



氰化提金废水中金属氰络合离子的溶剂萃取

李一凡^{1,2}, 宋永辉^{1,2}, 周 民³, 刘 刚³, 曾鑫辉^{1,2}, 周佳梦^{1,2}

- (1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055;
2. 陕西省黄金与资源重点实验室, 西安 710055;
3. 潼关县太洲冶炼有限责任公司, 渭南 714300)

摘 要: 采用溴代十六烷基吡啶(CPB)-仲辛醇-磺化煤油体系对氰化提金废水进行处理, 主要研究 CPB 浓度、改性剂占比、pH 值、混相时间、相比(O/A)对各金属离子萃取效果的影响及反应机制。研究表明: 在 85 g/L CPB-仲辛醇(25%, 体积分数)-磺化煤油体系, O/A 为 1:1、pH 值为 11、混相时间为 5 min 的条件下, 经三级萃取后, 氰化废水中总氰(CN_T)去除率可达到 80%以上, 铜、锌、铁离子萃取率分别为 78.5%、79.4%、58.1%; 各金属离子存在竞争萃取现象, 萃取优先顺序依次为 Zn>Cu>Fe。萃取饱和负载有机相经 2.5 mol/L 的 NH₄SCN 溶液反萃, O/A 为 2.5 时, 铜、锌、铁离子反萃率分别为 87.7%、90.3%、85.8%, 反萃液中总金属离子浓度可达到 7822.8 mg/L, 实现了金属氰络合离子的有效富集。萃取过程中金属以金属氰络合离子的形态进入有机相, 符合离子缔合原理。

关键词: 氰化废水; 金属氰络合离子; 混相时间; 相比; 萃取

文章编号: 1004-0609(2022)-02-0536-09

中图分类号: TF09

文献标志码: A

引文格式: 李一凡, 宋永辉, 周 民, 等. 氰化提金废水中金属氰络合离子的溶剂萃取[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(2): 536–544. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40091

LI Yi-fan, SONG Yong-hui, ZHOU Min, et al. Solvent extraction of metal cyanide complex ions in cyanide gold extraction wastewater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(2): 536–544. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40091

氰化提金废水中含有大量的氰化物及重金属离子, 直接外排会造成严重的环境污染, 循环利用则不仅会造成浸出成本增加, 而且也使得大量的重金属离子在系统内循环累积, 造成资源浪费, 因此一般情况下氰化废水必须进行综合处理^[1-2]。现有的处理技术有化学氧化法、离子交换法、电化学氧化法及生物氧化法等, 由于普遍存在处理成本高、过程难以控制、处理不达标等问题, 大多处于实验室研究阶段^[3-4]。在国内虽然碱氯化法、二氧化硫-空气法和酸化法已经有了工业应用实践, 但是也因为同样的原因而无法大面积推广应用^[5-6]。因此, 研究开发低成本、短流程的氰化废水综合处理技术

得到了科技工作者的普遍关注。

溶剂萃取法是利用溶质在互不相溶的溶剂里的溶解度不同, 使溶质物质从一种溶剂中转移到另外一种溶剂中的方法。由于其具有平衡速度快、处理容量大、分离效果好以及回收率高等特点, 目前广泛应用于石油加工、金属提取、核工业、食品加工等行业^[7-9]。诸多研究表明, 采用溶剂萃取法可有效提取碱性氰化液中的金属氰络合离子。钟丽江等^[10]采用季铵盐萃取剂 Aliquat-336 从碱性氰化液中萃取 Pt(II), 在水相 pH 为 9.4、相比(O/A) 为 1:1、萃取时间为 5 min 的条件下, Aliquat-336-正辛醇-磺化煤油体系可同时萃取碱性氰化液中的 Pt(II)、

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2018JZ5011, 2019JLM-44)

收稿日期: 2020-12-16; 修订日期: 2021-06-08

通信作者: 宋永辉, 教授, 博士; 电话: 13152097263; E-mail: syh1231@126.com

Fe(III)、Co(III); 采用 0.7 mol/L KCl 溶液对负载有机相进行反萃, 反萃率在 90% 以上。XIE 等^[11-12]采用胍萃取剂(LIX7950)和改性胺萃取剂(LIX7820)从氰化废水中回收铜和氰化物, pH 值小于 10 时, 两种萃取剂均可有效萃取铜; 相对于 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 和游离氰化物(CN^-)而言, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 会被优先萃取。高滕跃等^[13-14]采用季铵盐萃取剂 N263-仲辛醇-磺化煤油体系处理氰化废水, 并将负载有机相用 NH_4SCN 进行反萃, 萃余液用电沉积的方法回收铜和氰化物; 研究表明, pH 值为 11~13.5 时, 0.5 mol/L N263-仲辛醇(20%)-磺化煤油对铜的单级萃取率高达 90%, 1.5 mol/L 的 NH_4SCN 对铜的单级反萃率在 84% 以上。综上所述, 胍类与改性胺类萃取剂由于质子化的原因, 无法处理 $\text{pH} > 10$ 的氰化废水, 且大多数研究均在模拟体系中对单一金属元素进行分析, 并未涉及到实际成分更复杂、萃取难度更高的氰化提金废水。因此, 有关溶剂萃取法对含氰废水中金属氰络合离子萃取效果的影响及过程机理研究, 对于氰化提金废水的治理具有重要的理论和实践意义。

本文以高碳醇和磺化煤油为稀释剂、季铵盐型表面活性剂 CPB 为萃取剂对氰化提金废水中主要存在的铜、铁、锌等氰络合离子同时进行萃取, 以期探明废水中铜、锌及铁氰络合离子的去除规律, 为氰化提金废水中氰化物及重金属离子的综合回收探索新的途径。

1 实验

1.1 原料与分析

实验所用含氰废水来源于某黄金冶炼厂, 主要组成如表 1 所示。由表 1 可以看出, 该含氰废水中含有游离氰、铜氰、铁氰及锌氰络离子, 总氰(CN_T)及铜离子浓度比较高。采用火焰原子吸收光谱仪测定水相中的铜、锌、铁离子含量, CN_T 的测定采用硝酸银滴定法(HJ 484-2009)。

表 1 含氰废水中主要离子浓度

Table 1 Main ion concentrations in cyanide wastewater (mg/L)

CN^-	Cu	Fe	Zn	CN_T
780.6	3175	296	325	4683.6

1.2 实验步骤

室温条件下向 30 mL 氰化废水中加入适量的 CPB, 恒温磁力搅拌一定时间后, 将有机相仲辛醇-磺化煤油与水相按一定的相比充分混合, 置于水浴振荡器内振荡一定时间, 随后取出静置, 待分层后将水相从分液漏斗下方移出。三级萃取示意图如图 1 所示, 氰化废水首先进入第一级反应器, 萃余液进入下一级萃取, 依次进行萃取。实验结束后, 测定第三级萃余液中的氰化物与金属离子含量, 计算萃取率。

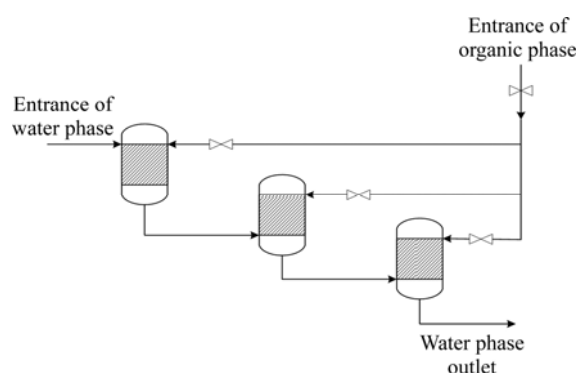


图 1 三级萃取示意图

Fig. 1 Schematic diagram of three-stage extraction

2 结果与讨论

2.1 CPB 浓度的影响

在固定 O/A=1:1、正辛醇占比及萃取温度的条件下, 考察了 CPB 投加量在 5~100 g/L 范围内对氰化废水中总氰(CN_T)、游离氰(CN^-)去除率及金属离子萃取率的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着 CPB 浓度逐渐增加, 废水中 CN_T 去除率逐渐增大; 当 CPB 浓度为 85 g/L 时, CN_T 去除率可达到 82%, 此时铜、锌、铁离子萃取率分别为 78.5%、79.4%、58.1%。CPB 浓度继续增大时, CN_T 去除率及各金属离子萃取率均不再发生明显的变化; 萃取过程中只有极少部分的 CN^- 进入有机相, 大部分都保留在水相。值得注意的是, 铁离子萃取率明显低于铜和锌离子。CPB 进入水相会解离成 CPB^+ 和 Br^- , Br^- 基团电荷密度和离子体积均小于金属氰络合离子, 且金属氰络合离子的水化能力弱, Br^- 与水相中的金属氰络合离子发生离子交换反应, 使得被萃取的金属元素成功富集并进入有机相^[15]。

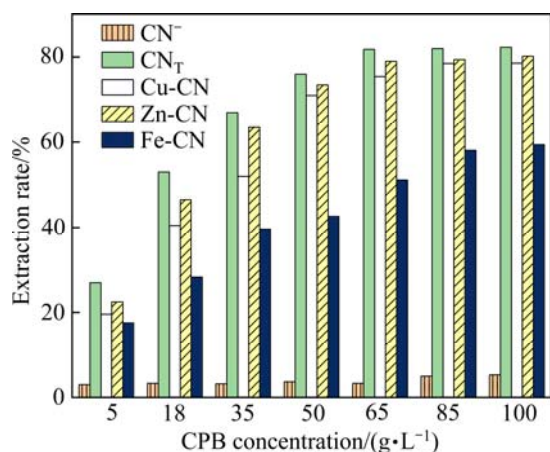


图2 CPB浓度对萃取的影响

Fig. 2 Influence of CPB concentration on extraction

萃取剂对金属氰络合离子萃取的优先顺序主要取决于金属与氰的配位数,配位数小且电荷较低的络合离子会被优先萃取^[26],因此,CPB-仲辛醇-磺化煤油体系中,金属离子的萃取优先顺序依次是 $Zn > Cu > Fe$ 。萃取过程中,游离氰保留于水相中,可以循环进入磨矿或浸出系统,故后续实验不再讨论 CN^- 的变化。

2.2 改性剂仲辛醇添加量的影响

萃取过程中改性剂可以避免乳化现象和第三相的产生,通常添加的改性剂有有机磷氧化物或高碳醇^[17]。在固定 $O/A=1:1$ 、CPB投加量及萃取温度的条件下,考察了仲辛醇占比在 5%~45% 范围内对氰化废水中总氰(CN_T)去除率及金属离子萃取率的影响,结果如图3所示。由图3可以看出,随改性剂占比的增加, CN_T 去除率和金属离子萃取率先增大后减小;当仲辛醇占比为 25% 时达到最大值,此时 CN_T 去除率为 81%,铜、锌、铁离子萃取率分别为 77.8%、80.0%、58%;继续增加改性剂占比,萃取率反而有所下降。有机相中不添加改性剂时,萃合物无法进入有机相,导致分相困难;由于萃取过程中水相中疏水的缔合物很容易插入有机相,但金属氰络合离子难以进入弱极性的有机相,所以就生成了第三相。加入强极性的改性剂后,改性剂中的一OH基与表面活性剂中阳离子基团的极性端缔合,使亲水端位于阳离子中部,与金属氰络合离子亲和力增大,使缔合物完全进入有机相,第三相随

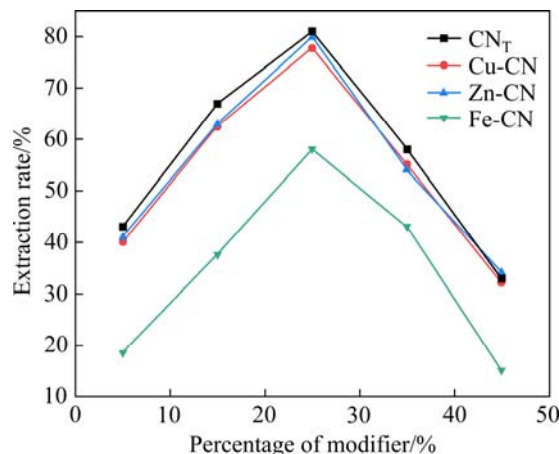


图3 改性剂占比对萃取的影响

Fig. 3 Influence of modifier percentage on extraction

即消失^[16-17]。故选择有机相为仲辛醇(25%,体积分数)-磺化煤油。

2.3 废水 pH 值的影响

在固定 $O/A=1:1$ 、有机相组成及萃取温度 25 °C 的条件下,考察了水相初始 pH 值在 10~14 范围内对氰化废水中总氰(CN_T)去除率及金属萃取率的影响,结果如图4所示。由图4可以看出,随着水相 pH 值的不断升高,各金属离子的萃取率均逐渐减小,但变化幅度不是很大,此时 CN_T 去除率保持在 80% 左右。当 pH 值大于 13 时,金属离子萃取率出现骤降,可能是因为 pH 值过高导致溶液中 OH^- 浓度偏高, OH^- 会与萃合物中金属氰络合离子发生离子交换反应,使其反萃效应增大,导致各金属离子

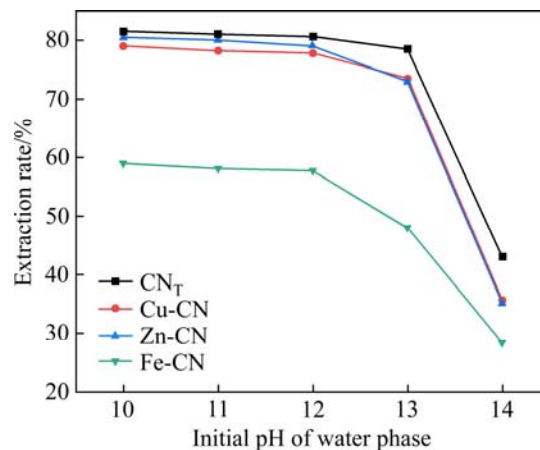


图4 水相初始 pH 值对萃取的影响

Fig. 4 Effect of initial pH value of aqueous phase on extraction

萃取率突然降低^[18], 反应方程如式(1)所示。实际生产过程中的含氰废水的 pH 值一般在 10~13 之间, 因此 CPB 萃取体系可保持良好的萃取效果。



2.4 混相时间的影响

在固定 O/A=1:1、有机相组成及萃取温度 25 °C 的条件下, 考察了萃取时间在 1~11 min 范围内对氰化废水中总氰(CN_T)去除率及金属离子萃取率的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 混相时间 3 min 以前, CN_T 去除率和各金属离子萃取率均大幅增加; 3 min 以后, CN_T 去除率和锌离子萃取率分别达到 80% 和 79%, 随后不再发生明显的变化。而铜和铁离子的萃取率在 3~5 min 之间仍然变化明显, 最终分别维持在 78% 和 58%; 随后继续增加混相时间, 萃取率不再发生明显的变化。混相时间较短时, 有机相与水相接触不够充分, 萃取剂还未与金属离子充分反应, 因此萃取率较低。另外, Zn(CN)₄²⁻ 的电荷密度低于 Cu(CN)₃²⁻ / Cu(CN)₄²⁻ 和 Fe(CN)₆³⁻ / Fe(CN)₆⁴⁻, 且其具有 4 个 CN 配体, 其络合物上负电荷分布更均匀, 有利于与萃取剂分子结合^[19]; 萃取过程中锌氰络合离子优先于铜氰、铁氰被萃取。综合考虑, 选择混相时间为 5 min 为宜。

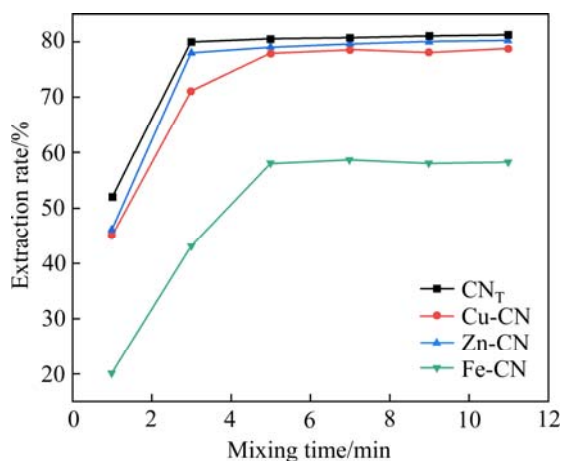


图 5 混相时间对萃取的影响

Fig. 5 Effect of mixing time on extraction

2.5 相比的影响

在固定萃取时间 5 min、有机相组成及萃取温度 25 °C 的条件下, 考察了相比(O/A)在 0.2~1.2 范围内对氰化废水中总氰(CN_T)去除率及金属离子萃取

率的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 相比为 0.2 时, 金属离子的萃取率都不超过 45%; 随着相比的增大, 金属离子萃取率逐渐升高; 当相比大于 0.8 时, 各金属离子萃取率均趋于平稳; 继续增大相比, 去除率不再变化且出现分层时间变长的现象。相比过低时, 萃取容量偏小且萃取体系不稳定; 随着相比的增大, 萃取容量也不断增加, 萃取体系更加稳定, 相比过大则会导致分相困难及有机相的浪费。综合考虑, 选择 O/A 为 1:1 为宜。

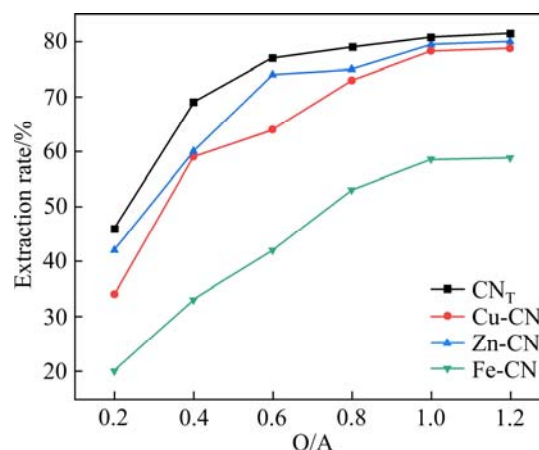


图 6 相比(O/A)对萃取的影响

Fig. 6 Effect of phase ratio (O/A) on extraction

2.6 平行实验

将 2.6 g 的 CPB 加入到 30 mL 含氰废水中, 在有机相为仲辛醇(25%, 体积分数)磺化煤油, O/A 为 1:1, pH 值为 11, 萃取温度 25 °C, 混相 5 min 的条件下, 进行三级萃取的平行实验, 结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 3 组实验结果比较稳定, 总氰平均去除率为 81%, Cu、Zn、Fe 的萃取率分别维持在 78%、80%、58% 左右, 极少部分游离氰被带入有机相, 大部分可保留于萃余液中回用至氰化浸金系统。以 CPB-仲辛醇-磺化煤油萃取体系同时去除高浓度氰化废水中的多种金属氰络合离子是可行的, 值得进行更为深入的研究, 尤其应该重点关注铁氰络合离子的萃取机制。

2.7 饱和负载有机相的反萃

根据离子半径的不同, 反萃过程中常见的阴离子交换顺序为 $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ ^[20]。研究发现, 虽然 ClO_4^- 可将负载有机相中的金属氰络合离

表 2 CPB 萃取金属氰络合离子的平行实验

Table 2 Parallel experiments of CPB extraction of metal cyanide complex ions

Cycle number	Component	Concentration/(mg·L ⁻¹)	Extraction rate/%	Stripping rate/%	CN ⁻ concentration in water phase/(mg·L ⁻¹)
1	CN _T	873.50	81.3	82.8	739.6
	Cu	682.60	78.5	88.1	
	Zn	64.40	80.2	89.7	
	Fe	124.00	58.1	84.8	
2	CN _T	869.00	81.4	81.9	724.7
	Cu	673.10	78.8	86.8	
	Zn	65.00	80.0	90.1	
	Fe	127.90	56.8	85.2	
3	CN _T	913.20	80.5	83.4	744.3
	Cu	704.90	77.8	86.3	
	Zn	67.20	79.3	89.4	
	Fe	122.90	58.8	83.9	

子反萃，但其离子半径大，与季铵盐结合力过强，且 NaClO₄ 溶解度低，导致有机相再生困难，反萃效果不佳。本实验选择 NH₄SCN 作为反萃剂。在最佳萃取条件下，经 7 次萃取后有机相达到饱和，金属离子浓度为 3564.4 mg/L。在 25℃、NH₄SCN 浓度为 2.5 mol/L 的条件下对饱和负载有机相进行反萃，考察了 O/A 对反萃的影响，结果如图 7 所示。由图 7 可以看出，随着 O/A 的增加，铜、锌、铁离子反萃率逐渐降低，萃余液中金属离子浓度逐渐升高。在 O/A=0.5 时，反萃率较高，但反萃液中金属离子浓度低，富集效果不明显。在 O/A=2.5 时，铜、锌、铁离子的反萃率分别为 87.7%、90.3%、85.8%；此时，反萃液中金属离子可富集到 7822.8 mg/L，说明经过萃取、反萃可实现金属氰络合离子的有效富集，有利于后续电沉积获得有价金属。反萃后的有机相可经饱和 KBr 溶液再生，再生后水相中的 SCN⁻又可回用进行后续反萃操作。高浓度的 SCN⁻可以与有机相中的金属氰络合离子发生离子交换反应，将其挤出有机相。离子半径大、带电荷少的离子容易与金属氰络合离子发生离子交换^[19]。反应如式(2)~(4)所示：

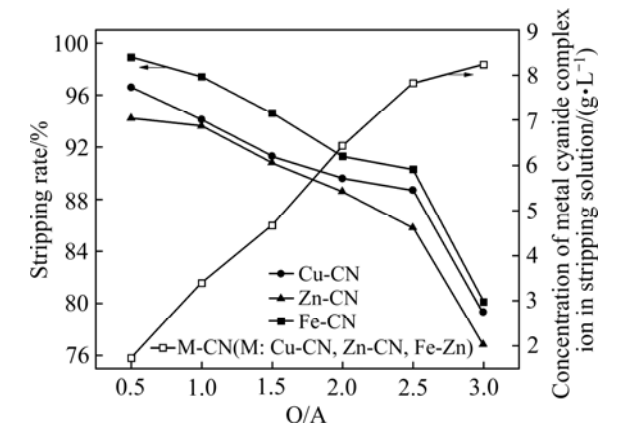
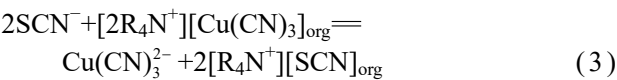
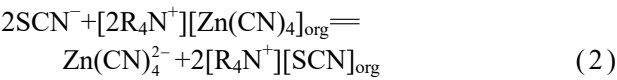
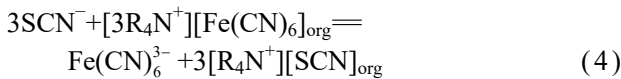


图 7 相比(O/A)对反萃的影响

Fig. 7 Effect of comparison (O/A) on stripping



3 萃取过程分析

3.1 红外光谱分析

CPB 及负载 CPB 的红外谱线如图 8 所示。由图 8 可以看出，1634 cm⁻¹、1586 cm⁻¹处为吡啶环中 C=C 和 C=N 的伸缩振动吸收峰，萃取前后未发生明显位移及强度变化，表明萃取过程中吡啶环上并未发生明显的配位反应，可能发生的是离子缔合反应。负载有机相在 2056 cm⁻¹处出现了 C≡N 的吸收峰，说明金属氰络合离子已经进入有机相。

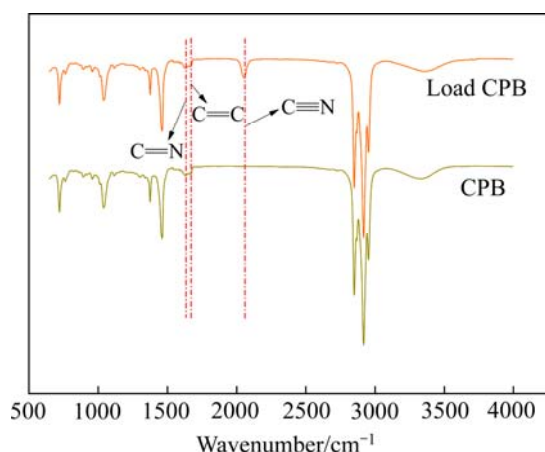
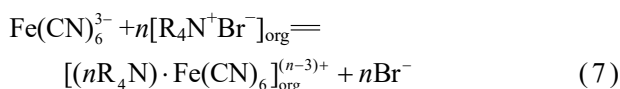
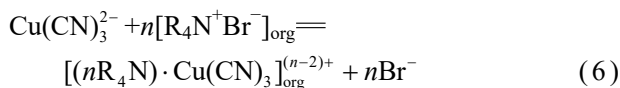
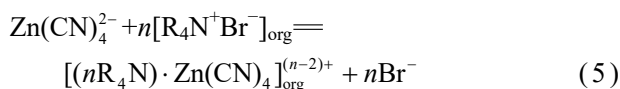


图 8 萃取有机相的红外光谱

Fig. 8 Infrared spectrum of extracted organic phase

3.2 饱和容量法确定萃和物组成

由 Cu-CN-H₂O 系 ϕ -pH 图可知, 在碱性条件下, 当体系中 CN/Cu 摩尔比小于 3 时 Cu(CN)₃²⁻ 占主导地位^[1], 因此可认为实验氰化废水中铜主要以 Cu(CN)₃²⁻ 形式存在。一般情况下, 含氰废水中铁有 Fe(CN)₆³⁻ 和 Fe(CN)₆⁴⁻ 两种形式。研究表明^[22], 氰化废水中存在大量 CN⁻ 时, 铁主要以 Fe(CN)₆⁴⁻ 形式存在。本实验废水中 CN⁻ 含量较低, 随后的讨论主要以 Fe(CN)₆³⁻ 为对象。金属氰络合离子的电荷密度较低且离子半径较大, 这些络合离子可与 CPB 中的 Br⁻ 进行离子交换, 降低萃取体系的自由能^[21]。故假设萃取过程的离子缔合可用式(5)~(7)表示:



萃取反应方程式的确定方法一般有斜率法、饱和容量法及等摩尔法。斜率法和等摩尔法的实质是将整个萃取过程视为单一化学反应, 且需要参与萃取反应的金属离子的量应远小于初始萃取剂浓度, 萃取剂浓度过高会产生二聚体, 导致实验过程中误差过大^[23-24]。本实验废水中含有多种金属离子且铜离子浓度很高, 故采用饱和容量法较为合适。取适

量有机相与废水按 O/A=1:1 充分混合, 静置后倒出萃余液, 检测水相和有机相中铜离子浓度; 将有机相与新的废水重新混合, 重复上述操作直至水相和有机相中铜离子浓度不再变化, 最终测得有机相中的饱和铜离子浓度。萃取剂浓度和有机相中饱和金属离子浓度的关系曲线如图 9 所示。

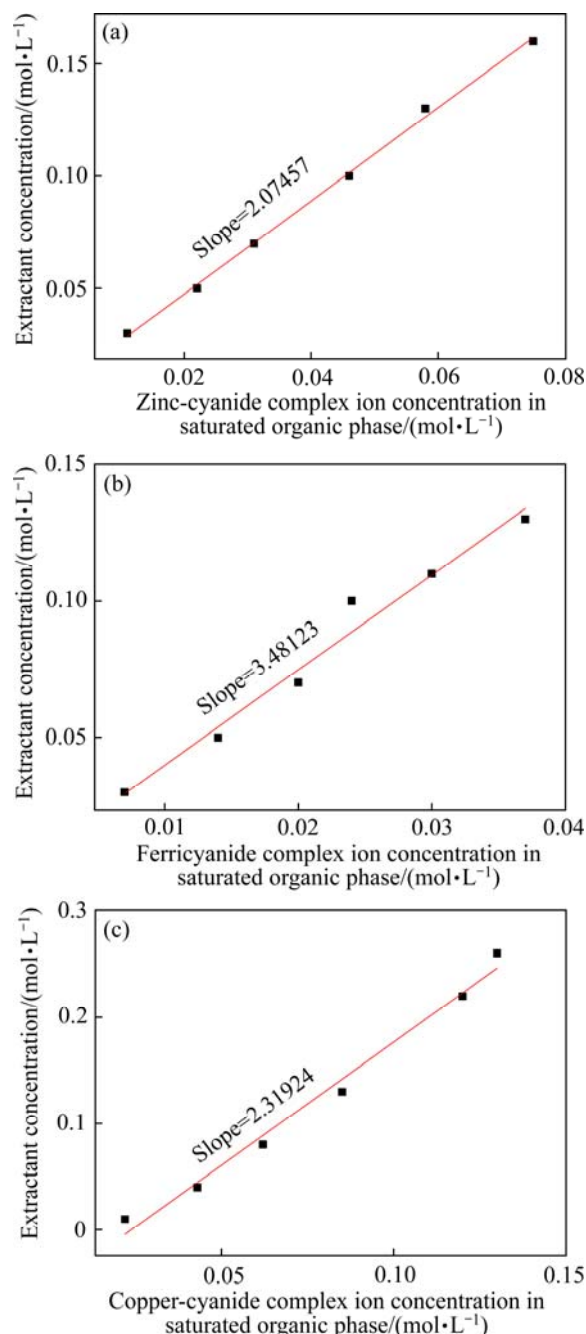
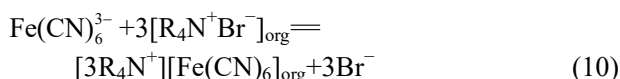
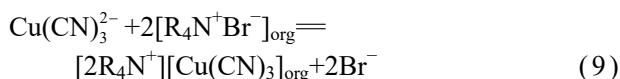
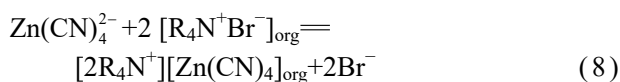


图 9 萃取剂浓度与有机相中饱和金属氰络合离子浓度关系

Fig. 9 Relationship between extractant concentration and saturated metal cyanide complex ion concentration in organic phase: (a) Zn-CN; (b) Fe-CN; (c) Cu-CN

实验数据经最小二乘法线性拟合后直线斜率分别为 2.075、3.481、2.319, 由此可以确定 Zn 萃合物中 CPB 的配位数为 2, 而 3.481 和 2.319 则说明 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} / \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的萃取可能会同时进行, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的电荷密度较 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电荷密度更小, 且与萃取剂结合所需阳离子少, 故前者在萃取中占的比例相对较高。表明 CPB 阳离子与废水中的 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 的结合比分别为 2:1、3:1 和 2:1, 说明萃取过程中各金属是以金属氰络合离子的形态进入有机相的, 符合离子缔合原理, 其离子缔合反应式分别如式(8)~(10)所示:



萃取剂对阴离子的亲合力不同, 一般可用电荷密度效应和几何因素来解释, 具有较低电荷密度(较低电荷和较大尺寸)的离子将比具有较高电荷密度的离子优先被萃取剂萃取^[24]。 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 的电荷密度低于 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} / \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 更容易与萃取剂反应而被萃取。另外, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 具有八面体结构且稳定常数很高, 与季铵盐萃取剂结合后形成的萃合物稳定性更高, 因此萃取效果最差。各金属氰络合离子的结构及稳定常数如表 3 所示^[25]。

表 3 金属氰络合离子结构及稳定常数表

Table 3 Metal cyanide complex ion structure and stability constant table

Metal cyanide complex ions	Stability	Stereo chemical structure	Stability constant
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	Strong	Octahedron	44
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Strong	Octahedron	35.4
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	Weak	Tetrahedron	27.9
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	Weak	Flat square	17

4 结论

1) 采用 CPB-仲辛醇-磺化煤油新型萃取体系

可以有效分离氰化废水中的金属氰络合离子。在有机相组成为仲辛醇(25%, 体积分数)-磺化煤油、O/A 为 1:1 的条件下, 将 2.6 g 的 CPB 加入水相后, 总氰去除率可达到 80%以上, Cu、Zn、Fe 离子的萃取率分别为 78.5%、79.4%、58.1%。

2) CPB 阳离子与废水中的 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的结合比分别为 2:1、2:1、3:1, 说明萃取过程中各金属是以金属氰络合离子的形态进入有机相的, 符合离子缔合原理。

3) 采用 2.5mol/L 的 NH_4SCN 溶液作反萃剂, 在 O/A=2.5 时, Cu、Zn、Fe 离子的反萃率分别为 87.7%、90.3%、85.8%, 反萃液中金属离子浓度可达到 7822.8 mg/L, 实现了有效富集。

REFERENCES

- [1] ANNING C, WANG Jun-xiang, CHEN Ping, et al. Determination and detoxification of cyanide in gold mine tailings: A review[J]. Waste Management & Research, 2019, 37(11): 1117-1126.
- [2] 张曼曼, 冯占立, 王军强, 等. 黄金湿法冶炼含氰废水处理研究进展[J]. 化学工业与工程, 2019, 36(1): 2-9.
ZHANG Man-man, FENG Zhan-li, WANG Jun-qiang, et al. Research progress of cyanide-contained wastewater treatment in gold hydrometallurgy[J]. Chemical Industry and Engineering, 2019, 36(1): 2-9.
- [3] 黄爱华. 提金含氰废水处理工艺研究现状及发展趋势分析[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(2): 83-89.
HUANG Ai-hua. Analysis on the research status and development trend of treatment technology for gold smelting cyanide-containing wastewater[J]. Gold Science and Technology, 2014, 22(2): 83-89.
- [4] BETANCOURT-BUITRAGO L A, HERNANDEZ-RAMIREZ A, COLINA-MARQUEZ J A, et al. Recent developments in the photocatalytic treatment of cyanide wastewater: an approach to remediation and recovery of metals[J]. Processes, 2019, 7(4): 225.
- [5] 王 洋, 王宝山, 高慧娟, 等. 碱性氯化法处理某金矿遗留含氰废水[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(1): 69-72.
WANG Yang, WANG Bao-shan, GAO Hui-juan, et al. Treatment of cyanide-containing wastewater from a gold mine by alkaline chlorination process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(1): 69-72.
- [6] 董凯伟, 白云龙, 谢 锋, 等. 氰化废水回收技术综述[J].

- 有色金属(冶炼部分), 2020(4): 75–83.
- DONG Kai-wei, BAI Yun-long, XIE Feng, et al. Review on recovery technologies of cyanide-containing wastewater[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(4): 75–83.
- [7] HE Dong-mei, ZENG Li, ZHANG Gui-qing, et al. Extraction behavior and mechanism of nickel in chloride solution using a cleaner extractant[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 242: 118517.
- [8] 刘杰, 吴晓红, 黄焜, 等. 鼓泡油膜萃取法处理氰化提金废水的新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 875–886.
- LIU Jie, WU Xiao-hong, HUANG Kun, et al. A new process based on gas bubble supported organic liquid membrane extraction for treatment of auro-cyanide wastewater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 875–886.
- [9] 刘杰, 黄焜, 吴怀之, 等. 大相比鼓泡油膜萃取氰化废水中的低浓度金[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(1): 199–204.
- LIU Jie, HUANG Kun, WU Huai-zhi, et al. Recovery of gold(I) with extremely low concentrations in cyanide wastewater by bubbling organic membrane extraction at large aqueous-to-oil phase ratios[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(1): 199–204.
- [10] 钟丽江, 蒋绍松, 叶群, 等. Aliquat-336 萃取碱性氰化液中的 Pt(II)[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2019, 41(6): 1201–1207.
- ZHONG Li-jiang, JIANG Shao-song, YE Qun, et al. Extraction of Pt(II) from alkaline cyanide solution using Aliquat-336[J]. Journal of Yunnan University (Natural Science Edition), 2019, 41(6): 1201–1207.
- [11] XIE Feng, WANG Wei. Recovery of copper and cyanide from waste cyanide solutions using emulsion liquid membrane with LIX 7950 as the carrier[J]. Environmental Technology, 2017, 38(15): 1961–1968.
- [12] XIE Feng, LU Dian-kun, YANG Hong-ying, et al. Solvent extraction of silver and gold from alkaline cyanide solution with LIX 7950[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2014, 35(4): 229–238.
- [13] GAO Teng-yue, LIU Kui-ren, HAN Qing, et al. Enrichment of copper and recycling of cyanide from copper-cyanide waste by solvent extraction[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2016, 23(11): 1258–1263.
- [14] 高腾跃, 刘奎仁, 韩庆, 等. 萃取-电沉积处理含铜氰化废水回收铜和氰化物[J]. 有色金属工程, 2018, 8(2): 87–90.
- GAO Teng-yue, LIU Kui-ren, HAN Qing, et al. Recovery of copper and cyanide from copper-cyanide solution by extraction-electrodeposition[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2018, 8(2): 87–90.
- [15] 李荣, 张金燕, 陈慕涵, 等. 采用溴代十六烷基吡啶从碱性氰化液中萃取和富集钼、铂[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(11): 2449–2460.
- LI Rong, ZHANG Jin-yan, CHEN Mu-han, et al. Simultaneous extraction and preconcentration of palladium and platinum from alkaline cyanide solution by hexadecylpyridinium bromide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(11): 2449–2460.
- [16] 黄昆, 陈景, 吴瑾光, 等. CTMAB 萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 体系中几种改性剂的对比[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 307–311.
- HUANG Kun, CHEN Jing, WU Jin-guang, et al. Effects of modifiers on $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ solvent extraction by CTMAB [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 307–311.
- [17] CHEN Mu-han, WU Sheng-jie, HUANG Zhang-jie, et al. Separation and recovery of Pd(II) and Pt(II) from cyanide liquors of Pd-Pt flotation concentrate via solvent extraction[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017, 92(7): 1699–1709.
- [18] YANG Xiang-jun, ZHANG Qin, WANG Zi-yue, et al. Synergistic extraction of gold(I) from aurocyanide solution with the mixture of primary amine N1923 and bis(2-ethylhexyl) sulfoxide in supported liquid membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 540: 174–182.
- [19] XIE Feng, DREISINGER D. Studies on solvent extraction of copper and cyanide from waste cyanide solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 333–338.
- [20] 黄林青, 刘重伟, 龚傲, 等. 碱性体系中砷的反萃性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5): 10–15.
- HUANG Lin-qing, LIU Chong-wei, GONG Ao, et al. Study on the stripping performance of arsenic in alkaline system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(5): 10–15.
- [21] XIE Feng, DREISINGER D. Copper solvent extraction from alkaline cyanide solution with guanidine extractant LIX7950[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(6): 1136–1140.
- [22] 李明阳, 魏德洲, 刘文刚, 等. 超盐体系下铜铁氰络合物的去除及机理[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(10): 1473–1476.
- LI Ming-yang, WEI De-zhou, LIU Wen-gang, et al. Elimination of copper and iron cyanide complexes and

- mechanism in hypersaline system[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science Edition), 2013, 34(10): 1473–1476.
- [23] 高丹丹, 李东东. 浅析如何在溶剂萃取机理研究中正确使用斜率法[J]. 盐湖研究, 2019, 27(3): 27–34.
- GAO Dan-dan, LI Dong-dong. Discussion on how to correctly use slope analysis method for liquid-liquid extraction mechanism study[J]. Journal of Salt Lake Research, 2019, 27(3): 27–34.
- [24] 梁杰, 黄琳, 唐海龙. 用 TOA 从硫酸体系中萃取 Ge^{4+} 的机理研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2008, 25(1): 88–91.
- LIANG Jie, HUANG Lin, TANG Hai-long. Extraction of Ge^{4+} with TOA from sulfuric acid medium[J]. Journal of Guizhou University (Natural Science Edition), 2008, 25(1): 88–91.
- [25] SASTRE A M, MADI A, CORTINA J L, et al. Solvent extraction of gold by LIX 79: Experimental equilibrium study[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1999, 74(4): 310–314.
- [26] JOHNSON C A. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective[J]. Applied Geochemistry, 2015, 57(1): 194–205.

Solvent extraction of metal cyanide complex ions in cyanide gold extraction wastewater

LI Yi-fan^{1,2}, SONG Yong-hui^{1,2}, ZHOU Min³, LIU Gang³, ZENG Xin-hui^{1,2}, ZHOU Jia-meng^{1,2}

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Gold and Resources, Xi'an 710055, China;

2. Tongguan County Taizhou Smelting Co., Ltd., Weinan 714300, China)

Abstract: In this paper, cetylpyridinium bromide (CPB)-secondary octanol-sulfonated kerosene system was used to treat cyanide gold extraction wastewater. The effects of CPB concentration, modifier ratio, pH value, mixing time and phase ratio (O/A) on the extraction efficiency of each metal ion and the reaction mechanism were mainly studied. The results show that under the conditions of 85 g/L CPB-secondary octanol (25%, volume fraction)-sulphonated kerosene system, O/A ratio of 1:1, pH value of 11, and mixing time of 5 min, the removal rate of total cyanide (CN_T) in cyanide wastewater after tertiary extraction can reach more than 80%, and the extraction rates of Cu, Zn and Fe ions are 78.5%, 79.4% and 58.1%, respectively. There is a competitive extraction phenomenon for each metal ion, and the extraction preferential order is $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe}$. The saturated organic phase is back-extracted by 2.5 mol/L NH_4SCN solution when O/A is 2.5, and the stripping rates of Cu, Zn and Fe ions are 87.7%, 90.3% and 85.8%, respectively. The total metal ion concentration in the back-extraction solution is 7822.8 mg/L, which realizes the effective enrichment of metal cyanide complex ions. In the extraction process, metal enters the organic phase in the form of metal cyanide complex ions, which conforms to the ion association principle.

Key words: cyanide wastewater; metal cyanide complex ion; mixing time; phase ratio; extraction

Foundation item: Projects(2018JZ5011, 2019JLM-44) supported by the Shaanxi Natural Science Foundation, China

Received date: 2020-12-16; **Accepted date:** 2021-06-08

Corresponding author: SONG Yong-hui; Tel: +86-13152097263; E-mail: syh1231@126.com

(编辑 何学锋)