

УДК 546.593

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-337-341

В.С. Корзанов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ОКИСЛЕНИЕ ЗОЛОТА БРОМАТОМ КАЛИЯ

Опробован способ окисления золотосодержащего сырья броматом калия в растворах бромида калия, позволяющий существенно снизить образование при растворении токсичных газов и способный заменить использование смеси азотной и соляной кислот в процессе очистки благородного металла. Образование тетрабромоаурат(+3)-иона придает раствору интенсивную окраску, затрудняющую наблюдение за растворением золотосодержащего сырья. Замена раствора бромида калия раствором хлорида калия позволяет устранить это затруднение, так как обеспечивает образование менее интенсивно окрашенного тетрахлоаурат(+3)-иона. Выделение золота из получаемых растворов происходит количественно и не сопровождается образованием токсичных газообразных продуктов.

Ключевые слова: бромат калия; растворение золота**V.S. Korzanov**

Perm State University, Perm, Russia

OXIDATION OF GOLD BY POTASSIUM BROMATE

Tested the oxidation of gold ores by potassium bromate in solutions of potassium bromide to significantly reduce the formation when dissolved toxic gases and can replace the use of a mixture of nitric and hydrochloric acids in the purification process of the precious metal. The formation of tetrabromoaurate(+3) - and it gives the solution an intense color, making it difficult to observe the dissolution of gold-containing raw materials. Replacing a solution of potassium bromide with a solution of potassium chloride eliminates this difficulty, as it provides the formation of a less intensely colored tetrachloroaurate (+3)-ion. Gold isolation from the obtained solutions occurs quantitatively and is not accompanied by the formation of toxic gaseous products.

Keywords: potassium bromate; gold dissolution

Введение

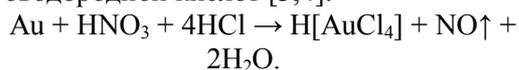
В последние десятилетия значение производства драгоценных металлов из вторичных источников неуклонно возрастает и в промышленно развитых странах (США, Японии и Германии) достигает от общего объема 30–40 %, в России – 13 %.

Остановка и ликвидация нерентабельных производств и стремительное моральное устаревание цифровой техники приводит к накоплению сотен тысяч тонн металлолома, наносящего огромный вред окружающей среде. Однако эти отходы следует рассматривать как ценный ресурс крайне необходимых металлов, способный конкурировать с природными источниками [1, 2]. Это создает предпосылки для развития в России крупномасштабной переработки металлосодержащих отходов. Таким образом, поиск методов переработки золото-содержащего сырья, существенно снижающих или исключаящих образование токсичных продуктов, является актуальным и востребованным.

Экспериментальная часть

Окисление смесью азотной и хлороводородной кислот

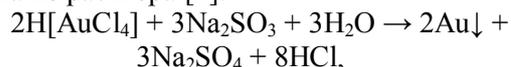
Классическим способом очистки золотосодержащего сырья от неблагородных примесей является его растворение в «царской водке» – смеси концентрированных азотной и хлороводородной кислот [3,4]:



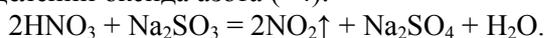
Реакция сопровождается выделением значительного объема токсичных газов – оксида азота (+2) и хлора – продукта побочного окисления хлороводородной кислоты азотной:



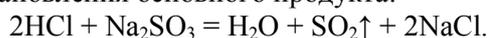
В данном процессе важно контролировать количество вводимой азотной кислоты, так как ее избыток осложняет дальнейшее выделение золота из раствора [4]:



вызывая перерасход восстановителя при выделении оксида азота (+4):



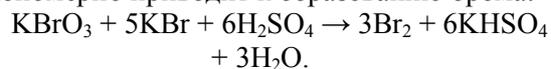
Не самым приятным побочным эффектом является и образование сернистого газа в результате реакции, протекающей после восстановления основного продукта:



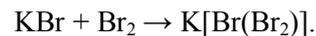
Достоинства данного способа – эффективный вывод примесей в раствор, позволяющий за два цикла добиться достаточной очистки благородного металла и простота переработки, а недостаток – выделение большого объема токсичных газов, как при растворении сырья, так и при восстановлении металла.

Окисление броматом калия

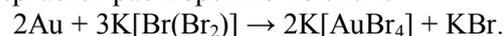
Разработан способ окисления золота броматом калия, действие которого можно представить последовательностью реакций. Введение бромата калия в раствор бромида закономерно приводит к образованию брома:



Ограниченная растворимость брома в воде может спровоцировать его переход в отдельную жидкую фазу. Для предупреждения этого нежелательного явления бром следует связать в комплекс (дибромобромат калия) дополнительным количеством бромида калия по схеме:

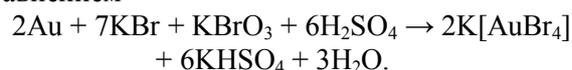


Содержащееся в перерабатываемом сырье металлическое золото предварительно отделяется от основной части более активных металлов (железа, олова, меди, серебра) путем их растворения в разбавленной азотной кислоте. Полученный золотосодержащий концентрат, имеющий остатки примесей, подвергается растворению по схеме



Ранее введенное в реакционную среду избыточное количество бромида калия выполняет полезную функцию образования устойчивого хорошо растворимого тетрабромоаурат(+3)-иона (см. табл. 1). При недостатке бромида калия образуется черный с металлическим блеском малорастворимый бромид золота (+3) (ПР (AuBr_3) = $4 \cdot 10^{-36}$ [5]), затрудняющий дальнейшее растворение перерабатываемого материала.

Суммарный процесс окислительного растворения золота можно представить уравнением



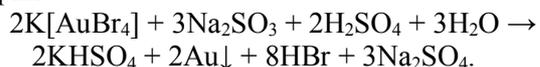
Реакция сопровождается изменением окраски раствора от характерной для брома, красно-оранжевой до темно-коричневой и протекает без выделения газов. Увеличение скорости растворения требует нагревания реакционной смеси, но при температуре выше 50°C возможно выделение паров брома.

Достоинством образующегося координационного иона золота является в его бóльшая устойчивость, по сравнению с аналогичными ионами серебра, меди и свинца (см. табл.), что способствует отделению основного компонента от менее благородных спутников. Конкуренцию может составить комплекс палладия, но дальнейшее разделение металлов легко осуществимо. Платина в рассматриваемую реакцию не вступает.

Характеристика устойчивости бромидных комплексов элементов I В группы, свинца, палладия и платины [5]

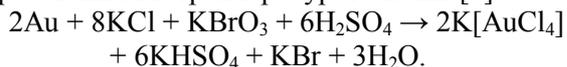
№	Комплексный ион	$K_{\text{нест.}}$	$K_{\text{уст.}}$
1	$[\text{CuBr}_2]^-$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$0,83 \cdot 10^6$
2	$[\text{AgBr}_2]^-$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	$0,22 \cdot 10^8$
3	$[\text{AgBr}_3]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^8$
4	$[\text{AgBr}_4]^{3-}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$	$0,53 \cdot 10^9$
5	$[\text{AuBr}_2]^-$	$3,47 \cdot 10^{-13}$	$0,29 \cdot 10^{13}$
6	$[\text{AuBr}_4]^-$	$3,16 \cdot 10^{-32}$	$0,31 \cdot 10^{32}$
7	$[\text{PbBr}_3]^-$	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$0,20 \cdot 10^4$
8	$[\text{PbBr}_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^3$
9	$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	$7,94 \cdot 10^{-14}$	$0,12 \cdot 10^{14}$
10	$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	$3,16 \cdot 10^{-21}$	$0,31 \cdot 10^{21}$

Выделение металлического золота из полученного раствора проводится сульфитом натрия:



Преимущества разработанного способа перед классическим – небольшой расход реактивов и отсутствие токсичных газообразных продуктов как при растворении сырья, так и при восстановлении металла из раствора. Недостаток – высокая интенсивность окраски раствора, которая не позволяет контролировать полноту растворения сырья.

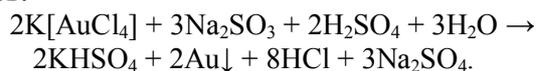
Этот недостаток легко преодолевается заменой раствора бромида калия на раствор хлорида. Процесс растворения протекает с образованием тетрахлороаурата калия [4]:



Образуется прозрачный раствор с характерной для тетрахлороаурат(+3)-иона желто-оранжевой окраской, не препятствующей наблюдению за растворением сырья. Возможно выделение небольшого количества хлора при введении окислителя.

Восстановление золота происходит количественно, с незначительным расходом

восстановителя и без выделения токсичных газов:



Проверка восстановленного металла показывает его высокую степень очистки до 99,8 % с незначительным присутствием серебра.

Несмотря на развитие способов электрохимического извлечения золота и других металлов из различных видов вторичного сырья [6, 7], полностью обойтись без химического окисления исходных сплавов и концентратов не удастся [8]. Комбинирование различных методов позволяет добиться комплексного извлечения полезных металлов, в том числе и золота в виде концентрата [9], однако окончательная очистка металла проводится через этап химической переработки.

Выводы

В результате проведенной работы сделаны следующие выводы:

1) качество извлечения золота из вторичного сырья требует предварительного удаления сопутствующих металлов;

2) использование бромата калия в качестве окислителя снижает расход реактивов и образование токсичных газообразных продуктов при растворении сырья и восстановлении золота;

3) затруднение контроля за растворением сырья интенсивной окраской комплексного соединения золота, образующегося в среде бромида калия, устраняется заменой на раствор хлорида калия.

Библиографический список

1. Эрисов А.Г. Общество с ограниченной ответственностью Компания «ОРИЯ». Способ переработки отходов электронной и электротехнической промышленности. RU., 2013. Пат. 2,502,813.
2. Бучихин Е.П. АО "ВНИИХТ" 2018. Способ переработки отходов электронной и электротехнической промышленности. RU., Пат. 2,644,719.
3. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф и др. Металлургия благородных металлов: учебник. М. Металлургия, 1987. С. 346–347

4. Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии. Иностранная литература. М. 1956. С. 486–487;
 5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. С.588, с. 600.
 6. Дороничева Л.А. Крыщенко К.И., Дзегиленок В.Н., Нейланд А.Б. Способ переработки вторичного золото-содержащего сырья в чистое золото (варианты). RU., 2001. Пат. 2,176,279.
 7. Тепляков А.Н. «Национальный минерально-сырьевой университет "Горный"» Способ извлечения благородных металлов из отходов радиоэлектронной промышленности. RU., 2015. Пат. 2,553,320.
 8. Сонькин В.С. Сонькин В.С., Ковалев С.В., и др. Способ переработки сплава лигатурного золота. RU., 2014. Пат. 2,516,180.
 9. Кузнецов А.П. ООО «Никелевый штейн» Способ получения концентрата драгоценных металлов из продуктов переработки руды и вторичного сырья. RU., 2018. Пат. 2,673,590.
- References**
1. Erisov, A. G. limited liability Company "company "ORIYA "(2013). *Sposb pererabotki othodov electronnoy i electrotehnicheskoy promyshlennosti* [Method of waste processing of electronic and electrical industry]. Russian Federation, Pat. 2,502,813.
 2. Buchikhin, E. p. joint Stock company "Leading research Institute of chemical technology "(JSC "VNIИТ") (2018). *Sposb pererabotki othodov electronnoy i electrotehnicheskoy promyshlennosti* [Method of waste processing of electronic and electrical industry]. Russian Federation, Pat. 2,644,719.
 3. Maslennitsky, I. N., Chugaev, L. V., Borbat, V. F. et al. (1987). *Metallurgiya blagorodnykh metallov: utchebnik* [Metallurgy of noble metals: textbook]. Metallurgy. Moscow. Russian Federation. Pp. 346-347;
 4. Brauer, G. (1956). *Rukovodstvo po preparativnoy neorganicheskoy khimii* [Handbook of preparative inorganic chemistry. Foreign literature. Moscow. USSR. Pp. 486-487;
 5. Lidin, R. A., Andreeva, L. L., Molochko, V. A. (2006). *Constanty neorganicheskikh veschestv: spravotchnik* [Constants of inorganic substances: Handbook]. Bustard, Moscow. Russian Federation. Pp. 588, pp. 600.
 6. Doronicheva L. A. Kryshchenko Konstantin Ivanovich, Dzegilenok Vadim Nikolaevich, Neyland Anatoly Borisovich (2001). *Sposb pererabotki vtorichnogo zolotosoderzhashego syrja v tchistoe zoloto (varyanty)* [A method for processing secondary gold-containing raw materials into pure gold (variants)]. Russian Federation, Pat. 2,176,279.
 7. Teplyakov A. N. Federal state budgetary educational institution of higher professional education " national mineral and raw materials University "Gorny" (2015). *Sposb izvletcheniya blagorodnykh metallov iz othodov radioelectronnoy promyshlennosti* [Method of extraction of precious metals from waste of the radioelectronic industry]. Russian Federation, Pat. 2,553,320.
 8. Sonkin V. S. Sonkin Vladimir Semenovich, Kovalev Sergey Vasilyevich, Sidin Evgeny Gennadievich, Gelman Gennady Efimovich, Muraleev Adil Rinatovich, Maganov Dmitry Dmitrievich (2014). *Sposb pererabotki splava ligaturnogo zolota* [Method of processing an alloy of gold ligature]. Russian Federation, Pat. 2,516,180.
 9. Kuznetsov A. P. limited liability Company "Nickel matte" (2018). *Sposob polutcheniya concentrata dragotcennykh metallov iz produktov pererabotky rudy I vtorichnogo syrja* [A method for obtaining precious metal concentrate from ore processing products and secondary raw materials]. Russian Federation, Pat. 2,673,590.

Об авторах

Корзанов Вячеслав Сергеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры
неорганической химии, химической
технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
KOR494@yandex.ru

About the authors

Korzanov Vyacheslav Sergeevich,
Candidate of chemical sciences, associate
professor Department of Inorganic Chemistry,
Chemical Technology and Technosphere
Security
Perm State University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia.
KOR494@yandex.ru

Информация для цитирования:

Корзанов В.С. Окисление золота броматом калия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 337–341. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-337-341.

Korzanov V.S. *Okislenie zolota bromatom kaliia* [Oxidation of gold by potassium bromate] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 337–341 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-337-341.