл переходит в органический растворитель в виде золотоцианистоводородной кислоты $HAu(CN)_2$, которая в органической фазе сольватирована. Установлен состав этих соль-

ватов. При экстракции золота из щелочных цианистых растворов *н*-амиловым спиртом или циклогексаноном металл переходит в вышеупомянутые растворители также в виде сольватированных молекул.

3. Было найдено, что водные растворы $HAu(CN)_2$ разлагаются с выделением HCN и нерастворимого Au(CN). Скорость разложения увеличивается с возрастанием концентрации $HAu(CN)_2$, температуры раствора и присутствия в растворе минеральных кислот HCl, HNO_3 или H_2SO_4. В концентрированных водных растворах золотоцианистоводородная кислота частично димеризована. Найдена константа диссоциации $HAu(CN)_2$.

4. Проведены опыты по экстракции золота и примесей из рудных цианистых растворов изоамиловым спиртом и технической смесью вторичных и третичных длинноцепочечных аминов с числом углеродных атомов от 7 до 9. В этих опытах показана возможность применения длинноцепочечных аминов для экстракции золота из таких цианистых растворов. Реэкстракция золота из растворов смеси аминов может быть осуществлена водными растворами аммиака.

Основная часть настоящей работы опубликована в журналах:

Ж. неорг. химии, *5*, вып. I, стр. 124, 1960 г. Изучение распределения золото(I)цианистой кислоты между водными растворами и некоторыми спиртами и кетонами.

2. Ж. неорг. химии, *5*, вып. I, стр. 131, 1960 г. Сольватация и полимеризация золотоцианистоводородной кислоты в водных растворах.

3. Ж. прикл. химии, *33*, вып. I, стр. 55, 1960 г. Экстракция золота из цианистых растворов, полученных обработкой золотых руд.

Кроме того, работа докладывалась:

1. На VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии в секции неорганической химии и технологии.

2. На Всесоюзной конференции по применению радиоактивных изотопов в химии и химической технологии (Москва, МГУ).

3. На трех ежегодных конференциях сотрудников МХТИ им. Д. И. Менделеева.

Тезисы и рефераты упомянутых сообщений опубликованы.

Таблица 1

Список органических растворителей, использованных в качестве экстрагентов

1. Диизоамиловый эфир
2. Дибутиловый эфир (норм.)
3. Диэтиловый эфир
4. Изоамилформиат
5. Изоамилацетат
6. Изоамилбензоат
7. Этилацетат
8. *н*-Трибутилфосфат (ТБФ)
9. *н*-Октиловый спирт (первичн.)
10. *н*-Гептиловый спирт (первичн.)
11. *н*-Гексиловый спирт (первичн.)
12. *н*-Амиловый спирт (первичн.)
13. Изоамиловый спирт
14. *н*-Бутиловый спирт (первичн.)
15. Метил-*н*-амилкетон
16. Метил-*н*-бутилкетон
17. Метил-бутилкетон (трет.)
18. Метил-*н*-пропилкетон
19. Циклопентанон
20. Циклогексанон
21. *н*-Триоктиламин (ТОА)
22. Техническая смесь вторичных и третичных алифатических аминов C_7—C_9

Л 707026 от 7/VI 1961 г. Объем 3/4 п. л. Заказ 554 Тираж 150

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева, Миусская пл., д. 9