

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1309-05

水相添加表面活性剂 CTAB 对 TBP 萃取 低浓度金的影响^①

杨项军¹, 陈景¹, 吴瑾光², 张欣¹, 黄昆¹, 赵家春¹, 李奇伟¹, 陈奕然¹

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

[摘要] 研究了水相中加入表面活性剂 CTAB 与水相中无 CTAB 时, 100% TBP 对低浓度氰化金液(约 10 mg/L)的萃取性能, 包括盐析剂 NaCl 浓度的影响、连续萃取低浓度金萃取率的变化、萃取平衡等温线、有机相中金浓度对金萃取率影响等。结果表明, 在水相中加入 CTAB 后, 100% TBP 的萃取性能比水相中无 CTAB 时更优越。实验室放大结果表明, 水相中加入 CTAB 时, 100% TBP 能适应对低浓度金(约 10 mg/L)的萃取要求。对 10 L 合成料液的一级萃取率在 90% 以上, 具有一定的工业应用前景。

[关键词] 金; 碱性氰化液; 十六烷基三甲基溴化铵; 磷酸三丁脂

[中图分类号] TF 804. 2

[文献标识码] A

自从 Miller^[1] 等发表了 TBP 等溶剂化萃取剂能从碱性氰化液中萃取金的报道以来, 应用 TBP 等萃取剂从碱性氰化液中萃取金一直是国内外冶金工作者们研究的一个热点^[2]。陈景^[3~5] 将典型的表面活性剂 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)与金按等摩尔比加入水相, 然后用带碱性基团的 TBP 萃取, 获得了满意的萃取效果。鉴于过去大量的研究工作均停留在对含金为 g/L 级溶液的萃取, 而矿山的氰化槽浸液或堆浸液中含金相当低, 一般只在 10 mg/L 到几十 mg/L 范围。作者着重研究了当水相中加入 CTAB 和无 CTAB 时, 100% TBP 对含金约为 10 mg/L 的 Au(CN)₂⁻ 溶液的萃取。

1 实验

1.1 主要试剂与设备

实验用含金溶液由分析纯的 KAu(CN)₂ 配制, 质量浓度为 1 g/L; 含金为 10 mg/L 的 KAu(CN)₂ 溶液由上述溶液稀释而成; 磷酸三丁脂(TBP, 天津化学试剂一厂)为 A. R. 级试剂; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 进口分装)为分析纯试剂。

主要仪器包括日立 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、10CQ-3 型磁力驱动泵、ZYN40-01 型永磁直流电动劝机、LZB-4 型玻璃转子流量计、直流稳压电源、恒温玻璃萃取管。

1.2 实验及分析方法

除另有说明外, 全部萃取实验均在相同的条件下完成。不加入 CTAB 的待萃水相为 KAu(CN)₂ 溶液, 加入 CTAB 的待萃水相由 CTAB 与 Au(CN)₂⁻ 按摩尔比 1:1 加入 CTAB 后配置得到。2 种体系待萃水相除特殊说明外, 均含有 0.2 mol/L 的 NaCl。取 10 mL 纯 TBP 用 pH10.7 的水溶液预平衡 10 min; 将等体积待萃取的水相和预平衡过的有机相放入 25 °C 恒温玻璃萃取管中, 机械振荡 10 min, 静止分相。萃余液用干滤纸过滤, 经分解氰根后用原子吸收法测定金的浓度, 应用差减法计算萃取率。

2 结果与讨论

2.1 无机盐浓度对金萃取率的影响

图 1 给出了 2 种体系 100% TBP 萃取含金为 10 mg/L 的 Au(CN)₂⁻ 溶液, 无机盐离子浓度对金萃取率影响的结果。

由图 1 中可知, NaCl 浓度对水相中加入 CTAB 和不加 CTAB 金萃取率影响结果截然相反。水相中不加表面活性剂 CTAB 时, 萃取率随着 NaCl 浓度的增加而提高; 而水相中加入 CTAB 后, 萃取率随着 NaCl 浓度的增加而下降。

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项目(B9808K)

[收稿日期] 2001-11-26; [修订日期] 2002-03-20

[作者简介] 杨项军(1974-), 男, 硕士研究生。

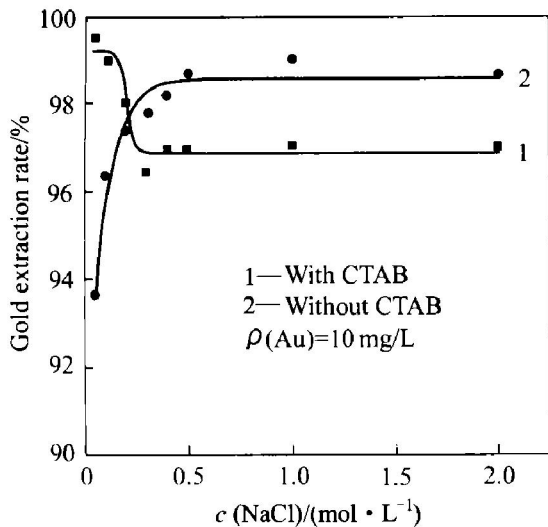


图1 NaCl 浓度对金萃取率的影响

Fig. 1 Effect of NaCl concentration on gold extraction

2.2 TBP 对低浓度金溶液连续萃取结果及萃取平衡等温线

图 2 所示是用 10 mL100% TBP 对 10 份加入 CTAB 或不加 CTAB 的 10 mL 待萃液($\rho(\text{Au})$ 为 10 mg/L)连续萃取时, 萃取率随萃取级数变化图。可以看出, 随着萃取级数的增加, 加入 CTAB 时, 萃取率变化不大, 10 级萃取率均在 95% 以上; 当水相中不加 CTAB 时, 随着萃取级数的增加萃取率下降十分明显, 10 级萃取后, 萃取率下降到了 70% 左右。

图 3 所示为金萃取平衡等温线。可以看出, 水

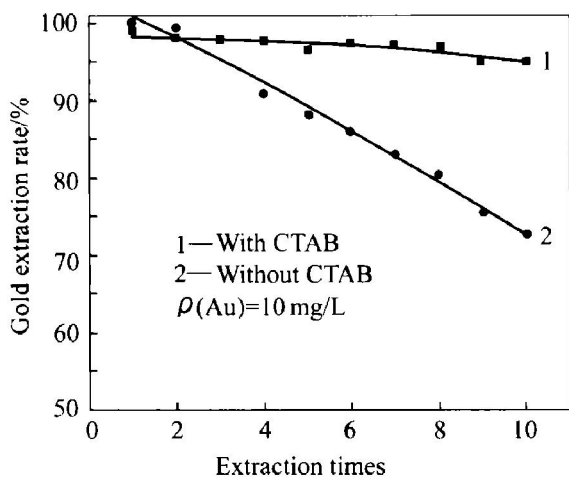


图 2 100% TBP 对含金为 10 mg/L 溶液连续萃取的萃取率变化

Fig. 2 Changes of extraction rate with extraction times using 100% TBP from 10 mg/L gold solution

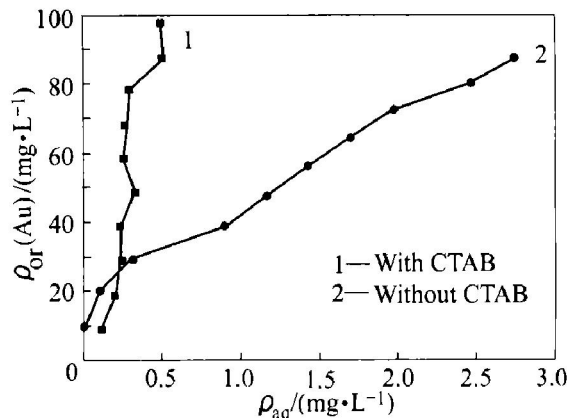


图 3 萃取平衡等温线

Fig. 3 Equilibrium isotherms of gold extraction

相中加入 CTAB 时, 萃取平衡等温线上升得十分陡峭, 当有机相中含金达到 100 mg/L 时, 水相中残留的金质量浓度仍小于 0.5 mg/L; 相比之下, 水相中不加 CTAB 时, 萃取平衡等温线上升的趋势要平缓得多, 当有机相中的金达到 90 mg/L 时, 水相残留的金已经达到 2.8 mg/L。

2.3 载金有机相中金的初始浓度对萃取率的影响

图 4 给出了有机相负载不同浓度的金对含金为 1 g/L 的溶液萃取率的影响。可以看出: 当水相中加入 CTAB 时, 100% TBP 中金浓度对金萃取率影响不大, 即使当有机相中金质量浓度达到 5 g/L 时, 其萃取率仍然接近 100%; 而当水相中不加 CTAB 时, 随着有机相中金质量浓度的增加, 萃取率下降很快, 有机相中金质量浓度为 2.75 g/L 时, 金的萃取率下降到了 65% 左右。

考虑了当有机相中负载不同浓度金时对 10 mg/L 金溶液的萃取。此种情况下, 对于水相中加入 CTAB 的金溶液, 随着载金有机相中金浓度的提高, 对 10 mg/L 金的萃取率稍有下降, 但即使当有机相中金的含量达到 5 g/L 时, 对低浓度金的萃取率仍然在 70% 左右, 结果如图 5 所示。

水相中不加 CTAB, 当有机相中负载的金质量浓度大于 1 g/L 时, 有机相对 10 mg/L 的金溶液已经不能萃取, 有机相中的少部分金反而转移到平衡水相中, 结果如表 1 所示。随着有机相中金浓度的增加, 转移到水相中金的量增加。

2.4 2 种体系对低浓度金的实验室 10 L 规模放大结果对比

氰化浸出金液中, 金的浓度相当低, 应用溶剂萃取技术回收一定量的金要处理体积相当大的氰化金溶

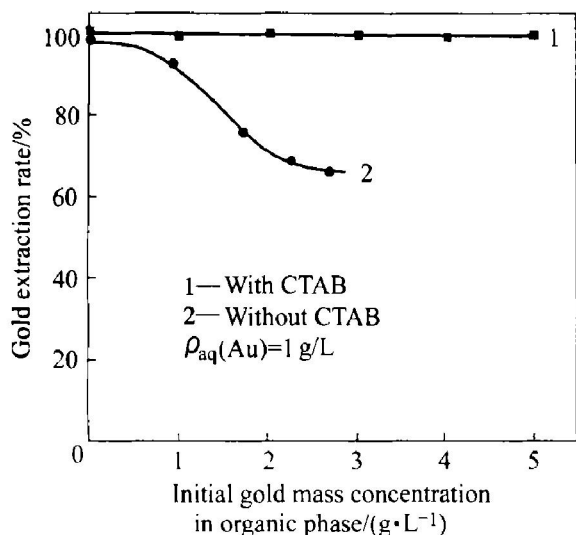


图 4 载金有机相中初始金含量对含金 1 g/L 的溶液萃取率的影响

Fig. 4 Effect of gold concentration in organic phase on extraction from 1 g/L gold solution

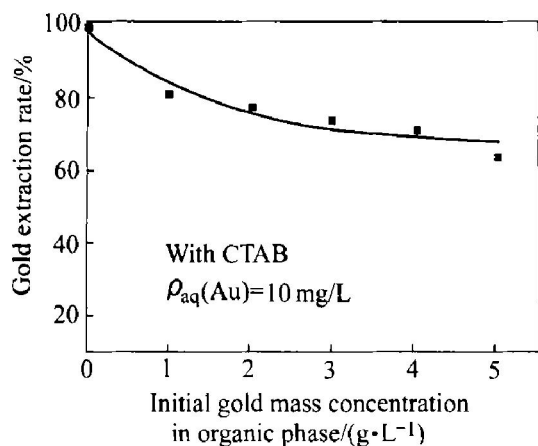


图 5 载金有机相中初始金含量对含金 10 mg/L 金溶液萃取率的影响

Fig. 5 Effect of gold concentration in organic phase on extraction from 10 mg/L gold solution with CTAB

液, 要求有机相对水相的相比在 1 : 100 ~ 1 : 1 000 左右, 大大高于目前溶剂萃取工艺的典型相比。因此专门设计了一种新型搅拌萃取柱, 在高的相比条件下, 可收到较满意的效果。应用这种萃取柱, 完成了用 100% TBP 对 10 L 合成料液的一级萃取实验。实验前在柱内先装满 0.2 mol/L 的 NaCl 溶液 (2 L 左右) 和 100% TBP 150 mL, 合成料液由磁力泵从柱顶加入, 流量为 2 L/h, 柱上部有 2 层筛板, 以便束缚混相区, 最上端设搅拌浆, 搅拌速度约为 200 r/min。实验时, 柱上段约 1/3 区为萃取段, 分散的水相依靠重力落下, 柱子下部 2/3 段为澄清区。萃余液从底部流出, 每流出 2 L 时取样 25 mL 进行分析, 实验结果如图 6 所示。可以看出, 在这种高的相比 (1 : 70) 下, 水相中加入 CTAB 时, 100% TBP 表现出良好的萃取性能, 萃取率略有下降, 但直到最后 2 L 萃余液流出时, 萃取率仍然大于 90%; 而水相中不加入 CTAB 时, 纯 TBP 萃取效率很低, 并且萃取率下降很快, 最后 2 L 萃余液流出时萃取率降到了 10% 以下。这再次说明水相不加 CTAB 时 TBP 不适合处理这种高相比的低浓度金。

2.5 2 种体系的萃取机理

水相中加入 CTAB 与不加 CTAB 时, 100% TBP 之所以表现出对金萃取性能的差异, 是由于 2 种体系对 Au(CN)₂⁻ 的萃取机理不同。当向水相中按表面活性剂 CTAB 与金等摩尔加入 CTAB 时, TBP 的碱性基 P=O 与 CTA⁺ 的亲水端借助水分子为桥, 头对头地用氢键缔合为具有疏水性的大体积阳离子而溶入有机相中, 同时根据溶液的电中性原理, 将面电荷很小的 Au(CN)₂⁻ 拉入有机相^[6]。萃取反应见式(1)。关于其机理应用红外光谱等手段已有详细的研究^[7, 8]。当水相中无 CTAB 时, 100% TBP 是按照(2)式萃取^[1]。TBP 将 Na⁺ · Au(CN)₂⁻ 离子对溶剂化而将其萃入有机相中。

表 1 水相中不加 CTAB 时, 载有不同浓度金的有机相对低浓度金溶液的萃取结果

Table 1 Results of extraction using TBP loaded gold from 10 mg/L gold solution in aqueous phase without CTAB

Item	Initial gold mass concentration in organic phase / (g · L ⁻¹)					
	0 ¹⁾	0.993 7	1.860 7	2.500 7	2.990 7	3.400 7
Gold mass concentration in equilibrium aqueous phase / (mg · L ⁻¹)	0.31 ¹⁾	65	130	210	260	320
Ratio of gold transferred into aqueous phase / %		5.53	6.45	8.00	8.36	9.12

1) Results of gold extraction from 10 mg/L cyanide solution using 100% TBP in aqueous phase without CTAB and under extraction rate

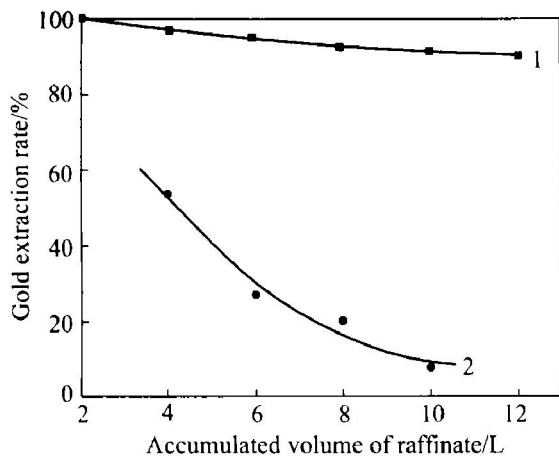
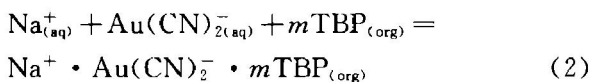
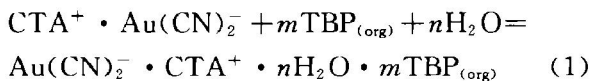


图6 2种体系对10 L料液的实验室放大萃取结果对比

Fig. 6 Comparison of extractions from 10 L low concentration gold solution between addition of CTAB and no CTAB in aqueous phase
 1—Added CTAB, gold mass concentration in aqueous phase is 8.00 mg/L;
 2—Without CTAB, gold mass concentration in aqueous phase is 8.65 mg/L



由上述的100% TBP的2种萃取机理不难理解,当水相中加入CTAB时,由于水分子要进入萃合物内部,参与CTA⁺·H₂O·TBP缔合大阳离子中的氢键形成,因此提高无机盐浓度,溶液中水分子的活度减少,不利于生成有机相中以水分子为桥的CTA⁺·H₂O·TBP缔合大阳离子,从而降低了对金的萃取率,对此种盐析剂的反常现象,已有专门的报道^[9]。当水相中无CTAB时,无机盐离子的加入,其水化作用导致溶液中自由水分子数量的减少,从而提高了水相中的Au(CN)₂⁻浓度,并且按照式(2),Na⁺离子浓度增加,方程的平衡右移,所以金的萃取率增加。此种无机盐离子的作用机制与传统的盐析效应一致。

另外,由于氢键作用,CTA⁺·H₂O·TBP相当稳定,因此式(1)的平衡常数将大于式(2)的平衡常数。Miller^[1,10]等应用红外光谱表征研究并未发现TBP与Na⁺·Au(CN)₂⁻离子对有氢键作用或与金发生配位作用,所以TBP对Na⁺·Au(CN)₂⁻离子对的溶剂化作用强度远远小于藉助水分子氢键对CTAB的溶剂化强度,也就是当水相中无CTAB

时,在TBP有机相中形成的萃合物没有当水相中加入CTAB时在TBP有机相中形成的大阳离子稳定,因此不加CTAB的TBP有机相中含有一定浓度的金时,金的萃取率下降很快,甚至不能萃取。

3 结论

用100% TBP萃取低含量金(约10 mg/L)水相中加CTAB和无CTAB 2种体系中的性能进行了对比研究。结果表明,水相中加入CTAB时,即使有机相中负载了一定量的金,对低浓度Au(CN)₂⁻溶液仍具有很高的萃取性能,而水相中无CTAB时,有机相中负载的金质量浓度达到1 g/L时,有机相对低浓度金溶液已不能萃取,有机相中的少量金反而转移入平衡水相中。实验室放大结果表明,当水相中加入CTAB时,100% TBP可适应低浓度金的萃取要求,对10 L合成料液的萃取率在90%以上,有一定的工业应用前景。

[REFERENCES]

[1] Mooiman M B, Miller J D. The chemistry of gold solvent extraction from cyanide solution by extractants[J]. Hydrometallurgy, 1991, 27: 29-45.
 [2] Caravaca C, Aluacil F J. The phosphine oxides cyanes923 and cyanes925 as extractants for gold(I) cyanide aqueous solutions[J]. Hydrometallurgy, 1994, 36: 369-383.
 [3] CHEN Jing, ZHU Li-ya, HING Ya-qiu, et al. Solvent extraction of gold cyanide with tri-butyl-phosphate and additive added in aqueous phase [A]. Manzick L. Precious Metals, Proceeding of the Twenty-Second International Precious Metals Conference Toronto[C]. Ontario, Canada: Rohm & Haas Company, 1998. 65-74.
 [4] 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 by TBP with addition of surfactant[J]. Rare Metals, 2000, 24(2): 90-95.
 [5] 黄昆, 陈景, 吴瑾光, 等. CTMAB萃取Au(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 Jun, CHEN Jing, WU Jin-guang, et al. Effects of modifiers on Au(CN)₂⁻ solvent extraction by CTMAB[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 307-311.

- [6] 黄 昆. 表面活性剂从碱性氰化液中萃取金理论及应用研究[D]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 1998.
HUANG Kun. Theoretical and applied study on solvent extraction of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ from alkaline cyanide solutions with surfactant[D]. Kunming: Precious Metals Institute of Kunming, 1998.
- [7] FTIR, EXAFS. Investigations of microstructures of gold solvent extraction: hydrogen bonding between modifier and $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1(22): 5215 - 5221.
- [8] 马 刚, 闫文飞, 陈 景, 等. 季铵盐从氰化物溶液中萃取金的研究: 基于氢键结构的萃合物模型[J]. *中国科学(B辑)*, 2000, 30(3): 268 - 274.
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 (Series B)*, 2000, 30(3): 268 - 274.
- [9] 黄 昆, 陈 景, 崔 宁, 等. 从碱性氰化液中萃取金盐析效应机理研究[J]. *中国稀土学报*, 2000, 18: 428 - 432.
HUANG Kun, CHEN Jing, CUI Ning, et al. Discussion on the abnormal influence of the salting-out effect on $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ solvent extracting by CTMAB[J]. *Chinese Journal of Rare Earth*, 2000, 18: 428 - 232.
- [10] Wan R Y, Miller J D. Research and development activities for the recovery of gold from alkaline cyanide solutions[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1990, 6: 143 - 190.

Effects of addition of CTAB in aqueous phase on extraction with TBP from low gold concentration cyanide solutions

YANG Xiang-jun¹, CHEN Jing¹, WU Jing-guang², ZHANG Xin¹, HUANG Kun¹,
ZHAO Jia-chun¹, LI Qi-wei¹, CHEN Yi-ran¹

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

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peiking University, Beijing 100871, China)

[Abstract] Gold extraction from alkaline aurocyanide solution (about 10 mg/L) with 100% TBP in aqueous phase with CTAB and without CTAB, was studied. The effect of NaCl concentration, initial gold concentration in organic phase, equilibrium isotherm and the changes of extraction rate with extraction times were investigated. The results show that 100% TBP has better extraction characteristic in aqueous phase with CTAB than in aqueous phase without CTAB. The results of extraction from 10 L gold alkaline aurocyanide solution of 10 mg/L using 150 mL TBP indicate that gold extraction rate is more than 90%.

[Key words] gold; alkaline aurocyanide solution; surfactant CTAB; TBP

(编辑 陈爱华)