

文章编号: 1004-0609(2004)11-1958-05

用 CTAB/TBP 体系从碱性氰化液中萃取低浓度 Au(I)^①

杨项军¹, 陈 景¹, 韦群燕¹, 吴瑾光², 李楷中³, 李奇伟³

(1. 云南大学 化学与材料工程学院, 昆明 650091;

2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871; 3. 昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

摘 要: 以 TBP 为萃取剂, 用新型的柱状萃取装置对水相中加入与 Au(I) 等摩尔 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)的低浓度氰化金溶液进行了萃取研究, 考察了水相中添加 CTAB、有机相 TBP 的体积、盐析剂 NaCl 浓度等对 TBP 萃取 Au(I) 性能的影响以及载金有机相中金的反萃取。结果表明: 在水相中添加 CTAB 后, TBP 对低浓度金的萃取性能大幅度提高; 50 L 含金浓度约为 10 mg/L 的氰化金溶液经 3 级萃取试验后, 金的萃取率大于 95%, 萃余相浓度小于 0.5×10^{-6} 。用硫氰化钾对含金浓度约为 3 g/L 的载金有机相进行了反萃取研究, 当 KSCN 浓度大于 3 mol/L 时, 对金的反萃率大于 93%。

关键词: 萃取柱; $\text{KAu}(\text{CN})_2$; 十六烷基三甲基溴化铵; 磷酸三丁脂; 硫氰化钾

中图分类号: TF 804. 2

文献标识码: A

Solvent extraction of trace gold(I) in alkaline cyanide solution using CTAB/TBP system

YANG Xiang-jun¹, CHEN Jing¹, WEI Qun-yan¹, WU Jin-guang², LI Kai-zhong³, LI Qi-wei³

(1. College of Chemistry and Material, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

3. Institute of Precious Metals, Kunming 6500221, China)

Abstract: The solvent extraction of trace gold(I) in alkaline cyanide solution by CTAB/TBP system was investigated using a new kind of extraction equipment. Various parameters, such as the effect of addition of CTAB aqueous phase, the quantity of TBP, the concentration of NaCl were studied. The results demonstrate that the addition of CTAB in aqueous phase can enhance the gold (I) extraction rate of TBP sharply. Though it has little effect on the gold (I) extraction percentage, the concentration of NaCl and the quantity of TBP can reduce the degree of emulsification. The extraction of 50 L alkaline cyanide solutions in three extraction columns shows that the extraction percentage is more than 95%, and the gold mass concentration of raffinate is less than 0.5×10^{-6} in the all extraction process. Gold (I) stripping from gold loaded organic phase by KSCN was also studied. About 93% gold (I) in organic phase could be stripped into aqueous phase when the concentration of KSCN reached 3 mol/L.

Key words: extraction column; $\text{KAu}(\text{CN})_2$; cetyltrimethylammonium bromide; tributyl phosphate; KSCN

溶剂萃取方法从碱性氰化液中分离金由于具有高效、环境友好、生产周期短、选择性高、成本低等优点, 引起了国内外冶金工作者们广泛关注^[1]。其目的是取代锌置换或炭浆法这两种传统的提金工

艺。目前被研究的有胺类及改性胺类^[2-4]、季铵盐类^[5, 6]、磷类^[7]、胍类^[9-11]、咪唑啉类^[12]等萃金体系, 但遗憾的是, 至今尚未见有工业应用的报道。其主要原因是: 1) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 只有在 $\text{pH} > 9.4$ 的碱

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50374060); 云南省省院省校合作资助项目(B9808K)

收稿日期: 2004-03-01; 修订日期: 2004-07-19

作者简介: 杨项军(1974-), 男, 讲师, 硕士。

通讯作者: 陈 景, 教授, 中国工程院院士; 电话: 0871-5032180; E-mail: gnft@ynu.edu.cn

性条件下才能稳定存在, 否则会放出剧毒的 HCN 气体, 因此给寻找合适的萃取剂增加了难度; 2) 矿山氰化堆浸液或槽浸液中金的浓度非常低, 一般在 $1 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 范围, 所以传统的萃取设备都不适合在极高相比(有机相: 水相为 1: 100~1000)条件下高效萃取金; 3) 缺少一种切实可行的反萃方法。正是由于存在以上的问题, 大部分研究工作均停留在对含金浓度为 g/L 级氰化金液的萃取和毫升规模的实验阶段^[3, 8]。

课题组前期的研究发现^[13~15], 将典型的表面活性剂 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)按与 Au(I) 等摩尔比加入到水相后, 用 TBP(磷酸三丁脂)等带碱性基团的萃取剂萃取, 在整个 pH 值范围内均能够定量地萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, 即使当金的浓度小至 10 mg/L, 对金的萃取率仍然接近 100%, 而且不容易发生乳化。在此基础上, 利用专门设计的搅拌萃取柱, 研究了 CTAB/TBP 体系对 50 L 规模的低浓度金的萃取, 以及载金有机相的反萃取。

1 实验

实验设备及实验药剂主要有: 日立 Z-8000 型原子吸收光谱仪、PHS-3C(601B 型)精密酸度计、HY-2 型调速多用振荡仪, 玻璃萃取柱(直径 8 cm, 高 100 cm, 自制)、10CQ-3 型磁力驱动泵(上海永久工业泵厂)、LZB-4 型玻璃转子流量计(长州市勤丰流量仪表厂)、直流稳压电源(上海振华稳压器厂)、ZYN40-01 永磁直流电动机(上海上徽金丽电机有限公司); $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (自制)、CTAB(十六烷基三甲基溴化铵, 进口分装)、TBP(磷酸三丁脂, 天津化学试剂一厂)和 KSCN(成都化学试剂厂), 药剂均为分析纯试剂。

实验装置及萃取实验: 搅拌萃取柱的示意图如图 1 所示。萃取水相是将一定量 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 晶体溶于去离子水中($\rho_{\text{aq}}(\text{Au}) \approx 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} \approx 10.5$), 然后按与 Au(I) 等摩尔比加入 CTAB 溶液配制而成, 若无特殊说明, 水相中均含 0.171 mol/L NaCl。萃取前, 向每支玻璃柱子中加入 2 L 0.171 mol/L 的 NaCl 溶液和 200 mL TBP。萃取时, 萃取水相由磁力泵从萃取柱顶端加入, 流量为 2 L/h, 柱上部安装有搅拌桨, 搅拌桨由直流电动机带动, 搅拌桨转速约为 150 r/min。柱上段约 1/3 区为萃取混相区, 柱子下部 2/3 段为澄清区, 为防止萃取段的剧烈搅拌干扰澄清段的操作, 在萃取段和澄清段之间加设两块玻璃筛板, 分散的水相依靠重力通过筛孔落

下。萃余液从底部流出, 每流出 2 L 取样 25 mL。待分析的萃余液用干滤纸过滤, 经分解氰根后用原子吸收法测定金浓度, 由差减法算得萃取率 E 。

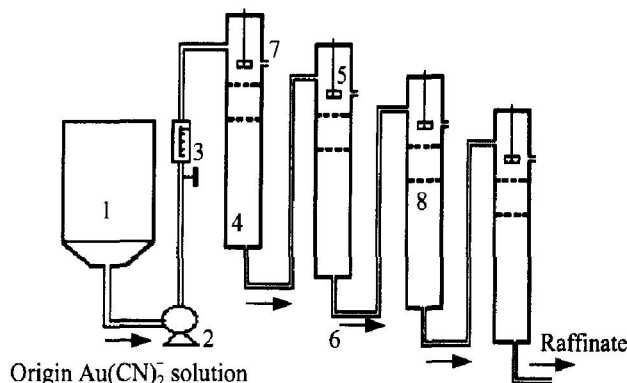


图 1 溶剂萃取碱性氰化液中金的工艺流程示意图

Fig. 1 Flow chart of gold extraction from alkaline cyanide solution

1—Container; 2—Water pump; 3—Float-type flow meter;
4—Extraction column; 5—Stirrer; 6—Conduit;
7—Entrance of organic phase; 8—Baffles

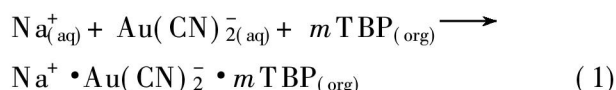
反萃方法: 载金有机相是将等体积的金氰化液($\rho_{\text{aq}}(\text{Au}) = 3 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 10.5$)和 TBP 于分液漏斗中混合, 机械振荡 10 min, 静置分相制得。将载金有机相 10 mL 与等体积的 KSCN 溶液混合, 机械振荡 10 min, 分析水相中金浓度, 用差减法算出反萃率 S 。

2 结果与讨论

2.1 水相添加 CTAB 对 TBP 萃取低浓度金的影响

图 2 考察了当水相中添加 CTAB 与无 CTAB 时, 用 TBP 对 10 L 低浓度金的 1 级萃取结果。从图 2 中可见, 水相中加入 CTAB 后, TBP 表现出良好的萃取性能, 萃取率随水相累计体积的增加仅略有下降, 但直到最后 2 L 萃余液流出时, 萃取率仍然大于 90%; 水相中无 CTAB 时, TBP 萃取效率很低, 并且萃取率下降很快, 最后 2L 萃余液流出时萃取率降到了 10% 以下。图 2 中的两条曲线表明了 CTAB 对萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的重要作用。

图 2 中曲线 2 表明纯 TBP 在 $\text{pH} = 10.5$ 时对金仍有一定的萃取率, 这是因为实验所用的水相中加入了 0.171 mol/L NaCl, 在盐析剂 NaCl 的促进下, 可以发生如下式的萃取反应^[15]。



类似的萃取反应 Mooiman^[8]曾在萃取载金有机相中分析出含有与 Au 等摩尔量的 K^+ 而得到证实。由于 Na^+ 体积较小, 水化作用较强, 从而式(1)中 $Na^+ \cdot Au(CN)_2^-$ 离子对不容易形成, 因此纯 TBP 表现出的萃取率不高, 并且随有机相中的 $Au(CN)_2^-$ 的累计而迅速下降。

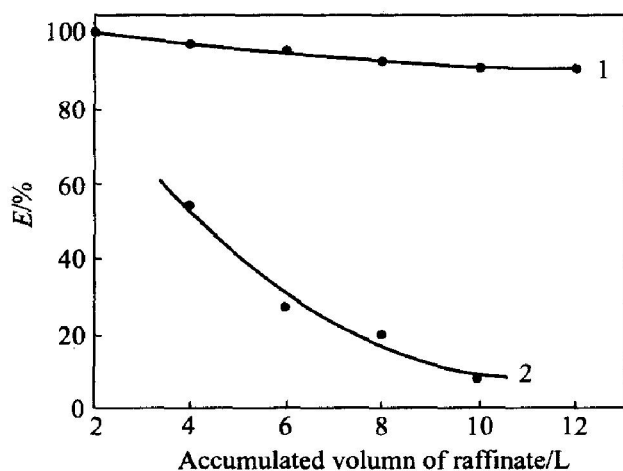
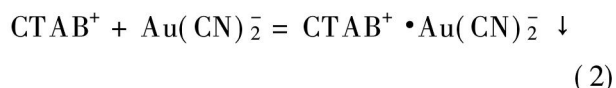


图 2 表面活性剂 CTAB 对 TBP 萃取低浓度金的影响

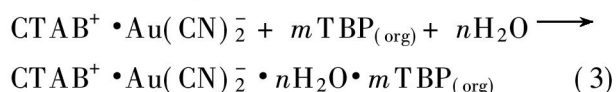
Fig. 2 Effect of CTAB addition in aqueous phase on extraction from 10 L low concentration gold solution using TBP

1—With CTAB, and $\rho_{aq}(Au) = 8.0 \times 10^{-6}$;
2—Without CTAB, $\rho_{aq}(Au) = 8.65 \times 10^{-6}$

当水相中添加了与 Au 等摩尔的表面活性剂 CTAB 后, 萃取的机理发生了变化。首先是表面活性剂阳离子 $CTAB^+$ 和 $Au(CN)_2^-$ 形成缔合物, 此时在溶液中可以看到产生了分散开的白色细小颗粒 $Au(CN)_2^- \cdot CTAB^+$ 沉淀, 即发生了如下反应:



当水相通过萃取柱的混相区时, 具有大体积疏水性的缔合盐 $[Au(CN)_2^- \cdot CTAB^+]$ 则溶解于 TBP 中, 即发生了如式(3)的萃取反应^[16, 17]:



由于式(3)中的大体积缔合盐 $Au(CN)_2^- \cdot CTAB^+$ 比 $Na^+ \cdot Au(CN)_2^-$ 离子对在 TBP 中的稳定性高得多, 因此图 2 中曲线 1 的萃取率也很高, 并且随着水相累计体积的增加, 萃取率下降很少。前期对加 CTAB 后, TBP 对 $Au(CN)_2^-$ 萃取机理的研究表明^[16, 17], 萃合物在 TBP 中的结构组成为: $[CTAB^+ \cdot 2H_2O \cdot 2TBP] \cdot [Au(CN)_2^- \cdot 2H_2O \cdot 2TBP]$ 。

2.2 TBP 用量对金萃取率的影响

改变萃取柱内的 TBP 用量, 对 10 L 含低浓度金的 $KAu(CN)_2$ 溶液完成了 1 级萃取。分析第 8 升和第 10 升流出萃余液浓度。

由表 1 中可以看出, 除了当有机相为 50 mL 时对金的萃取率比较低外, 有机相的量对萃取率影响不大。实验中发现, 有机相的量越少乳化越严重, 水相中有机相的夹带越多, 但增加 TBP 的用量又增加了运作成本, 因此对于以下实验均取有机相为 200 mL。

表 1 TBP 的量对金萃取率的影响

Table 1 Effect of quantity of TBP on gold extraction

Volume of TBP/mL	$\rho_{aq}(Au)$ of origin solutions/ 10^{-6}	8th liter raffinate		10th liter raffinate	
		$\rho_{aq}(Au)/10^{-6}$	E/%	$\rho_{aq}(Au)/10^{-6}$	E/%
50	9.1	1.38	84.83	1.04	88.57
100	9.96	0.85	91.46	0.86	91.36
150	9.30	0.80	91.40	0.80	91.40
200	9.56	0.82	91.42	0.79	91.74
250	9.20	0.81	91.11	0.82	91.09

2.3 盐析剂 NaCl 浓度对萃取率的影响

按照传统盐析效应理论, 无机盐离子在水相中的水化作用导致溶液中自由水分子数量减少, 有利于减少萃取过程的乳化现象。因此, 考察了盐析剂 NaCl 浓度对萃取率的影响。从表 2 可知, NaCl 浓度对萃取率的影响不大, 从实验现象来看, 增高 NaCl 的浓度能有效地减轻有机相的乳化, 加快分相速度, 减少水相对有机相的夹带, 但是 NaCl 浓度提高会增加运作成本, 因此实验中均选用 NaCl 浓度为 0.171 mol/L。

表 2 盐析剂 NaCl 浓度对金萃取率的影响

Table 2 Effect of NaCl concentration on gold extraction

c(NaCl)/(mol·L ⁻¹)	$\rho_{aq}(Au)$ of origin solutions/ 10^{-6}	8th liter raffinate		10th liter raffinate	
		$\rho_{aq}(Au)/10^{-6}$	E/%	$\rho_{aq}(Au)/10^{-6}$	E/%
0.085	9.30	0.80	91.40	0.80	91.40
0.171	9.70	0.78	91.96	0.82	91.54

2.4 TBP 对 50 L 低浓度金氰化液的 3 级萃取

图 3 给出了用 TBP 对 50 L 金氰化液的 3 级萃取结果。为了减少有机相的夹带损失, 在第 4 支萃取柱内加入 100 mL 正十二烷用来捕集水相夹带和溶解的 TBP。

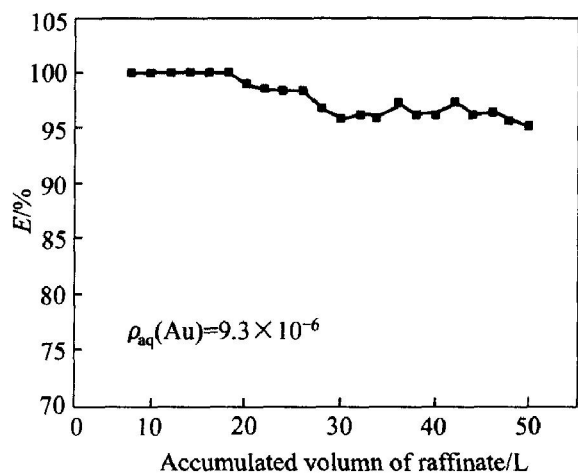


图 3 TBP 对 50 L 低浓度金氰化液的 3 级萃取结果

Fig. 3 Gold extraction from 50 L $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ solutions by 100% TBP for three times

图 3 表明, TBP 对于水相加入 CTAB 的低浓度金溶液具有良好的萃取性能, 在萃余液流出到 20 L 以前, 萃余相中金浓度均小于 0.1×10^{-6} , 金的萃取率接近 100%。50 L 金氰化液萃取完毕时, 萃余水相金浓度小于 0.5×10^{-6} , 萃取率仍然大于 95%。由此说明, 当水相中加入 CTAB 后, 100% TBP 适应对低浓度金的萃取要求。

萃取后, 4 支柱子的有机相分析结果示于表 3 中。从表中可以看出, 第一支柱子萃取了相当于 86% 以上的金, 3 级萃取后, 金的回收率在 97.8% 左右, 有机相损失约为 25 mL, 损失率为 4.2% 左右。由此可知, 在本萃取体系中, TBP 的损失量不大, 并且, 第 4 支萃取柱中的正十二烷能很好地捕集水相夹带的有机相, 使有机相的损失大为减少。

表 3 经萃取后各级萃取柱中有机相对比

Table 3 Concentration of gold loaded 100% TBP after extraction from 50 L $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ solution

Column	V_{org}/mL	$V'_{\text{org}}/\text{mL}$	$\rho_{\text{org}}(\text{Au})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Recycle ratio/% ^{***}
1st column	200	165	2.62	86.46
2nd column	200	180	0.26	95.82
3rd column	200	200	0.051	97.86
4th column	100 [*]	130 ^{**}	—	—

* —*n*-dodecane; ** —TBP and *n*-dodecane; *** —Recycle percent is based on total quality of 50 L $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ solution; V_{org} is original volume of organic phase; V'_{org} is volume of organic phase after extraction.

2.5 反萃液 KSCN 浓度对金反萃的影响

从本萃取体系的萃取机理可知, 萃合物模型是基于氢键的超分子体系, 在有机相中相当稳定。前

期研究发现, KSCN 溶液能够将金反萃入水相中。改变反萃液中 KSCN 的浓度考察其对金反萃率的影响结果示于图 4 中。

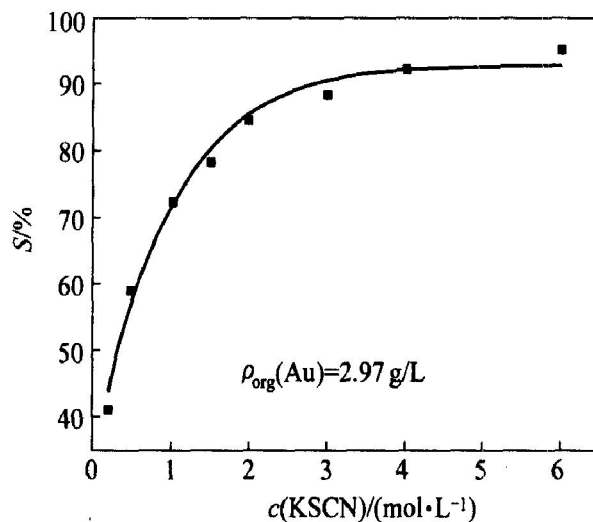
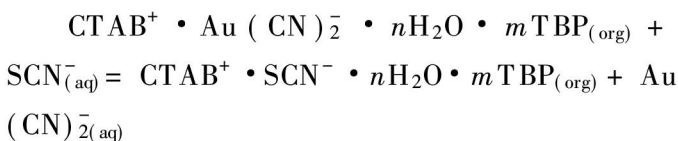


图 4 KSCN 浓度对金反萃取率的影响

Fig. 4 Effect of KSCN concentration on gold stripping rate of gold loaded CTAB/ TBP

从图 4 可见, KSCN 浓度对载金有机相的反萃率影响很大, 当 KSCN 浓度小于 3.0 mol/L 时, 随着 KSCN 浓度增加, 金的反萃率迅速增加; 当 KSCN 浓度大于 3.0 mol/L 时, 金的反萃率变化趋于平缓, 金的反萃率最高可达到 93%。KSCN 反萃金的机理应属于阴离子交换反应, 可表示为:



尽管 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 离子对 CTAB^+ 的亲合力大于 SCN^- 与 CTAB^+ 的亲合力, 由于水相中 SCN^- 浓度非常大, 而在有机相中 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的浓度相对较小, 因此当 KSCN 达到 3 mol/L 时, 能够将 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 大部分反萃入水相。反萃入水相的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 可以用还原的方法回收金。

3 结论

1) 水相添加与金等摩尔的表面活性剂 CTAB 后, 明显提高了 TBP 对低浓度金的萃取性能。用 3 级萃取柱, 对 50 L 金氰化液的萃取实验表明, 萃取率大于 95%, 萃余液金浓度小于 0.5×10^{-6} 。

2) KSCN 溶液浓度对于金的反萃取影响很大, 当 KSCN 溶液的浓度大于 3 mol/L 时, 反萃率 $S > 93\%$ 。

符号说明

E —萃取率, %; S —反萃取率, %; ρ —金的质量浓度, mg/L 或 g/L; c —摩尔浓度, mol/L; 下标: aq—水相; org—有机相。

REFERENCES

- [1] Mooiman M B, Miller J D. The chemistry of gold solvent extraction from cyanide solution by extractants [J]. Hydrometallurgy, 1991, 27: 29 - 46.
- [2] Mooiman M B, Miller J D. The chemistry of gold solvent extraction from cyanide solution using modified amines [J]. Hydrometallurgy, 1986, 16: 245 - 261.
- [3] 余建民, 李奇伟, 陈景. 多烷基支链仲胺从碱性氰化液中萃取金[J]. 应用化学, 2001, 18(4): 276 - 280.
YU Jian-min, LI Qi-wei, CHEN Jing. Extraction of gold from alkaline cyanide solution by alkyl-substituted secondary amine[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(4): 276 - 280.
- [4] Carvaca C, Aluacil F J. The use of primary amines in gold(I) extraction from cyanide aqueous solutions[J]. Hydrometallurgy, 1996, 36: 369 - 384.
- [5] Aluacil F J. Studies on the solvent extraction of gold from cyanide media [J]. Hydrometallurgy, 1990, 24: 135 - 156.
- [6] 姜健准, 周维金, 高宏成, 等. N1923 从碱性氰化液中萃取金(I) 的研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(3): 343 - 348.
JIANG Jian-zhun, ZHOU Wei-jin, GAO Hong-cheng, et al. Solvent extraction of gold from alkaline cyanide solution by primary amine N1923[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2001, 17(3): 343 - 348.
- [7] Aluacil F J, Caravaca C. The extraction of gold(I) from cyanide solutions by the phosphine oxide cyanex 921[J]. Hydrometallurgy, 1993, 35: 41 - 52.
- [8] Mooiman M B. The solvent extraction of precious metals—A review[J]. Precious Metal, 1993, 17: 411 - 34.
- [9] Kordosky G A, Sieraoski J M, Virnig M J, et al. Gold extraction from typical cyanide leach solutions [J]. Hydrometallurgy, 1992, 30: 291 - 305.
- [10] 余建民, 李奇伟, 陈景. 溶剂萃取分离碱性氰化液中的金[J]. 应用化学, 2001, 18(12): 962 - 966.
YU Jian-min, LI Qi-wei, CHEN Jing. Solvent extraction and separation of gold from alkaline aurocyanide [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18 (12): 962 - 966.
- [11] Sastre A M, Madi A, Aluacil F J. Facilitated supported liquid membrane transport of gold(I) using LIX79 in cumene[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 166: 213 - 219.
- [12] Schwellnus A H. The solvent extraction of gold cyanide by lauroimidazoline Solvent[J]. Extraction and Ion Exchange, 1990, 8: 223.
- [13] 黄昆, 陈景, 吴瑾光, 等. CTAB 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.
- [14] 杨项军, 陈景, 吴瑾光, 等. 水相添加表面活性剂 CTAB 对 TBP 萃取低浓度金的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1309 - 1313.
YANG Xiang-jun, CHEN Jing, WU Jin-guang, et al. Effects of addition of CTAB in aqueous phase on the extraction by TBP from low gold(I) concentration cyanide solutions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1309 - 1313.
- [15] 潘学军, 陈景. 碱性氰化液中加表面活性剂用 TBP 萃取金的研究[J]. 稀有金属, 2000, 24(2): 90 - 95.
PAN Xue-jun, CHEN Jing. Study on gold(I) solvent extraction from alkaline cyanide solution by TBP with addition of surfactant[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2000, 24(2): 90 - 95.
- [16] 姜健准, 周维金, 高宏成, 等. 十四烷基二甲基苄基氯化铵萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的微观机理[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(12): 2230 - 2233.
JIANG Jian-zhun, ZHOU Wei-jin, GAO Hong-cheng, et al. Mechanism of gold extraction from cyanide solution by tetradecyldimethylbenzylammonium chloride [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23 (12): 2230 - 2233.
- [17] MA Gang, YAN Wen-fei, CHEN Jing, et al. Mechanism of gold solvent extraction from aurocyanide solution by quaternary amines: models of extracting species based on hydrogen bonding[J]. Science in China, 2000, 43 (2): 169 - 177.

(编辑 彭超群)