

## 季铵盐体系金的萃取与反萃

张天喜<sup>1</sup>, 黄保贵<sup>1</sup>, 陈景<sup>2</sup>, 周维金<sup>1</sup>, 高宏成<sup>1</sup>, 吴瑾光<sup>1</sup>

(1. 北京大学化学与分子工程学院及技术物理系, 北京 100871; 2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650221)

**摘要:**在碱性条件下研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)微乳液体系萃取  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 。实验考察了水相金浓度、反萃液中卤素离子、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  及羟乙基硫酸醚浓度对金萃取和反萃的影响及有机相中水含量与金萃取的关系。结果表明: CTAB/己醇/庚烷微乳液体系可将绝大部分金从水相萃取到有机相; 随着萃入金的增加, 有机相水含量减少。卤素离子的反萃能力顺序为:  $\text{KI} > \text{KBr} > \text{KCl}$ ; 高  $\text{KI}$  浓度 ( $> 2.0 \text{ mol/L}$ ) 可将有机相中绝大部分(94%)的金反萃出来。羟乙基硫酸醚及  $\text{NH}_4\text{SCN}$  也是金的良好反萃剂, 两者混合可以降低反萃液粘度, 又可以减小  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度, 而保持较高的金反萃率。  
**关键词:** 溶剂萃取; 金氰化物;  $^{198}\text{Au}$  放射性示踪; W/O 微乳液; 十六烷基三甲基溴化铵  
**中图分类号:** TF831.042 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)04-0351-05

### 1 前言

溶剂萃取法从碱性氰化液中回收金的研究, 80年代 Miller 和 Mooiman 等<sup>[1-3]</sup>报道用胺类萃取剂萃取  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  时, 加入路易斯碱如磷氧化物作改性剂, 可以提高萃取平衡的 pH, 引起许多学者的广泛关注。陈景等<sup>[4,5]</sup>提出在萃取水相中直接加入季铵盐, 如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(其与金的摩尔比为 1:1), 然后用磷酸三丁脂(TBP)/十二烷的有机相萃取  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , 发现该体系对金的萃取效率高, 且不易发生乳化。但从季铵盐负载有机相反萃金困难阻碍了其在工业上的应用, 有关反萃金的报道较少<sup>[6]</sup>。

实际上, 水溶性较好的 CTAB 在长链醇为助剂时, 可以溶于有机溶剂中, 构成 W/O 型微乳液或反胶团体系。本工作考察了 CTAB/己醇/庚烷微乳液体系萃取及反萃金过程、有机相金与水含量之间的关系及各种因素对金反萃的影响。

### 2 实验

#### 2.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 北京西中化工厂产品。羟乙基硫酸醚  $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$  购自 Fluka 公司。正庚烷、己醇、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  为北京化学试剂公司的分析纯试剂。 $\text{KAu}(\text{CN})_2$  由市售 99.9% 纯金片制备, 纯度达 99%。

F-H 408自动定标器(北京核仪器厂); ET-603型  $\gamma$  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); WA-1A水份测定仪(石油化工科学研究院)。

#### 2.2 放射性 $^{198}\text{Au}$ 示踪剂的制备

将一定量金片放在微型中子源反应堆中照射足够时间, 中子通量为  $1 \times 10^{12} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。然后溶于王水中, 滴加氨水中至橙黄色  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  沉淀完全。洗净的沉淀用稍过量的  $\text{NaCN}$  溶解, 用水稀

收稿日期: 2000-12-25, 修回日期: 2001-02-13

基金项目: 云南省-北京大学省校合作项目(编号: D9808K); 国家自然科学基金资助项目(编号: 39730160)

作者简介: 张天喜(1962-), 男, 江西乐平人, 博士, 化学工程专业。

释至一定体积, 制得高比活度的含 $^{198}\text{Au}$ 的 $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ 源溶液. 源溶液经多道 $\gamma$ 能谱仪鉴定, 并经 $^{137}\text{Cs}$ 标准源校准.

### 2.3 萃取实验

有机相CTAB浓度一般为 $0.05\text{ mol/L}$ , 溶剂为正庚烷, 助萃剂为己醇( $35\%$ ,  $\varphi$ ). 两相金浓度由放射性 $^{198}\text{Au}$ 示踪法测定. 水相由高放射性比度 $^{198}\text{Au}$ 源溶液用水稀释配制, 或将极少量的 $^{198}\text{Au}$ 源溶液作为示踪加入到确定浓度的稳定 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 溶液中, 调到适当比度, 得到一系列供萃取研究用的放射性 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 水溶液. 萃取水相仅含有 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 和 $\text{KCl}$ , 没有加入 $\text{CN}^-$ 离子, 加入 $\text{KCl}$ 的目的是防止体系乳化; 保持水相 $\text{pH}\approx 10.5$ , 相比一般为 $1:1$ . 两相于振荡器中混合 $10\text{ min}$ , 离心分相. 分别取有机相和水相各 $0.4\text{ ml}$ , 测量 $^{198}\text{Au}$ 放射性计数, 以 $0.4\text{ ml}$ 放射性 $^{198}\text{Au}$ 水相作标样, 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.

### 2.4 反萃实验

反萃实验一般为等体积的负载有机相与新鲜反萃水相(一般 $\text{pH}\approx 7.0$ )混合 $10\text{ min}$ , 离心分相.

### 2.5 水含量测定

有机相水含量用Karl Fischer法测定, 一般取 $15\text{ }\mu\text{l}$ 有机相溶液注入样品池中进行电解, 测定3次, 取平均值, 测量误差小于 $5\%$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 水相金浓度对萃取的影响

不同来源金矿中的金含量往往有较大差别, 为此, 考察了水相金浓度对萃取的影响, 实验结果示于图1. 从图可见, 随金浓度增大, 萃取率明显下降. 但在较低金浓度时( $<50\text{ mmol/L}$ ), 金的萃取率仍然很高( $>95\%$ ), 表明绝大部分金被萃取到有机相. 从有机相中CTAB与Au的比值可见, 随着金的萃入, 该比值下降, 当该比值为1时, 金的萃取率约为 $80\%$ , 这说明金的萃取需要过量的CTAB.

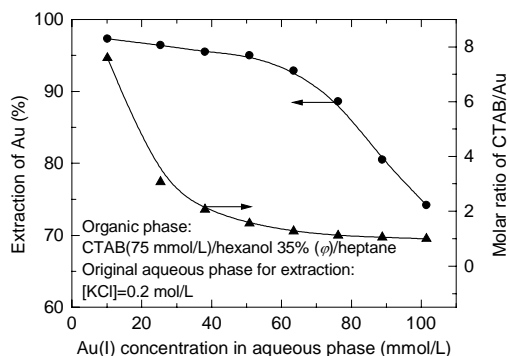


图1 水相金浓度对萃取的影响  
Fig.1 Effect of Au(I) concentration in aqueous phase on extraction of Au(I)

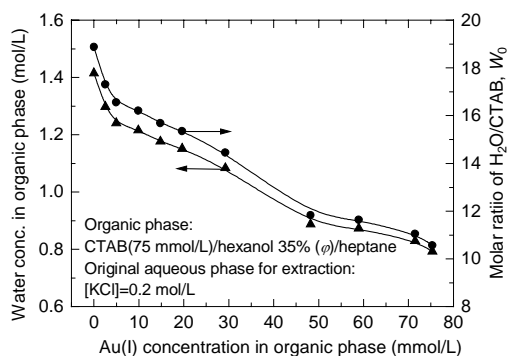
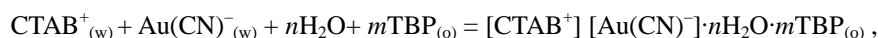


图2 有机相水含量及 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比与金浓度的关系  
Fig.2 Relationship between water content or molar ratio ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ ) and Au(I) conc. in organic phase

### 3.2 金的萃取与有机相水含量之间的关系

当 CTAB 先加入萃取水相时,对于 CTAB/TBP 体系,随着金的萃入,有机相水含量增加<sup>[7]</sup>. 有机相水含量测定表明:有机相中 H<sub>2</sub>O 与 Au(I)摩尔比为 4:1,即每萃入 1 个 Au(CN)<sup>-</sup> 阴离子,同时伴随 4 个水分子进入有机相<sup>[8]</sup>. 萃取金的机理为离子缔合加溶剂化作用:CTAB<sup>+</sup> 阳离子通过离子偶极作用与 2 个水合 TBP 分子形成超分子结构的阳离子;而 Au(CN)<sup>-</sup> 阴离子则通过 2 个水分子形成氢键与两个 TBP 分子桥联成超分子结构的阴离子,2 个大的阴、阳离子通过静电吸引作用形成 1 个大的超分子离子对<sup>[8]</sup>. 萃取方程为



其中  $m = 4$ ,  $n = 4$ ; w: 水相, o: 有机相.

CTAB/己醇/庚烷微乳液体系有机相水含量随萃入金的变化示于图 2. 从图可见:随着金的萃入,即有机相金含量增加,有机相水含量下降. 这表明金的萃入逐渐将水从有机相排挤出来. 这与先将 CTAB 加入水相的 CTAB/TBP 体系的情况恰好相反,说明这两种情况的萃取机理可能不尽相同. 这可能是由于己醇中的羟基代替水分子与 Au(CN)<sup>-</sup> 阴离子形成氢键;而 CTAB<sup>+</sup> 阳离子通过离子偶极作用与 2 个水合己醇分子相结合.

$W_0$  为有机相中 H<sub>2</sub>O 与 CTAB 的摩尔比. 一般认为, $W_0$  反映微乳液颗粒尺寸大小, $W_0$  值越大,微乳液颗粒越大. 从图 2 可见,有机相金浓度增大, $W_0$  值明显下降;说明可能随着金的萃入,微乳液颗粒尺寸减小.

### 3.3 反萃液中卤素离子浓度对金反萃的影响

图 3 示出了反萃水相中卤素离子浓度对反萃金的影响. 从图可见,随着 KCl 或 KBr 浓度增加,金的反萃率增大,但反萃率较小. KI 与 KCl 或 KBr 的情况不同,随 KI 浓度增加,金的反萃率先是显著增加,当 KI 浓度达到 2 mol/L 后,反萃率增加很少,最大值可达 94%. 这表明 KI 可以将有机相中绝大部分的金反萃出来. 因此,卤素离子的反萃能力顺序为:KI>KBr>KCl,可能是因为阴离子越大,越容易与表面活性剂阳离子缔合的缘故. 其反萃方程可能为

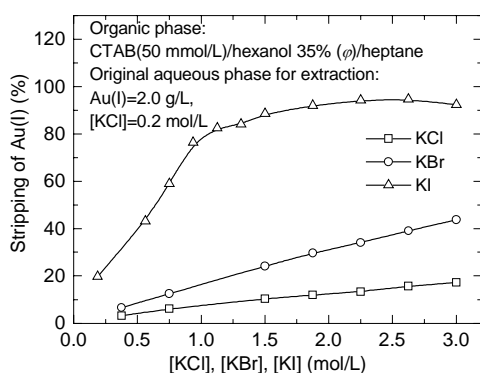
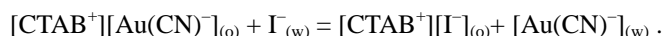


图 3 反萃水相中卤素离子浓度对反萃金的影响  
Fig.3 Effect of KCl, KBr, KI concentrations in stripping solution on stripping of Au(I)

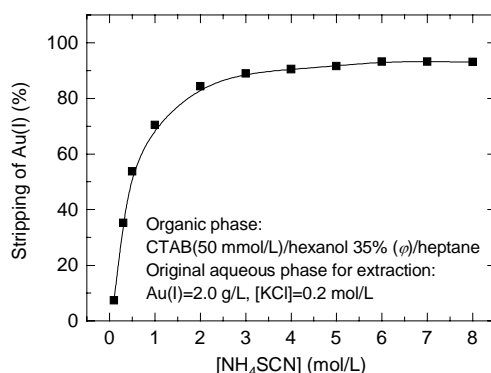


图 4 反萃液中 NH<sub>4</sub>SCN 浓度对金反萃的影响  
Fig.4 Effect of NH<sub>4</sub>SCN concentration in stripping solution on stripping of Au(I)

### 3.4 反萃液中 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 浓度对金反萃的影响

改变反萃液中  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度,考察其对金反萃的影响,实验结果示于图 4. 从图中可见,在较低  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度范围内,随  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度增加,金的反萃率迅速增加;当  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度大于 3.0 mol/L 后,反萃率增加较小,最大反萃率约达 93%,可见  $\text{NH}_4\text{SCN}$  也是较为有效的反萃剂之一.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  的反萃机理可能与卤素离子相似,  $\text{SCN}^-$  阴离子替代  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

### 3.5 反萃液中羟乙基硫醚浓度对金反萃的影响

图 5 示出了反萃液中羟乙基硫醚  $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$  浓度对金反萃的影响. 从图可见,随着羟乙基硫醚浓度增加,金的反萃率迅速增大. 当反萃液为纯羟乙基硫醚时,金的反萃率约达 98%,说明金几乎全部被反萃出来. 羟乙基硫醚的反萃机理可能与卤素离子不同,这是因为硫(S)与金的结合力可能比  $\text{CN}^-$  更强,  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  与 Au 结合,而将  $\text{CN}^-$  顶替出来.

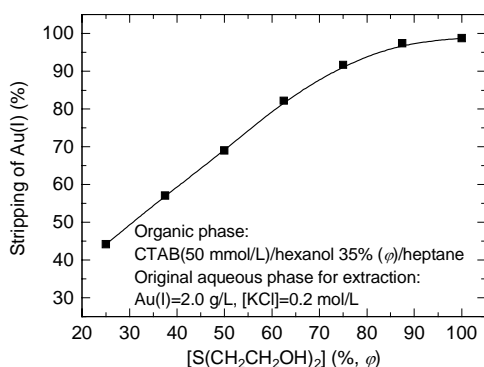


图 5 反萃液中羟乙基硫醚  $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$  浓度对金反萃的影响

Fig.5 Effect of  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  concentration in stripping solution on stripping of Au(I)

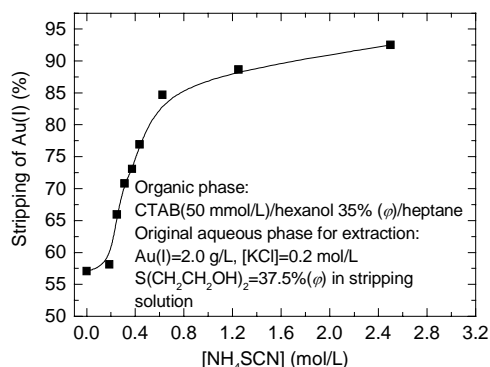


图 6 混合反萃液中  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度对金反萃的影响

Fig.6 Effect of  $\text{NH}_4\text{SCN}$  concentration in mixture of  $\text{NH}_4\text{SCN}$  and  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  solutions on stripping of Au(I)

### 3.6 混合反萃液中 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 浓度对金反萃的影响

由于羟乙基硫醚粘度较高,且又需要高浓度的羟乙基硫醚或  $\text{NH}_4\text{SCN}$  才能将大部分金反萃出来,所以将羟乙基硫醚和  $\text{NH}_4\text{SCN}$  混合构成反萃液,考察  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度对金反萃的影响,实验结果示于图 6. 从图可见,在低  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度范围内,随  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度增加,金反萃率迅速增加;当  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度达到 1.25 mol/L 时,金的反萃率约达 88%;随后金的反萃率增加较少. 因此,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度为 1.25 mol/L 及羟乙基硫醚浓度为 37.5%时,大部分的金可被反萃回水相. 这样,既能降低反萃液粘度,又可以减小  $\text{NH}_4\text{SCN}$  浓度.

## 4 结论

(1) CTAB/己醇/庚烷微乳液体系可将绝大部分金从水相萃取到有机相. 随着有机相金浓度增加,有机相水含量明显减小.

(2) 高 KI 浓度可以将有机相中绝大部分(94%)的金反萃出来,卤素离子的反萃能力顺序为:  $\text{KI} > \text{KBr} > \text{KCl}$ . 羟乙基硫醚及  $\text{NH}_4\text{SCN}$  也是金的良好反萃剂.

## 参考文献 :

- [1] Mooiman M B, Miller J D, Mena M M. The Solvent Extraction of Gold from Aurocyanide Solutions [A]. Proc. ISEC'83 [C]. New York: AIChE, 1983. 530–531.
- [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] Miller J D, Mooiman M B. A Review of New Development in Amine Solvent Extraction Systems for Hydrometallurgy [J]. Sep. Sci. Technol., 1984–1985, 19: 895–909.
- [4] 邹林华, 陈景. 溶剂萃取从碱性氰化物溶液中回收金 [J]. 贵金属, 1995, 16(4): 61–67.
- [5] 陈景, 黄昆. 溶剂萃取从碱性氰化液中回收金研究进展 [J]. 贵金属, 1997, 18 (增刊): 325–332.
- [6] MA G, YAN W F, CHEN J, et al. Stripping of Gold from Quaternary Amine Extraction System [J]. Solv. Extr. Ion Exch., 2000, 18: 1179–1187.
- [7] 马刚. 微乳状液的溶液结构和金萃取的研究 [D]. 北京 : 北京大学, 1999. 66–83.
- [8] 闫文飞. 表面活性剂从碱性氰化液中萃取金的机理研究 [D]. 北京 : 北京大学, 2000. 41–132.

Solvent Extraction of  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  Using Quaternary Ammonium Salt

ZHANG Tian-xi<sup>1</sup>, HUANG Bao-gui<sup>1</sup>, CHEN Jing<sup>2</sup>, ZHOU Wei-jin<sup>1</sup>, GAO Hong-cheng<sup>1</sup>, WU Jin-guang<sup>1</sup>

(1. College of Chem. and Mole. Eng., Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Institute of Precious Metals, Kunming, Yunnan 650221, China)

**Abstract:** Solvent extraction and stripping of  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  from alkaline solution with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/hexanol/heptane using  $^{198}\text{Au}$  tracer was investigated. Various parameters, such as Au(I) concentration in aqueous phase, concentrations of halogen ions,  $\text{NH}_4\text{SCH}$  and thiodiethylene glycol in stripping solution as well as the relationship between water and Au(I) concentrations in organic phase, in the forward and backward extraction of Au(I) were studied. The results show that water content decreases significantly with the increase of Au(I) concentration in the organic phase. About 98% Au(I) extracted into organic phase can be back extracted with pure thiodiethylene glycol as the stripping agent. Most of Au(I) (~93%) in the organic phase can be stripped into the aqueous phase with high concentration of  $\text{NH}_4\text{SCN}$ (>3.0 mol/L) or KI (>2.0 mol/L).

**Key words:** solvent extraction; Au(I) cyanide;  $^{198}\text{Au}$  tracer; W/O microemulsion; cetyltrimethylammonium bromide