

文章编号: 1004 - 0609(2003) 06 - 1565 - 05

# CTAB-TBP 体系载金有机相中金( I ) 的转化还原反萃取<sup>①</sup>

杨项军<sup>1</sup>, 陈 景<sup>1, 3</sup>, 吴瑾光<sup>2</sup>, 李楷中<sup>3</sup>, 周维金<sup>2</sup>,  
韦群燕<sup>1</sup>, 姜建淮<sup>2</sup>, 李奇伟<sup>3</sup>

(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:** 应用先转化后还原的方法对 CTAB-30% TBP 载金有机相进行了反萃取研究, 并以<sup>198</sup>Au 作为示踪剂对有机相和水相中的 Au( I ) 进行检测。结果表明: 用浓度为 5.90 mol/L 盐酸与载金有机相在带冷凝管的烧瓶中加热 2 h 后, 载金有机相中 33% 左右的 Au( I ) 沉淀为金片析出, 其余 67% 的 Au( I ) 可能以(AuCl<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 或(Au( Cl )<sub>4</sub>)<sup>-</sup> 的氯配离子形式存在, 被转化后的载金有机相可以用亚硫酸钠或草酸铵等直接还原, 总反萃率可接近于 100%。

**关键词:** 载金有机相; 碱性氰化液; 十六烷基三甲基溴化铵; 磷酸三丁脂; 反萃取

**中图分类号:** TF 804. 2

**文献标识码:** A

近年来, 用溶剂萃取法从碱性氰化液中分离黄金的研究引起了国内外广泛关注<sup>[1-4]</sup>。由于季铵盐类萃取剂中的阳离子(R<sub>4</sub>N)<sup>+</sup> 基团能够与金的配阴离子缔合, 因此(R<sub>4</sub>N)<sup>+</sup> 基团在酸性、中性、碱性溶液中均能够萃取 Au( I ), 且被认为是最有希望的一类萃取体系。陈景等<sup>[5-7]</sup> 提出将表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 与金按等摩尔比加入水相, 然后用含 30% (体积分数) TBP 的磺化煤油溶液萃取。该法分相速度快, 萃取容量高, 并且在整个 pH 值范围内均能够高效萃取金。但是, 由于季铵盐阳离子对(Au(CN)<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 有很强的亲合力, 因而从季铵盐载金有机相中反萃金比较困难, 从而阻碍了其在工业上的应用。Riveros<sup>[8]</sup> 曾针对季铵盐载金有机相中金不易反萃的特点, 提出从有机相中蒸馏出稀释剂后焚烧蒸馏残渣的方法回收金。文献[9, 10] 研究应用 KSCN 从 CTAB-TBP 载金有机相中反萃金, 反萃率能够达到 90%, 但当 KSCN 浓度在 3 mol/L 以上, 反萃成本比较高。黄昆<sup>[11]</sup> 曾尝试用水合肼等还原剂对 CTAB-TBP 载金有机相直接还原, 结果不很理想。

季铵盐载金有机相与盐酸在带有冷凝器的烧瓶中加热(加冷凝器的目的是防止稀释剂挥发) 一段时间后, 溶液中有黄色的金片析出。本文作者在此基础上, 研究了 CTAB-30% TBP 载金有机相转化条

件以及还原剂对转化后的载金有机相的还原作用。

研究萃取及反萃取时, 通常用等离子发射光谱(ICP) 测定金的浓度, 但 ICP 不能直接测定有机相中的金, 需要先将有机相用三酸(高氯酸、硝酸、盐酸) 破坏后分析或将有机相在马弗炉中烧去有机物, 然后将金用盐酸双氧水溶解后测定。由于这些处理过程会造成金的损失, 因此本文作者采用<sup>198</sup>Au 同位素示踪法测定有机相中的金, 方法快速、简洁、可靠, 避免了烦琐的处理过程, 减少了金的损失。

## 1 实验

### 1.1 实验设备及试剂

CTAB, 进口分装, AR 级; KAu(CN)<sub>2</sub>, 自制, 纯度达 99%; 99.99% 纯金片; 亚硫酸钠, 浙江永嘉化工厂, AR 级; 草酸铵, 上海试剂一厂, AR 级。

F-H 408 自动定标器, 北京核仪器厂; ET-603 型 γ 闪烁探头, 北京核仪器厂; ZD-2 型调速振荡器, 江苏金坛环保仪器厂; 微型中子源反应堆(MNSR), 中国原子能科学研究院。

### 1.2 放射性<sup>198</sup>Au 示踪剂的制备

将一定量纯金片在微型反应堆中照射足够长的时间, 以形成放射性<sup>198</sup>Au; 然后将放射性<sup>198</sup>Au 片溶

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资助(B9808K)

收稿日期: 2002 - 11 - 20; 修订日期: 2003 - 03 - 20

作者简介: 杨项军(1974 -), 男, 讲师, 硕士

通讯联系人: 陈 景, 中国工程院院士; 电话: 0871 - 5032180; E-mail: chjing@ynu.edu.cn

于王水中, 逐滴加入氨水中中和至橙黄色  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  沉淀完全; 用蒸馏水洗涤沉淀, 洗净的沉淀用稍过量的 KCN 溶解, 得到无色  $\text{K}^{198}\text{Au}(\text{CN})_2$  溶液; 用水稀释无色  $\text{K}^{198}\text{Au}(\text{CN})_2$  溶液至一定体积, 制得高比活度的  $\text{K}^{198}\text{Au}(\text{CN})_2$  源溶液; 源溶液经过多道  $\gamma$  能谱仪鉴定, 并经  $^{137}\text{Cs}$  标准源校准。

### 1.3 萃取实验

将极少量的  $^{198}\text{Au}$  源溶液作为示踪剂加入到  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  浓度为 0.025 4 mol/L 的稳定溶液中, 得到供研究用的放射性的水相, pH 值为 10.5。萃取前, 将与金等摩尔的表面活性剂 CTAB 加入水相, 30% 的 TBP 作为萃取剂, 磺化煤油为稀释剂, 相比为 1。两相于振荡器上混合 10 min, 静置分相。分别取有机相和水相各 0.4 mL, 测量  $^{198}\text{Au}$  放射性计数, 以 0.4 mL 放射性  $^{198}\text{Au}$  水相作为标准, 以校对测量样品的放射性计数。样品的测量时间由其放射性强度来选定, 以保证测量误差不大于 5%, 同一系列样品选用相同的测量时间。萃取率计算公式为

萃取率 = 载金有机相计数 / (萃余相计数 + 载金有机相计数) × 100%。

### 1.4 反萃实验

除特别说明外, 每次实验取载金有机相 10 mL, 载金有机相中金的浓度为 0.025 4 mol/L (萃取率接近 100%)。将载金有机相首先与等体积的 5.90 mol/L 的 HCl 在带有冷凝管的三嘴烧瓶中混合加热 2 h, 蒸气温度恒定为 95 °C。分离出有机相, 再与等体积的还原剂加热 15 min, 静置分相。

测量方法同萃取, 反萃率计算公式为

转化反萃率 = (1 - 转化后有机相计数 / 原载金有机相计数) × 100%

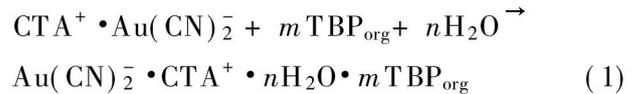
总反萃率 = (1 - 反萃后有机相计数 / 原载金有机相计数) × 100%

## 2 结果与讨论

### 2.1 CTAB-30% TBP 对 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的萃取机理

CTAB-30% TBP 体系萃取  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  的机理, 我们已进行了较系统的研究<sup>[7, 12, 13]</sup>。当将 CTAB 与金等摩尔比加入水相时, 表面活性剂阳离子  $\text{CTA}^+$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  形成缔合盐, 并聚集为沉淀  $\text{Au}(\text{CN})_2^- \cdot \text{CTA}^+$ 。用 TBP 对此溶液进行萃取时,

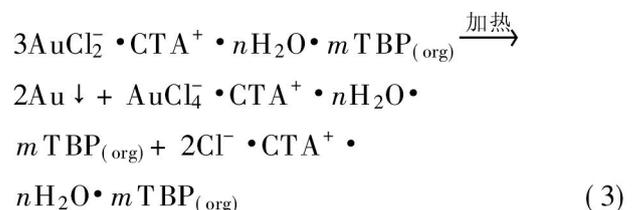
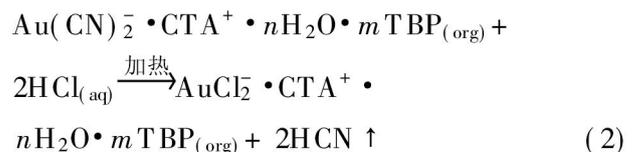
TBP 的碱性基 (P=O) 与  $\text{CTA}^+$  的亲水端借助水分子为桥, 头对头地以氢键缔合为具有疏水性的大体积阳离子而溶入有机相中, 同时根据电中性原理将面电荷密度很小的  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  拉入有机相中, 萃取反应如式(1)所示。



$\text{Au}(\text{CN})_2^-$  与  $\text{CTA}^+ \cdot n \text{H}_2\text{O} \cdot m \text{TBP}_{\text{org}}$  均具有相当小的面电荷密度, 阴阳离子间具有很强的亲合力, 萃合物相当稳定, 并且  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  离子的稳定常数非常大, 所以, 直接用还原载金有机相<sup>[11]</sup>的方法达不到反萃金的目的。CTAB-30% TBP 体系对 0.025 4 mol/L 的  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  溶液萃取率均在 99.96% 以上, 因此在本文中载金有机相的浓度为 0.025 4 mol/L。

### 2.2 盐酸浓度对转化反萃率的影响

转化时, 保持载金有机相的浓度不变, 变化盐酸浓度, 相比为 1, 时间为 2 h, 所得结果如图 1 所示。实验中发现, 载金有机相经转化后, 有机相颜色变为金黄色, 为  $\text{Au}^{3+}$  的颜色, 并有金片析出。析出金片的原因是由于发生了氰化物转化反应和一价金的歧化反应:



当载金有机相与盐酸在烧瓶中加热时, 萃合物中的  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  发生了配体交换反应, 转变为  $\text{AuCl}_2^-$ , 而  $\text{AuCl}_2^-$  由于易于发生式(3)的歧化反应, 因而有金片沉淀出。转化过程中产生的 HCN 气体经 NaOH 溶液吸收, 转变为 NaCN 溶液, 可循环利用。

分离出的转化残液中计数相当低, 由此可知, Au 不进入水相, 盐酸可以循环使用。由图 1 可以看出: 随着盐酸浓度的增加, 转化反萃率先增大, 当盐酸浓度大于 5.90 mol/L 时, 转化反萃率增大速率趋于平缓。此状况表明, 未析出的金的配氯离子已能稳定存在于有机相。由于盐酸浓度的增加不利于工业操作, 因此采用浓度为 5.90 mol/L 的盐酸。

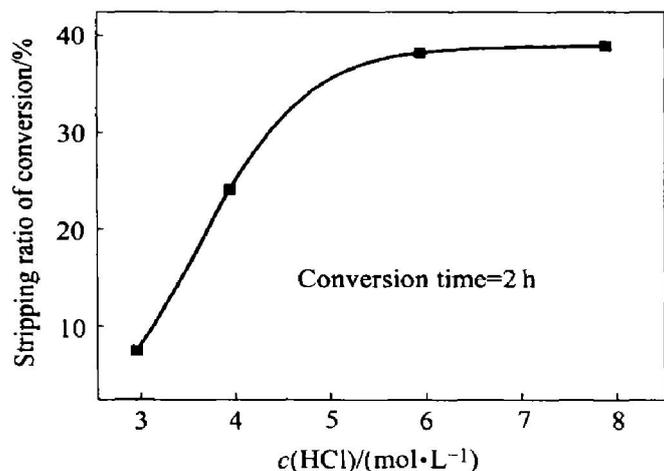


图 1 盐酸浓度对转化反萃率的影响

Fig. 1 Effect of HCl concentration on gold stripping from loaded organic phase

### 2.3 转化时间对转化反萃率的影响

除变动转化时间外, 其他实验条件不变, 实验结果如图 2 所示, 图中表明: 转化 2 h 左右, 转化反萃率已经趋于稳定, 析出的金量基本保持在 33% 左右。因此, 以下实验均采用转化时间为 2 h。实验中发现: 当时间小于 30 min 时, 无金片析出; 转化时间达 60 min 时, 开始有金片析出, 且随着转化时间的增加, 析出的金片增大。

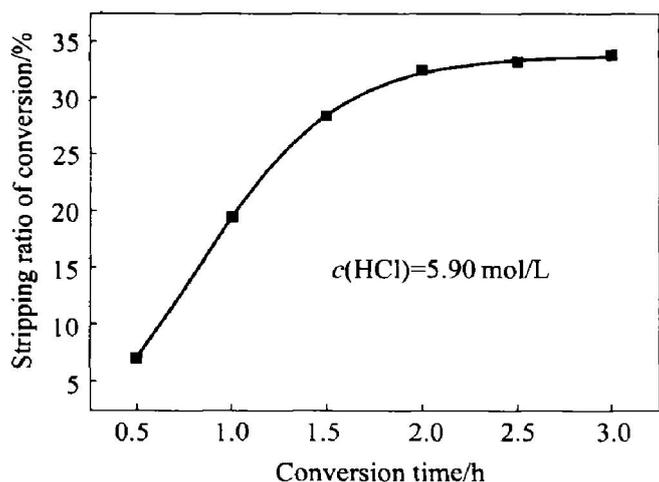


图 2 转化时间对转化反萃率的影响

Fig. 2 Effect of conversion time on gold stripping from loaded organic phase

按式(2), 如果所有 Au(I) 发生歧化反应, 理论上应有 66.6% 的 Au(I) 沉淀为金片。而实验中, 载金有机相经转化后, 大约有 33% 左右的 Au(I) 沉淀为金片析出, 说明有部分 Au(I) 并未发生歧化反应。影响歧化反应的因素很多, 还有待于进一步的研究。但可以推断, 其余 67% 左右的 Au(I) 呈

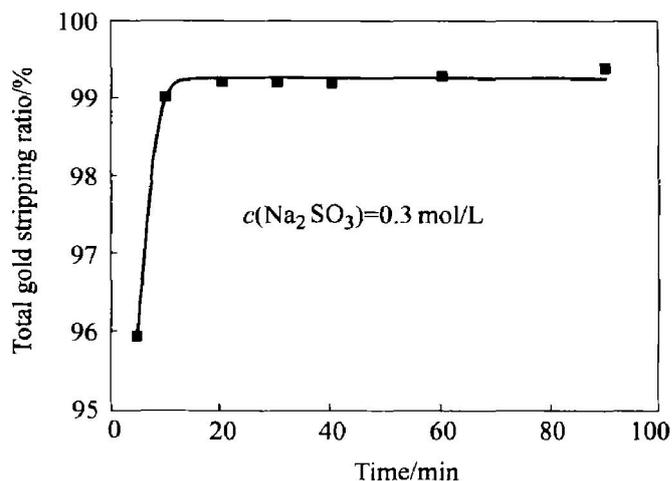
氯配离子  $\text{AuCl}_4^-$  及  $\text{AuCl}_2^-$  形式存在, 两种配离子均可被还原剂还原。实验选用  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  作为还原剂对转化后的载金有机相进行还原。

### 2.4 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 浓度对金总反萃率的影响

载金有机相与等体积的 HCl 溶液加热转化 2 h, 分离出转化后的载金有机相, 与等体积的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  加热 30 min。  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  浓度对金总反萃率 (总反萃率为转化反萃率与还原反萃率的和) 的影响: 随着  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  浓度的提高, 金总反萃率有所提高; 当  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的浓度达到 0.3 mol/L 时, 金总反萃率已经接近于 99%。因此以下的实验中, 选用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的浓度为 0.3 mol/L。

### 2.5 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 还原金的时间对总反萃率的影响

$c(\text{Na}_2\text{SO}_3)$  为 0.3 mol/L, 改变还原时间, 其它实验条件不变, 实验结果如图 3 所示。由图 3 可以看出:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  对转化后载金有机相的还原速度很快, 5 min 时的总反萃率已经达到 96%, 10 min 时的总反萃率已大于 99%, 延长搅拌时间有利于金的晶核长大成较大颗粒, 易于金的分离。

图 3  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  还原金的时间对总反萃率的影响Fig. 3 Effect of reduction time by  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  on total gold stripping ratio

### 2.6 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的浓度对金的总反萃率的影响

金浓度为 0.0254 mol/L 的载金有机相经转化后, 用不同浓度的  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  还原反萃, 还原时间为 15 min, 相比为 1, 实验结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  为 0.15 mol/L 时, 总反萃率已经大于 99%; 再增大  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度, 对总反萃率的影响不大。20 °C 时, 草酸铵的

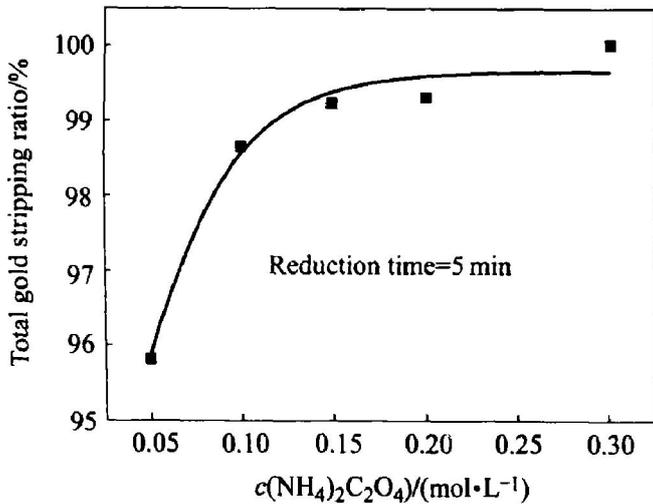


图 4 草酸铵浓度对金的总反萃率的影响

Fig. 4 Effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  concentration on total gold stripping ratio

溶解度很低,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  饱和时, 质量分数约为 5% 左右。因此以下实验中采用  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度为 0.2 mol/L。

### 2.7 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 还原金的时间对总反萃率的影响

采用  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  为 0.2 mol/L, 加热时间改变,  $c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$  为 0.2 mol/L, 其它条件不变。实验结果如图 6 所示。由图 5 可以看出:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  对转化后的载金有机相的还原速度很快, 还原 10 min 后, 金的总反萃率已大于 98%, 并且延长能够增大金粒的粒度, 有助于金沉淀分离。

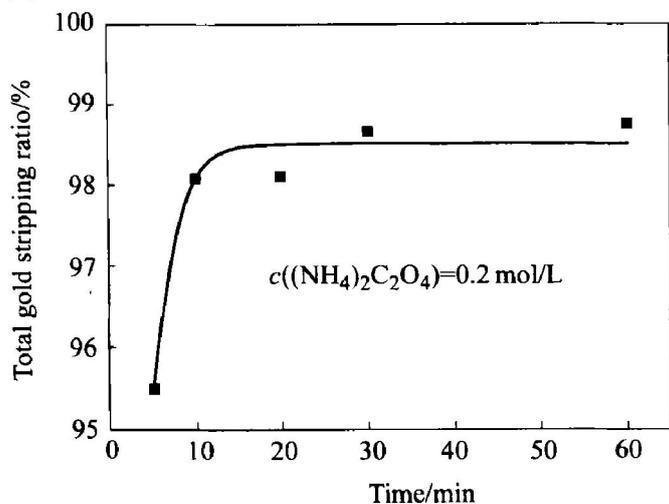


图 5 草酸铵还原金的时间对总反萃率的影响

Fig. 5 Effect of reduction time by  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  on total gold stripping ratio

## 3 结论

1) 应用先转化后还原的方法对 CTAB-30% TBP 载金有机相进行了反萃研究。用 5.90 mol/L 的 HCl 溶液与载金有机相在带有冷凝管的烧瓶中加热 2 h 后, 分离出的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  进行还原反萃, 一次反萃率均可接近于 100%。

2) 用  $^{198}\text{Au}$  放射性示踪法对载金有机相的液液反萃体系进行研究, 具有测量快速、简捷、有效等优点。

## 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] Miller J D, Mooiman M B. A review of new developments in amine solvent extraction systems for hydrometallurgy [J]. Separation science and Technology, 1984 - 1985, 19(11 - 12): 895 - 909.

[3] Caravaca C, Aluacil F J. The use of primary amines in gold( I ) extraction from cyanide aqueous solution [J]. Hydrometallurgy, 1996, 36: 369 - 384.

[4] ZHANG Tian-xi, HUANG Bao-gui, ZHOU Wei-jin, et al. Extraction and recovery of gold from  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  using cetyl trimethyl ammonium bromide microemulsions [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 76: 1 - 5

[5] CHEN Jing, ZHU Li-ya, JIN Ya-qiu, et al. Solvent extraction of gold cyanide with tributyl phosphate and additive added in aqueous phase [A]. Proceeding of the Twenty-Second International Precious Metals Conference [C]. Canada: Rohm & Haas Company, 1998. 65 - 74.

[6] 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 CTAB [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 307 - 311.

[7] 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( I )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.
- [8] Riveros F J. Studies on the solvent extraction of gold from cyanide media[J]. Hydrometallurgy. 1990, 24: 135 - 156.
- [9] 张天喜, 黄宝贵, 陈景, 等. 季铵盐体系金的萃取与反萃[J]. 过程工程学报, 2001, 1(4): 351 - 355. ZHANG Tian-xi, HUANG Bao-gui, CHEN Jing, et al. Solvent extraction of  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  using quaternary ammonium salt[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2001, 1(4): 351 - 355.
- [10] 杨项军, 陈景, 姜建准, 等. 硫氰酸钾从季铵盐载金有机相中反萃金的研究[J]. 贵金属, 2002, 23(3): 9 - 12. YANG Xian-gjun, CHEN Jing, JIANG Jian-zhun, et al. Study on gold stripping from loaded quaternary amine by  $\text{KSCN}$  [J]. Precious Metals, 2002, 23(3): 9 - 12.
- [11] 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: Kunming Precious Metals Institute, 1998. 59 - 60.
- [12] 闫文飞, 马刚, 严纯华, 等. 表面活性剂从碱性氰化液中萃取金机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(6): 806 - 810. YAN Wen-fei, MA Gang, YAN Chun-hua, et al. Mechanism of gold solvent extraction from alkaline cyanide solution by surfactant 1427 [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1999, 19(6): 806 - 810.
- [13] 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 (Chemistry), 2000, 43(2): 169 - 177.

## Au(I) stripping from gold loaded CTAB-TBP organic phase by transformation and reduction

YANG Xiang-jun<sup>1</sup>, CHEN Jing<sup>1, 3</sup>, WU Jin-guang<sup>2</sup>, LI Kai-zhong<sup>3</sup>,  
ZHOU Wei-jin<sup>2</sup>, WEI Qun-yan<sup>1</sup>, JIANG Jian-zhun<sup>2</sup>, LI Qi-wei<sup>3</sup>,

- (1. College of Chemistry and Materials Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;  
2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;  
3. Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China)

**Abstract:** The stripping of gold from gold loaded organic phase of CTAB-30% TBP was investigated by gold loaded organic phase transformation and followed reduction.  $^{198}\text{Au}$  was used as radioactive tracer to determine  $\text{Au}(\text{I})$  concentration in organic and aqueous phases. The results show that 33%  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  is extracted from the organic phase precipitate as gold, and the rest 67%  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  is transformed to  $\text{AuCl}_2^-$  or  $\text{AuCl}_4^-$  after the gold loaded organic phase with 5.90 mol/L HCl, heated for 2 h. The transformed organic phase can be reduced by  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  or  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , and the total stripping rate reaches 100%.

**Key words:** gold loaded organic phase; alkaline aurocyanide solution; CTAB; TBP; stripping

(编辑 李艳红)