

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183:546.04

ИОНООБМЕННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ЗОЛОТА (I) НЕКОТОРЫМИ АНИОНИТАМИ

© 2008 г. Д. О. Криницын*, О. Н. Кононова*, А. С. Крылов**,
Н. В. Мазняк*, А. Г. Холмогоров***

*Институт естественных и гуманитарных наук ФОГУ ВПО
“Сибирский федеральный университет”, Красноярск
Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

***Институт химии и химической технологии, Красноярск

E-mail: dok14@mail.ru

Поступила в редакцию 07.03.2007 г.

Изучены некоторые закономерности ионообменного извлечения тиоцианатных комплексов золота (I) анионитами с различной физической и химической структурой. Показано, что золото находится в фазе ионитов в виде частицы $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и удерживается положительно заряженными функциональными группами сорбентов. Сделан вывод, что высокое сродство анионитов к этому иону определяется его высокой поляризуемостью, линейной структурой и малым зарядом.

Методы сорбционного извлечения с применением анионитов давно успешно используются в аналитической практике и в гидрометаллургии золота [1, 2]. Основаны они, как правило, на извлечении золота из солянокислых или цианидных растворов, в которых золото находится в виде хлоридных или соответственно цианидных комплексов. Однако процессы растворения золота с применением хлоридов или цианидов имеют ряд недостатков. Хотя хлорид-ионы и обладают достаточно высокой комплексообразующей силой ($\lg \beta_4 = 26$), золото растворяется лишь под действием сильного окислителя. Цианиды образуют более прочные комплексы золота (I) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ($\lg \beta_2 = 38.3$) [3, 4], но требуется поддержание высокого значения pH раствора для предотвращения гидролиза CN^- -ионов и образования HCN, а в щелочной среде эффективность многих окислителей, используемых в этих процессах, много меньше, чем в кислой, что существенно замедляет процесс растворения золота.

Присутствие в системе цветных металлов увеличивает расход цианида, так как они также образуют относительно прочные цианидные комплексы, которые к тому же конкурируют с комплексами золота в процессе сорбции. Кроме того, цианирование – экологически не безопасный процесс вследствие токсичности реагента. Указанные причины делают актуальными исследования возможности использования тиоцианата для растворения и селективного извлечения золота как не токсичного и более эффективного реагента. Тио-

цианат-ион образует как с золотом (I) ($\lg \beta_2 = 25$), так и с золотом (III) ($\lg \beta_4 = 42$) достаточно прочные комплексы [3–6], существующие в широком интервале значений pH, не подвергаясь при этом гидролизу (отрицательный логарифм константы диссоциации HSCN составляет $pK_\alpha \sim 0.9$) [4]. Это позволяет эффективно использовать совместно с тиоцианатом различные окислители. С цветными металлами и железом тиоцианат-ион образует малоустойчивые комплексные соединения ($\lg \beta < 7$) [3, 4]. В связи с этим актуальны исследования ионообменного извлечения золота из тиоцианатных систем.

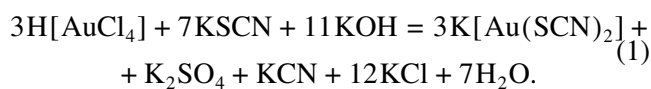
Возможность использования тиоцианата как альтернативного цианиду реагента исследуется нами на протяжении ~10 лет [7, 8]. Была показана высокая эффективность сорбционного выщелачивания золота из упорных руд и концентратов с извлечением до 98 – 99%. Однако отсутствует детальное изучение ионообменных равновесий и механизма сорбции в указанных системах, поэтому в настоящей работе изучены некоторые закономерности ионообменного извлечения тиоцианатных комплексов золота (I) анионитами с различной физической и химической структурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследованы три образца отечественных анионитов, синтезированных фирмой ТОКЕМ (Кемерово, Россия): АВ-17-8 и АМ-2Б - аниониты на основе полистирольной матрицы (АВ-17-8 содержит функциональные группы в виде четвер-

тичных аммониевых оснований с высокой степенью диссоциации в кислых и щелочных средах ($p\bar{K} < 2$), АМ-2Б содержит 50% слабоосновных функциональных групп в виде третичных аммониевых оснований и 50% сильноосновных, представленных четвертичными аммониевыми основаниями ($2 < p\bar{K} < 4$), АН-251 – анионит винилпиридиновой структуры со слабо диссоциирующими ($p\bar{K} \sim 5$) в нейтральных и щелочных средах функциональными группами в виде пиридиновых колец.

Растворы, из которых проводили сорбцию золота, получали из стандартного раствора хлористоводородной кислоты при помощи восстановления золота (III) в присутствии КОН тиоцианат-ионом [9]. Процесс можно суммарно представить уравнением:



Стандартный раствор $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с концентрацией золота 2 г/л объемом 50 мл разбавляли водой до 800 мл и подщелачивали 10%-ным раствором КОН до $\text{pH} \sim 8$. Далее при интенсивном перемешивании медленно прибавляли 50 мл 2 М раствора KSCN и доводили объем до 1 л. Таким образом, концентрация золота в растворе составляла 0.5 ммоль/л (100 мг/л), концентрация тиоцианат-ионов – 0.1 моль/л. Перед сорбцией раствор золота подкисляли соляной кислотой до pH 2 или 4.

Для подтверждения ионного состояния золота в полученном растворе снимали его электронный спектр поглощения в интервале длин волн 220–700 нм на спектрофотометре “Spercord M 40”.

Аниониты перед исследованием кондиционировали и переводили в хлоридную, сульфатную или тиоцианатную форму по стандартным методикам [10]. Изотермы сорбции строили методом вариации молярного отношения ионита к количеству золота в контактирующем растворе [10]. Навески воздушно сухого анионита в соответствующей форме массой 0.1 г приводили в контакт с раствором с концентрацией золота 1×10^{-3} моль/л, концентрацией KSCN 0.1 моль/л и pH 2 или 4, объемом от 25 до 1000 мл, варьируя молярное соотношение. После измерения равновесной концентрации золота обменную емкость ионита по золоту рассчитывали согласно формуле:

$$\text{OE} = (c_{\text{исх}} - c_{\text{равн}})V/m, \quad (2)$$

где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{равн}}$ – концентрации, соответственно, исходного и равновесного растворов, моль/л; m – масса ионита, г; V – объем контактирующего раствора. Концентрацию золота в растворе до и после сорбции определяли методом пламенной атомной абсорбции на спектрофотометре “Сатурн 2М” при длине волны 242.8 нм [11]. Соответствие экспери-

ментально полученных изотерм сорбции уравнению Ленгмюра

$$\text{OE} = \text{OE}_\infty K[\text{Au}]/(1 + K[\text{Au}]) \quad (3)$$

оценивали методом линеаризации по корреляции зависимости

$$\frac{1}{\text{OE}} = \frac{1}{\text{OE}_\infty} + \frac{1}{\text{OE}_\infty K} \frac{1}{[\text{Au}]} \quad (4)$$

с линейной, используя метод наименьших квадратов. В уравнениях (3) и (4) OE_∞ – максимальная равновесная обменная емкость, $[\text{Au}]$ – равновесная концентрация золота, ммоль/л, K – константа равновесия сорбции.

ИК-спектры анионитов получали с помощью ИК-фурье-спектрометра Vector 22 фирмы Bruker (погрешность по частоте $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1}). Предварительно иониты высушивали в течение нескольких часов в сушильном шкафу при 40°C и далее в вакуум-эксикаторе над свежепрокаленным хлоридом кальция. Образцы измельчали в механической мельнице без доступа воздуха, затем прессовали в виде дисков со спектрально чистым КВг. Навески анионита и матрицы были постоянными, каждый спектр получали в результате 100 сканирований в интервале $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Рамановские спектры ионитов снимали с помощью раман-фурье-спектрометра RFS 100/S фирмы Bruker непосредственным сканированием зерна ионита. Каждый спектр получали в результате 300 сканирований в интервале $100\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе растворения золота с применением хлоридов и цианидов образуются комплексы, характеризующиеся постоянными значениями степени окисления золота и координационного числа, что обусловлено условиями, в которых протекает растворение, и свойствами указанных лигандов. Так, в хлоридных растворах золото представлено комплексом $[\text{AuCl}_4]^-$, в цианидных – преимущественно комплексом золота (I) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Авторами [4] показано, что в интервалах концентраций SCN^- 0.01–0.5 моль/л и потенциала в растворе 600–700 мВ, при которых протекает количественное растворение золота, термодинамически наиболее вероятно существование комплексов $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$.

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения растворов хлоридных и тиоцианатных комплексов золота. В спектре раствора, из которого проводилась сорбция, нет характерных для $[\text{AuCl}_4]^-$ максимумов поглощения при 226, 311 и 380 нм и максимума поглощения $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ при 578 нм, что указывает на отсутствие этих частиц в растворе, т.е. восстановление золота произошло количественно. Авторы [12, 13] свидетель-

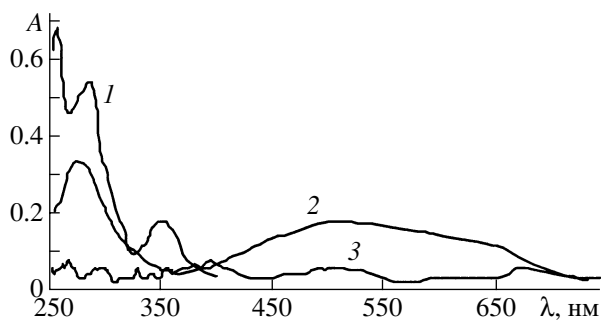


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов: 1 – $K[AuCl_4]$, $c_{Au} = 1 \times 10^{-4}$ М в 1 н. HCl; 2 – $K[Au(SCN)_4]$, $c_{Au} = 1 \times 10^{-4}$ М в 0.1 М KSCN при pH 2; 3 – $K[Au(SCN)_2]$, $c_{Au} = 5 \times 10^{-4}$ М при pH 2 в 0.1 М KSCN.

ствуют о нахождении золота в таком растворе в виде комплекса $[Au(SCN)_2]^-$.

По поводу того, как селективность анионитов зависит от природы сорбируемого аниона, в литературе присутствуют две точки зрения. Ряд авторов [14, 15] считают, что электроселективность, т.е. рост сродства ионита к анионам большего заряда, является определяющим фактором. В других работах [16–19] обсуждается то, что аниониты предпочтительнее извлекают однозарядные анионы с большей поляризуемостью. Комплексы $[Au(SCN)_4]^-$ и $[Au(CN)_2]^-$ имеют одинаковые линейную структуру, заряд и высокую поляризуемость [20], ввиду чего сорбция этих частиц анионитами должна протекать аналогично, причем большую селективность должны проявлять низкоосновные аниониты [19]. Так, методом построения изотерм нами было изучено влияние $R\bar{K}$ функциональных групп анионита на извлечение комплексов золота (I) $[Au(SCN)_2]^-$ из растворов с pH 2 и 4 при обмене их на противоионы разной природы. На рис. 2 приведены изотермы сорбции тиоцианатных комплексов золота (I) исследуемыми анионитами в Cl^- -форме при pH 2. Параметры изотерм при других исходных формах и pH раствора приведены в таблице, форма всех изотерм аналогична.

Влияние типа анионита, pH и исходной формы анионитов на сорбцию тиоцианатных комплексов золота (I) (OE_∞ , ммоль/г; K , л/моль)

Анионит	pH 2, Cl^- -форма			pH 2, SO_4^- -форма			pH 2, SCN^- -форма			pH 4, Cl^- -форма		
	OE_∞	K	R^2	OE_∞	K	R^2	OE_∞	K	R^2	OE_∞	K	R^2
AB-17-8	2.91	4.44	0.976	2.91	4.44	0.977	2.90	4.35	0.945	2.90	4.44	0.974
AM-2Б	2.75	4.91	0.997	2.75	4.91	0.989	2.81	4.66	0.989	2.74	4.90	0.991
АН-251	2.14	4.80	0.967	2.14	4.80	0.960	2.12	4.80	0.971	2.10	4.77	0.973

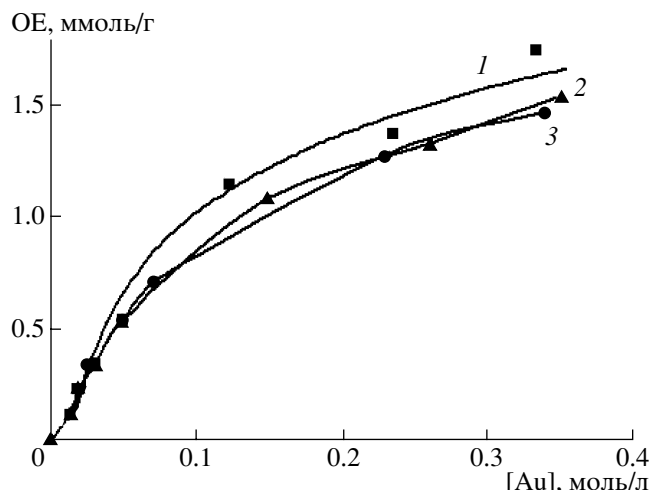


Рис. 2. Изотермы сорбции тиоцианатных комплексов золота (I) из раствора с pH 2 анионитами в исходной хлоридной форме: 1 – AM-2Б, 2 – AB-17-8, 3 – АН-251.

Как видно из рис. 2, обменная емкость ионитов по золоту и форма изотерм, отражающая высокую селективность процесса сорбции, практически не зависят от их типа. Максимальная обменная емкость AM-2Б несколько больше, что согласуется величиной COE по хлорид-ионам, превышающей COE других ионитов. Все полученные нами изотермы сорбции представляют собой кривые, имеющие крутой ход вначале и выходящие при полном заполнении сорбента на прямую, параллельную оси равновесных концентраций, т.е. имеют вид изотерм Ленгмюра и описываются уравнением (3). Об этом свидетельствуют близкие к единице значения коэффициентов корреляции R^2 с прямыми координатах сорбции, построенных в линейных координатах (таблица). Следует также отметить, что рассчитанные значения OE_∞ близки к значениям COE по хлорид-ионам для соответствующих ионитов. Эти факты указывают на то, что сорбция протекает по уравнению:



где A^- – противоион исходной формы анионита, обменивающийся на ион-комплекс золота.

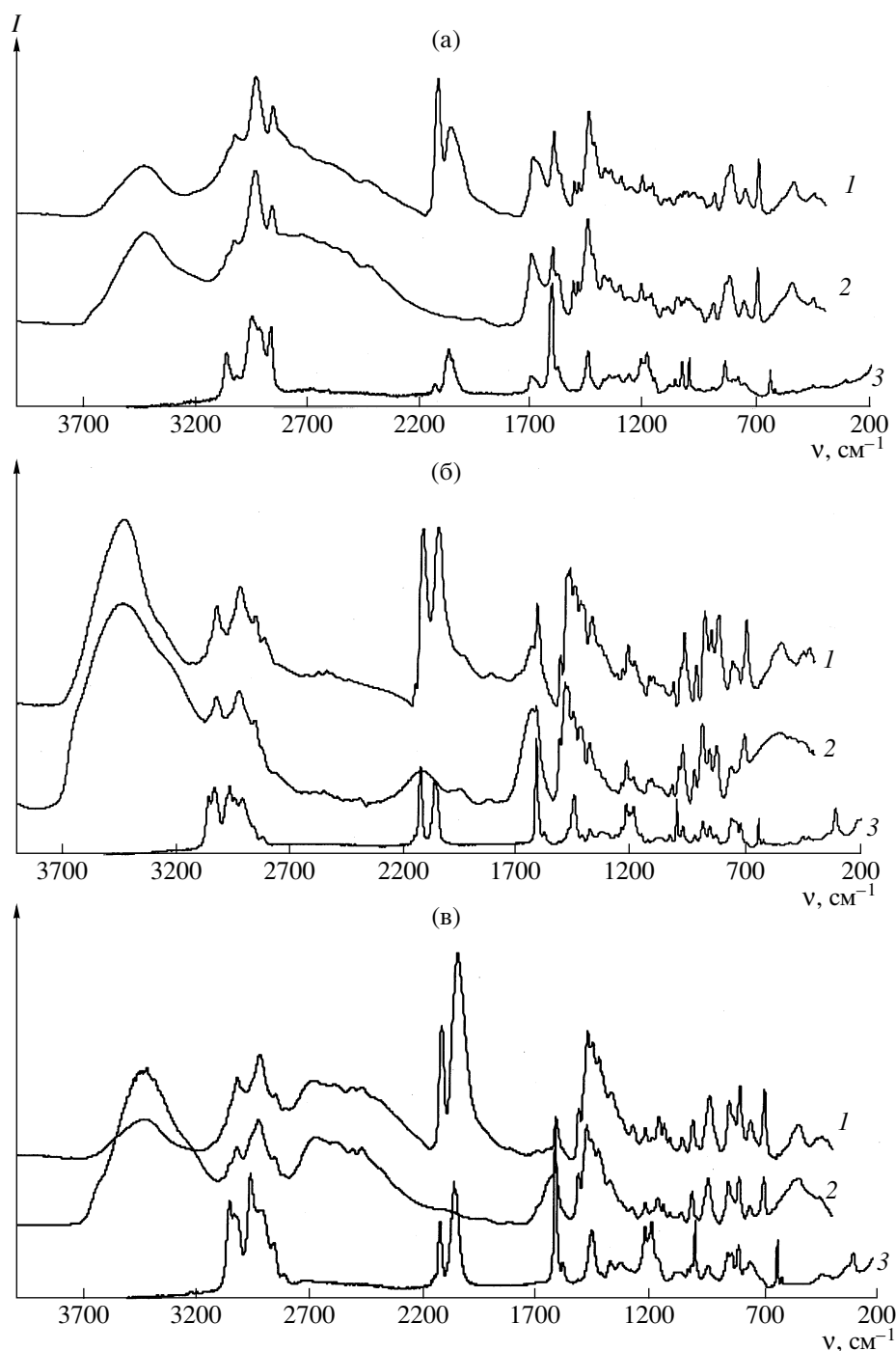


Рис. 3. ИК-спектры анионитов АН-251 (а), АВ-17-8 (б) и АМ-2Б (в), насыщенных тиоцианатными комплексами золота (1) (I), в хлоридной форме (2), раман-спектр анионита, насыщенного тиоцианатными комплексами золота (1) (3).

Следует отметить, что на сорбцию $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ практически не оказывает влияния природа обменивающегося иона, в том числе и SCN^- -иона, являющегося линейным, однозарядным ионом с высокой поляризуемостью. Интересно отметить, что при сорбции золота из цианидных растворов рядом авторов [16, 19] было отмечено снижение обменной емкости ионитов по золоту на 10 – 30%

в присутствии SCN^- в растворе. Полученные нами данные свидетельствуют об отсутствии такого влияния в исследуемых системах, что можно объяснить высоким сродством анионитов к $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ -ионам при извлечении их в условиях исследуемых нами систем. Данные по максимальной обменной емкости при сорбции ионитами в различных исходных формах приведены в табли-

це. Дальнейшие исследования ионообменного равновесия в изучаемых системах проводили методами ИК- и раман-спектроскопии.

При сравнении ИК-спектров исходного образца винилпиридинового анионита в хлоридной форме и после его насыщения золотом (рис. 3а) наблюдались следующие изменения. Интенсивность широкой полосы в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям водородной связи воды, при насыщении золотом заметно уменьшалась (пропускание полосы уменьшалось вдвое). Полосы поглощения валентных колебаний пиридинового кольца в области $1650\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и скелетных колебаний пиридинового кольца в области $450\text{--}400\text{ см}^{-1}$ при насыщении ионами переходных металлов, как правило, смещаются на $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ в коротковолновую область, величина этого смещения коррелируется с энергией координационной связи $\equiv\bar{N} \rightarrow M$: чем выше энергия, тем больше смещение. Такое смещение в спектре насыщенного золотом АН-251 отсутствует, имеет место лишь изменение соотношения интенсивностей указанных полос поглощения. Изменения интенсивностей полос в спектре насыщенного золотом АН-251 в области $1100\text{--}700\text{ см}^{-1}$ соответствуют конформационным изменениям полимерной цепи винилпиридинового анионита [22, 23].

При насыщении полистирольных анионитов золотом (рис. 3б, в) также наблюдались изменение интенсивности полос валентных колебаний водородной связи ($3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$), перераспределение интенсивностей деформационных колебаний аминогрупп в области $1700\text{--}1350\text{ см}^{-1}$, без смещения этих полос в коротковолновую область, как при изменении энергии связи функциональной группы и противоиона. В области $1300\text{--}700\text{ см}^{-1}$ происходили изменения соотношения интенсивности в результате конформационных изменений полимерной цепи [22, 23].

При насыщении золотом в спектрах всех исследуемых анионитов появлялись две узкие интенсивные полосы: ~ 2060 и 2120 см^{-1} . Полоса 2060 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи CN в свободном SCN^- [9, 13, 23], а 2120 см^{-1} — колебаниям CN в комплексе $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ [14, 16]. Следует отметить, что полосы при 2060 и 2120 см^{-1} в насыщенных золотом АВ-17-8 и АН-251 одинаково узкие и имеют примерно равную интенсивность, тогда как в спектре АМ-2Б полоса, соответствующая колебаниям CN в свободной SCN^- -частице, шире (2060 см^{-1}) и выше таковой, отвечающей $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$. Это, по-видимому, связано с нахождением в фазе данного ионита большего количества свободных тиоцианат-ионов, по сравнению с SCN^- -ионами в составе комплекса. Вероятно, здесь проявляется влияние макропористой структуры АМ-2Б.

В рамановских спектрах насыщенных тиоцианатными комплексами золота (I) анионитов также наблюдаются полосы поглощения при 2060 и 2120 см^{-1} , отвечающие тем же колебаниям, что в ИК-спектрах. Следует отметить, что при неизменной интенсивности полосы 2060 см^{-1} интенсивность полосы при 2120 см^{-1} в раман-спектрах ионитов зависела от степени насыщения золотом, что дополнительно подтверждает отнесение этой полосы к колебаниям CN тиоцианата в составе комплекса с золотом. В раман-спектрах также наблюдаются слабые полосы около 320 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи Au-S в комплексе $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ [23].

Приведенные закономерности указывают на ионообменный механизм сорбции тиоцианатных комплексов золота (I) исследуемыми анионитами, протекающий по уравнению (5) без усложнения дополнительным комплексообразованием с функциональными группами ионитов, независимо от величины $r\bar{K}$, т.е. золото находится в фазе ионитов в виде частицы $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и удерживается положительно заряженными функциональными группами сорбентов. Селективность сорбции при обмене $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ на противоионы Cl^- , SO_4^{2-} и SCN^- одинаково высока для всех ионитов и не меняется от типа функциональных групп. Это указывает на то, что высокое сродство анионитов к иону $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ определяется его высокой поляризуемостью, линейной структурой и малым зарядом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
2. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: Иргидридмед, 1999. Т. 1. 340 с.; Т. 2. 452 с.
3. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
4. Barbosa O.F., Monhemius A.J. // The Minerals, Metals and Materials Society. 1988. P. 307–339.
5. Kiehl Chr. // Z. Phys. Chem. 1966. В. 232. Н. 5/6. P. 385.
6. Bjerrum N., Kirshner A. // Chem. Abstr. 1919. V. 13. P. 1057.
7. Холмогоров А.Г., Паишков Г.Л. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 293.
8. Кононова О.Н., Холмогоров А.Г. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 3. С. 495.
9. Козаков В.П., Коновалова М.В. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 3. № 2. С. 447.
10. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976.

11. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ/М.Э. Брицке. М.: Химия, 1982. 223 с.
12. Луковская Н.М., Богословская Т.А. // Журн. аналит. химии. 1974. № 4. С. 674.
13. Белоносов В.А., Моложкин А.К. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 7. С. 1150.
14. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М. и др. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
15. Углянская В.А., Селеменов В.Ф., Завьялова Т.А. и др. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2157.
16. Каргман В.Б., Суворова Л.Н. // Там же. 1975. Т. 49. № 11. С. 2904.
17. Плаксин И.Н. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 3. С. 621.
18. Толкачева Ю.А., Давыдова А.Т. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 6. С. 1260.
19. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра. М.: МИСИС, 2001.
20. Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. 259 с.
21. Углянская Г.А., Чикин Г.А., Селеменов В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
22. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты / Под ред. К.М. Салдадзе. М.: Химия, 1980. 336 с.
23. Накамото К. ИК- и КР-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.