

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0307-05

# CTMAB 萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 体系中几种改性剂的对比<sup>①</sup>

黄 昆<sup>1</sup>, 陈 景<sup>1</sup>, 吴瑾光<sup>2</sup>, 高宏成<sup>2</sup>, 崔 宁<sup>1</sup>, 余建民<sup>1</sup>

(1. 昆明贵金属研究所, 昆明 650221; 2. 北京大学 分子与化学工程学院, 国家稀土材料化学重点实验室, 北京 100871)

**[摘 要]** 研究了阳离子型表面活性剂-改性剂-惰性稀释剂- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  萃金体系中各种改性剂对萃取金性能的影响。试验结果表明: 改性剂对萃金的助萃效果与它们的碱性强弱顺序一致, 即与它们的给电子能力的顺序一致, 为 TAPO> TBP> MIBK> ROH> BIOSO。改性剂的加入避免了体系中第三相的形成, 使得 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  萃入有机相。

**[关键词]** 改性剂; 表面活性剂; 溶剂萃取;  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

**[中图分类号]** TF 804.2

**[文献标识码]** A

从碱性氰化液中萃取  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  是非常吸引人的热门课题。作者曾提出了一种利用典型的阳离子表面活性剂 CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵)作萃取剂, 有机相中加入一种带碱性基团的改性剂(TBP 或混合醇)的新型萃金体系<sup>[1~4]</sup>。结果发现, 用这种萃取体系可以做到高选择性地定量萃取金。针对萃金体系中阳离子表面活性剂萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  的微观机理以及改性剂作用机制的研究<sup>[5]</sup>, 作者对 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  进入有机相的微观过程提出了一些与前人不尽相同的观点, 对这些问题的深入研究将促进萃取理论的发展。

作者在对  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  萃取微观过程机理的研究中曾指出, 改性剂的加入避免了体系中第三相的形成, 使得  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  萃入有机相。当向 CTMAB- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  惰性稀释剂体系中加入改性剂(TBP)后, 有机相中由于 TBP 的 P=O 基上电子云密度偏高, 可看作一种路易斯碱, 而表面活性剂阳离子 CTMA<sup>+</sup> 则是一种路易斯酸, 两者将发生极性端缔合, 或藉助水分子为桥, 以氢键缔合为大体积阳离子。由于其亲水部分位于大阳离子的中部, 丧失了表面活性, 它将溶于惰性稀释剂中, 同时因电中性原理, 面电荷密度很小的  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  进入有机相, 使乳化的第三相消失。

作者通过改变改性剂种类, 对其萃金性能及影响因素进行了对比, 为进一步认识萃金过程中改性剂的作用机制提供了新的信息。

## 1 实验

实验用全溶液由分析纯  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  配制, 初始浓度  $5.077 \times 10^{-3}$  mol/L, 含 Au 1.000 2 g/L; 磷酸三丁酯(TBP, 上海试剂一厂)为 AR 级试剂; 三烷基氧化膦(TAPO, 烷基碳链长度为  $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$  的混合物)为工业级试剂; 混合醇(ROH)是一种工业副产品, 碳链长度  $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ ; 甲基异丁基酮(MIBK, 上海试剂一厂)为 AR 级试剂; 二异辛基亚砷(BIOSO)为自制试剂; 硫醚及各种胺类为试剂纯; 稀释剂中正十二烷为工业级试剂; 磺化煤油为自制产品; 苯及甲苯为 AR 级试剂; 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)为分析纯试剂, 纯度 99%。溴化十六烷基吡啶(CPB)为分析纯试剂, 纯度 > 99%。

含金的工业实际料液, 取自云南某矿山载金活性炭解吸液, 其成分为(g/L): Au 2.846, Cu 0.118, Ni 0.740, Zn 0.011, Ag 0.072, Fe 0.144。镀金废液为 Au 6.870g/L。

主要仪器包括 722 型分光光度计、日立 Z-8000 型原子吸收光谱仪、PHS-3C(601B 型)精密酸度计、LB801 型超级恒温槽、HY-2 型调速多用振荡仪和磨口夹层玻璃萃取管。

除另有说明外, 全部萃取实验均在相同条件下, 在 20 °C 恒温玻璃萃取管内通过机械振荡等体积水相和有机相来完成。取 10.00 mL 萃取有机相(改性剂+惰性稀释剂配成)用 pH 10.5 的水溶液预平衡 3 min, 至水相 pH 值基本恒定在 10.5 左右;

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29876016); 云南省省院省校合作项目基金资助(B9808K)

[收稿日期] 2000-03-28; [修订日期] 2000-08-17

[作者简介] 黄 昆(1972-), 男, 博士生。

等体积待萃水相由氰亚金酸钾水溶液(水相金初始浓度 1.000 2g/L, pH 10.5) 按与 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 摩尔比 ρ= 1:1 加入表面活性剂 CTMAB 后配置得到。油水两相混合恒温振荡 10min 达充分平衡, 静置分相后测定萃余液 pH 值作为萃取反应平衡 pH 值, 萃余液经分解氰根后用原子吸收分光光度法或用萃取比色分光光度法测定金浓度, 有机相金浓度经三酸(盐酸、硫酸、高氯酸)破坏后, 其分析方法同萃余水相。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性剂体积分数对金萃取率的影响

变动有机相中各种改性剂的体积分数, 其余条件不变, 所得结果如图 1 所示。

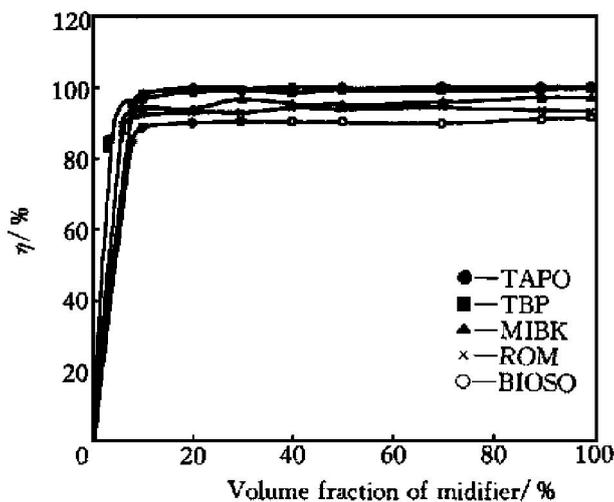


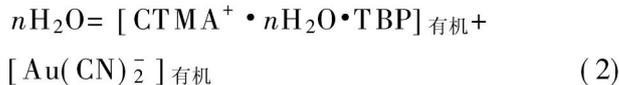
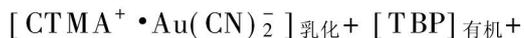
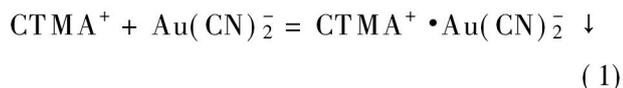
图 1 改性剂体积分数对金萃取率的影响

Fig. 1 Effect of volume fraction of modifiers on extraction

由图 1 可见, 各种改性剂使用浓度对萃取率的影响规律基本相似。当有机相中所用改性剂体积分数为 0 时, 金的萃取率为 0, 即不加改性剂而仅用纯惰性稀释剂萃取时, 即使水相中加入了表面活性剂 CTMAB 作为萃取剂, 仍不能萃取金。

当有机相中加入改性剂后, 随着改性剂浓度的增加达到大于一定值后, 金萃取率均趋于稳定。可见, 各种改性剂在萃金过程中所起到的作用是一致的, 萃金机理应相同。

萃取过程发生如下反应, 虚线表示中间乳化第三相, 实线表示有机相:



在加入改性剂前, 水相中形成的沉淀物 [R(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup> · Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> · xH<sub>2</sub>O] 不能溶解在惰性稀释剂中, 虽然它的憎水基 R- 已插入有机相, 但它的带正电荷的亲水端、带负电荷的抗衡离子 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, 以及这两种基团裹带的水, 仍然无法进入有机相, 遂使含 Au 的沉淀物集中在第三相中。

加入改性剂后, 改性剂 TBP 的 P—O 基与表面活性剂阳离子 CTMA<sup>+</sup> 发生极性端缔合, 或藉助水分子为桥, 以氢键缔合为大体积阳离子。由于其亲水部分位于大阳离子的中部, 丧失了表面活性, 它将溶于惰性稀释剂中, 同时因电中性原理, 面电荷密度很小的 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 进入有机相, 使乳化的第三相消失。

曲线平台的高低符合不同改性剂的碱性强弱顺序即各种改性剂给出电子能力的顺序 TAPO > TBP > MIBK > ROH > BIOSO。达到萃取曲线平台时所需加入的改性剂浓度值的不同, 可认为与各种改性剂在萃取过程中的溶剂化数有关。这方面的论述涉及金萃合物在有机相中的存在状态及结构, 作者另有专文讨论<sup>[7]</sup>。

### 2.2 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>: CTMAB 摩尔比对萃取分配比的影响

变动 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>: CTMAB 摩尔比, 其余条件不变, 所得负载有机相中金含量对表面活性剂用量关系曲线结果如图 2 所示。

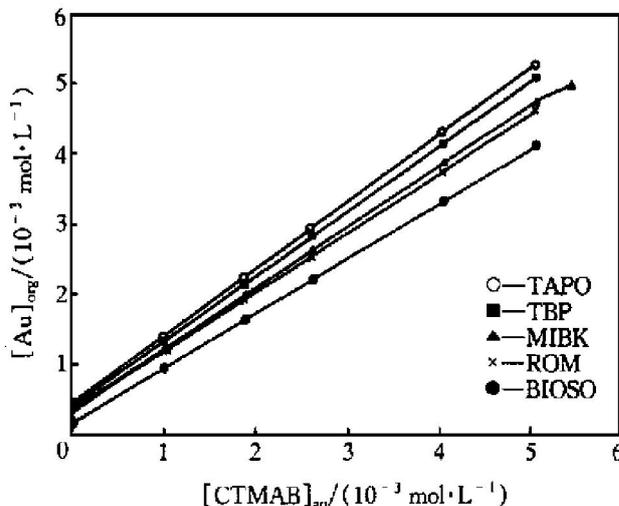


图 2 不同萃金体系 [Au]<sub>org</sub>—[CTMAB]<sub>aq</sub> 关系曲线

Fig. 2 Curves of [Au]<sub>org</sub>—[CTMAB]<sub>aq</sub> for different gold extraction system

由图 2 可见, 对不同改性剂的萃金体系,  $[\text{Au}]_{\text{org}} - [\text{CTMAB}]_{\text{aq}}$  作图线性拟合的结果得到了一系列线性相当好的直线。这些数据表明, 在水相中加入 CTMAB 进行萃取  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  时, 随着萃入有机相中的表面活性剂 CTMAB 的增多, 有机相中含金量也呈线性增加; 直线斜率略有不同说明改性剂的种类影响了金的萃取率。改性剂碱性愈强, 金的萃取率愈高。

### 2.3 萃取容量

图 3 是在相同试验条件下, 采用 5% 改性剂+正十二烷作为萃取有机相, 待萃水相含金初始浓度 5.0 g/L, 其它条件不变, 10 mL 有机相反复与同条件的多份新鲜水相接触(错流萃取)时所测得的结果。

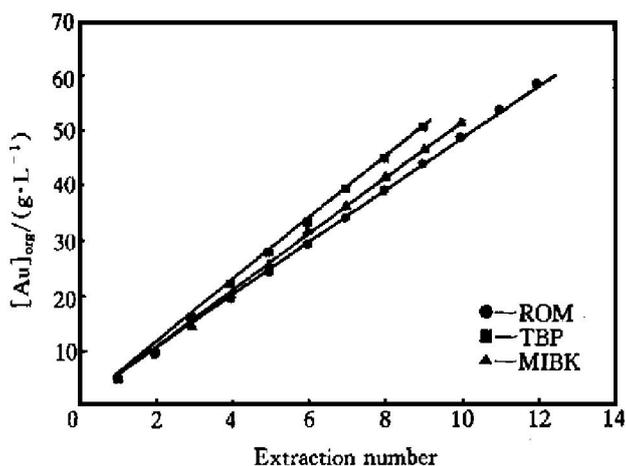


图 3 不同萃金体系的萃取容量

Fig. 3 Extraction loading capacity of gold

由图 3 可见, 有机相中金浓度一直呈直线上升。在相同的萃取次数下, 有机相中载金量按 ROH, MIBK, TBP 的顺序增高, 同样符合改性剂碱性强弱的顺序。

实验中还发现, 各种萃金体系在载金容量达到一定值后, 均在有机相中出现了一层有机重相(第三相), 使萃取分相过程愈来愈慢, 有机相变得十分粘稠, 故本实验仅进行到上图所示萃取级数。此时各种萃金体系萃余水相含金仍非常低, 载金有机相均未达饱和。有机重相出现的先后顺序为 TBP > MIBK ~ ROH。我们认为有机重相出现的先后顺序与萃取过程中所形成的萃合物分子聚集体在有机相中溶解度相对大小不同有关。

### 2.4 萃取平衡等温线

用图 3 数据, 计算得各种萃金体系萃取平衡等温线, 如图 4 所示。

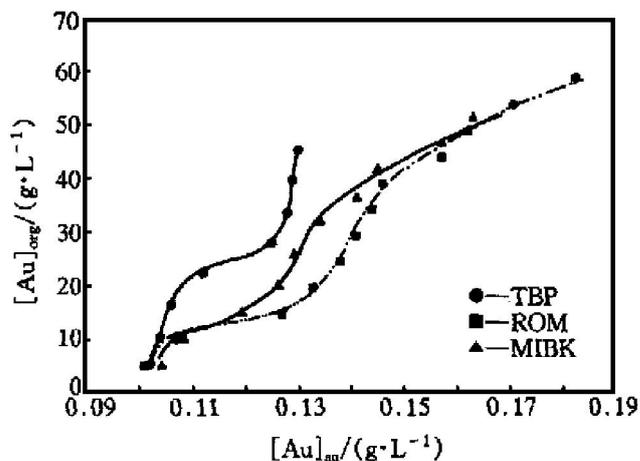


图 4 不同萃金体系萃取平衡等温线

Fig. 4 Extraction equilibrium isotherm

由图 4 可见, 所研究的各种改性剂萃金体系在试验萃取级数下, 还远未达到饱和萃取。实验观察到当有机相出现分层后, TBP 萃取体系有机相中金体积质量为 38 g/L, 小于混合醇萃取体系有机相中金体积质量 58.33 g/L, 这是由于萃取过程中所形成的萃合物分子聚集体在 TBP 体系中具有较低的饱和溶解度所致。关于这一点, 从载金有机相电导实验的结果同样可得到证实, 对此作者也将有另文报道。

### 2.5 各种改性剂萃金体系萃金性能的对比

对实验研究的各种改性剂萃金体系, 得到的萃金性能试验结果比较如表 1 所示。

由表 1 可见, 实验研究的各种含氧、含磷、含硫萃取剂作改性剂时, 金的一次萃取率均高达 93% 以上。胺类改性剂萃金体系在未加入醇时对  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  的萃取率较低; 加入醇后, 醇作为改性剂, 金萃取率有所升高。

### 2.6 稀释剂及表面活性剂类型对萃取率的影响

表 2 所示是变动萃取有机相中稀释剂及表面活性剂类型对萃取率影响的试验结果。

由表 2 可见, 萃取体系中稀释剂和表面活性剂类型对  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  的萃取率几乎无影响, 而对萃取分相过程却较明显。当采用正十二烷作为稀释剂时, 对两种表面活性剂萃取体系分相均很快, 分相后两相清亮。而采用其它 3 种稀释剂, 除磺化煤油稍好外, 分相时间均较长。

### 2.7 萃取选择性对比

采用工业实际料液载金炭解吸液和镀金废液,

表1 各种改性剂萃金体系对 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 萃取性能比较

Table 1 Contrast on different Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> extraction system

Modifier	Type	Extraction system	Raffinate [Au] <sub>aq</sub> / (g·L <sup>-1</sup> )	η / %	D
O	ROH	ROH(C <sub>7-9</sub> ) 30% + n-dodecane	0.067	93.3	13.93
	ROR	MIBK 30% + n-dodecane	0.046	95.4	20.74
P	(RO) <sub>3</sub> P—O	TBP 30% + n-dodecane	0.0056	99.44	177.57
	R <sub>3</sub> P—O	TAPO 30% + n-dodecane	0.0018	99.82	555.67
S	BIOSO	BIOSO 30% + n-dodecane	0.0614	93.86	15.29
	R. S. R	Sulfur ether 30% + n-dodecane	0.0542	94.58	17.45
N	Amine	Primary amine N <sub>1923</sub> 30%-ROH10%-n-dodecane	0.03	96.7	29.3
		Tertiary amine N <sub>235</sub> 30%-ROH10%-n-dodecane	0.095	90.5	9.53
		Amide N <sub>503</sub> 30%-ROH10%-n-dodecane	0.048	95.2	19.83
		Primary amine N <sub>1923</sub> 30%-n-dodecane	0.375	62.5	1.67
		Tertiary amine N <sub>235</sub> 30%-n-dodecane	0.214	78.6	3.67
		Amide N <sub>503</sub> 30%-n-dodecane	0.100	90	9.0

Note: 20 °C, 15 min, A/O= 1: 1, β= 1: 1, pH10.5, Au 1.0002 g/L

表2 稀释剂及表面活性剂类型对萃取率的影响

Table 2 Effect of diluents and surfactants on gold extraction

Modifier	Diluent	Surfactant	Disengagement time/ min	η / %	Disengagement state
	n-dodecane	CPB	< 1	97.42	Clear
		CTMAB	< 1	98.20	
MIBK	Kerosene	CTMAB	3	96.36	Turbid, but clear after setting 24 h
	Benzene	CTMAB	15	98.6	
	Toluene	CTMAB	18	96.4	
	n-dodecane	CPB	< 1	96.0	Clear
		CTMAB	< 1	97.32	
ROH	Kerosene	CTMAB	1	94.5	Turbid, but clear after setting 24 h
	Benzene	CTMAB	25	97.25	
	Toluene	CTMAB	25	93.8	

在前述最佳萃取条件下，放大萃取处理批量，连续试验萃金结果如表3所示。

由表3可以看出，在一定量的Cu, Ni, Zn, Ag及Fe存在下，对于TBP体系，两级萃取后，金总萃取率对两种实际料液均达到了> 99%以上，而对其它共存元素几乎不萃取。表明该萃取体系具有很高的萃金选择性。对于混合醇体系，对载金炭解吸液，经四级萃取后，金的总萃取率仅达到96%，对

金也有一定萃取选择性。

### 3 结论

1) 采用对比的方法，研究了各种阳离子型表面活性剂-改性剂-惰性稀释剂-Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>萃金体系萃取金性能及其影响因素。结果表明：各种改性剂的助萃效果符合改性剂的碱性强弱顺序，即各种改性剂给出电子能力的顺序为TAPO> TBP> MIBK

表 3 实际料液萃取结果

Table 3 Results of extraction with real solutions

Feed solutions		Au	Cu	Ni	Zn	Ag	Fe	
1	Modifier	Feed solution	2 846.0	118.0	740.0	11.0	72.0	144.0
		1-Raffinate	568.2	-	-	-	-	-
		2-Raffinate	348.5	-	-	-	-	-
	ROH	3-Raffinate	175.7	-	-	-	-	-
		4-Raffinate	108.1	119.4	737.8	10.8	69.3	140.2
		Total η %	96.0	0	0.3	1.7	3.8	2.6
2		1-Raffinate	255.7	-	-	-	-	-
	TBP	2-Raffinate	2.5	119.0	742.0	11.8	69.9	141.2
		Total η %	99.91	0	0	0	2.9	1.9
	Modifier	Feed solution	6 870.0					
		1-Raffinate	755.7					
	ROH	2-Raffinate	206.1					
	Total η %	97.0						
	1-Raffinate	312.3						
TBP	2-Raffinate	2.10						
	Total η %	99.97						

Note: 1—pH 12.0(Desorption solutions);  
2—pH 11.0(Plating waste solutions), β= 1:1.2

> ROH> BIOSO。

2) 作者的研究对深入认识萃金过程中改性剂的作用机制以及离子对溶剂化萃取机理将有一定参考价值。

[ REFERENCES ]

[ 1 ] PAN Xue-jun(潘学军) and CHEN Jing(陈景). 水相中加添加剂溶剂萃取金(I) [A]. The National Metal-

lurgical Physical Chemistry Association. Proceeding of 1996 National Symposium on Metallurgy Physic Chemistry of Metallurgy [C]. Kunming: The National Metallurgical Physical Chemistry Association, 1996. 206 - 213.

[ 2 ] ZHU Li-ya(朱利亚), CHEN Jing(陈景), JIN Ya-qiu(金娅秋), et al. 水相中加添加剂溶剂萃取 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(Suppl. 2): 229- 232.

[ 3 ] CHEN Jing, ZHU Li-ya, JIN Ya-qiu, et al. Solvent extraction of gold cyanide with tributylphosphate and additive added in aqueous phase [A]. Larry Manziek Rohm and Haas Company. Precious Metals 1998 [C]. Toronto: International Precious Metals Institute, 1998. 65 - 74.

[ 4 ] HUANG Kun and CHEN Jing. Solvent extraction of gold (I) in mixed alcohol-diluent-surfactant-Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> system [A]. DENG De-guo. Proceedings of the International Symposium of Precious Metals, ISPM' 99 [C]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1999. 283 - 288.

[ 5 ] CHEN Jing, HUANG Kun, WU Jin-guang, et al. Micro-mechanism of Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> solvent extraction by surfactant [J]. Hydrometallurgy, 2000, 57: 13- 21.

[ 6 ] LI Zhou(李洲) and Li Yi-gui(李以圭). The Processes and Equipment of Solvent Extraction(液-液萃取过程和装备(修订本)) [M]. Beijing: The Atomic Energy Publisher, 1993. 31- 35.

[ 7 ] YAN Wen-fei(闫文飞), MA Gang(马刚), CHEN Jing(陈景), et al. 表面活性剂 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 机理 [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 806- 810.

Effects of modifiers on Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> solvent extraction by CTMAB

HUANG Kun<sup>1</sup>, CHEN Jing<sup>1</sup>, WU Jin-guang<sup>2</sup>, GAO Hong-cheng<sup>2</sup>, CUI Ning<sup>1</sup>, YU Jian-min<sup>1</sup>

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, P. R. China;

2. State Key Laboratory Rare Earth Materials Chemistry and Applications,

College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing University, Beijing 100871, P. R. China)

[ Abstract ] The effects of modifiers on gold extraction have been investigated systematically for cation surfactant-modifier-diluent-Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> extraction system. The results show that the gold assistant-extraction effects of the modifiers accord with their basicity order, that is the order of their forwarding electrons: TAPO> TBP> MIBK> ROH> BIOSO. The addition of modifier into the extraction system prevents the formation of the third phase in the extraction system.

[ Key words ] modifier; surfactant; solvent extraction; Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>

(编辑 朱忠国)