

用 N503/TBP 从碱性氰化液中萃取低浓度金

周 扬, 李学玲, 顾烁玥, 杨项军

(云南大学 化学科学与工程学院, 昆明 650091)

摘 要: 研究酰胺 N503 和 TBP 从碱性氰化液中萃取低浓度 Au(I), 考察 N503 体积浓度、水相 pH 值、TBP 浓度、NaCl 浓度、改性剂种类和相比等因素对萃取率的影响。结果表明: 当溶液的 pH 在 7~11 范围内, Au(I) 的萃取率均大于 98%; 当 pH>11 后, Au(I) 的萃取率显著变小; 尽管 TBP 的浓度对 Au(I) 萃取率的影响较小, 但提高 TBP 浓度可以提高萃取 pH₅₀ 值。对矿山浸出液的萃取结果表明, N503/TBP 萃取体系对金具有良好的选择性, 其萃取金属氰配阴离子的由难至易的次序为 Fe(CN)₆⁴⁻>Ni(CN)₄²⁻>Zn(CN)₄²⁻>Cu(CN)₃²⁻>Au(CN)₂⁻。

关键词: 溶剂萃取; KAu(CN)₂; N, N'-二(1-甲基庚基)乙酰胺; 磷酸三丁酯

中图分类号: O 658.2; TF 804.2

文献标识码: A

Solvent extraction of trace Au(I) from alkaline cyanide solution by N503/TBP system

ZHOU Yang, LI Xue-ling, GU Shuo-yue, YANG Xiang-jun

(School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: The extraction of trace Au(I) from alkaline cyanide solution by N, N'-di(1-methylheptyl) acetamide (N503) and tri-butylphosphate (TBP) was studied. The influence of several variables on the gold extraction, including the N503 volume fraction, pH value of the solution, TBP concentration, NaCl concentration and phase ratio(A/O) in aqueous phase were investigated. The results show that almost all of Au(I) in the aqueous phase can be extracted into the organic phase when the volume fraction of N503 is more than 10% and pH value of the solution is in the range of 7-11, and the extraction rate is more than 98%. When pH>11, although TBP concentration has little effect on the extraction rate of Au(I), the increase of TBP concentration can increase pH₅₀ value of N503/TBP extraction system. The experiments with a real cyanide leaching solution show that the extractive selectivity for different metal ions from difficult to easy is Fe(CN)₆⁴⁻>Ni(CN)₄²⁻>Zn(CN)₄²⁻>Cu(CN)₃²⁻>Au(CN)₂⁻.

Key words: solvent extraction; KAu(CN)₂; N, N'-di(1-methylheptyl) acetamide; tri-butylphosphate

从矿石中采用氰化法提金技术具有效率高、对矿石适应性强、方法简便等优点, 至今仍占主导地位。目前, 从碱性氰化液中回收金的工艺主要有活性炭吸附和锌粉置换两种。这两种工艺的缺点是缺乏选择性、工艺冗长、金损失量大。采用溶剂萃取法从碱性氰化矿液中回收金具有节能、高效、生产周期短、选择性强、成本低以及环境友好等特点^[1], 优于传统的提金

工艺。自 1983 年, MILLER 等^[2]和 MOOIMAN 等^[3]报道了加入中性膦氧类改性剂可提高胺类萃取剂的平衡 pH 值以来, 从碱性氰化液中溶剂萃取金一直是国内外科学工作者们研究的热点。近年来, 被研究的有胺类及改性胺类、膦类、胍类等萃金体系^[4-6], 但至今尚未见有工业应用的报道, 其主要原因是 Au(CN)₂⁻只有在 pH>9.4 的碱性条件下才能稳定存在, 否则会

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA06Z127); 国家自然科学基金资助项目(2007CB613)

收稿日期: 2008-11-10; 修订日期: 2009-03-12

通讯作者: 杨项军, 讲师, 博士; 电话: 0871-5032180; E-mail: gnft@ynu.edu.cn

放出剧毒的 HCN 气体,这就给寻找合适的萃取剂增加了难度。寻求既适应弱碱性介质,又能对 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 具有高选择性的萃取剂是研究的重点。本课题组研究发现^[7-9],将典型的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)按与 $\text{Au}(\text{I})$ 等摩尔比加入到水相后,用磷酸三丁酯(TBP)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的萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 。但由于季铵盐阳离子对 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 具有很强的亲合力,萃合物稳定常数很大,从季铵盐载金有机相中反萃比较困难,从而阻碍了其在工业上的应用^[10-11]。酰胺类萃取剂具有弱碱性,广泛用于含酚废水处理^[12]和多种金属离子的萃取分离^[13-14],但未见用酰胺类萃取剂从碱性氰化液中萃取 $\text{Au}(\text{I})$ 的报道。N, N'-二(1-甲基庚基)乙酰胺(N503)是一种萃取能力强、稳定性高、水溶性小、挥发性低、价格低廉的酰胺类萃取剂,所以本研究选用酰胺 N503/TBP 作为 $\text{Au}(\text{I})$ 的萃取剂。同时,鉴于矿山氰化堆浸液或槽浸液中 $\text{Au}(\text{I})$ 的浓度非常低,一般为 1~20 mg/L,本文作者着重考察了 N503/TBP 对低浓度金($\rho(\text{Au})=10 \text{ mg/L}$)的萃取性能。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

主要试剂如下: N, N'-二(1-甲基庚基)乙酰胺(N503) SIDMEX 生产,纯度大于 97%;磷酸三丁酯(TBP),天津化学试剂一厂,分析纯;磺化煤油,市售煤油经浓硫酸处理除去极性物质; $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 为自制,纯度大于 99%。

主要仪器如下: PHS-3C(601B 型)精密酸度计; ZD-2 型调速多用振荡器(江苏环保仪器厂);原子吸收分光光度计,日立 Z8000 型。

1.2 实验方法

实验用待萃水相由 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 配制, $\rho(\text{Au}(\text{I}))=10 \text{ mg/L}$ (pH 10.2, NaCl 0.2 mol/L)。萃取有机相是将一定体积浓度的 N503 和 TBP 溶于磺化煤油中制得(一般为 20%TBP+20%N503,体积分数)。室温下,将 10 mL 待萃水相和等体积的有机相于分液漏斗中混合,机械振荡 10 min 后(萃取动力学实验证明,混合 5 min 后体系已达到平衡),静置分相,经原子吸收光谱分析萃残液中 $\text{Au}(\text{I})$ 的浓度,由差减法计算萃取率。

2 结果与讨论

2.1 N503 体积浓度对 $\text{Au}(\text{I})$ 萃取的影响

固定水相中金浓度为 10 mg/L, TBP 体积浓度为 20%(体积分数),考察了 N503 体积分数在 0~20%范围内对 $\text{Au}(\text{I})$ 萃取率的影响,实验结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着 N503 体积浓度的增大, $\text{Au}(\text{I})$ 的萃取率不断升高,当 N503 浓度为 10%时, $\text{Au}(\text{I})$ 的萃取率已达到 99.18%;若继续增大 N503 浓度, $\text{Au}(\text{I})$ 的萃取率变化不大。

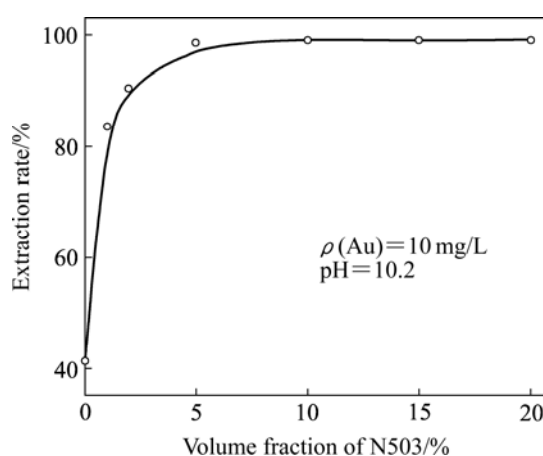


图 1 N503 体积分数对 $\text{Au}(\text{I})$ 萃取率的影响

Fig.1 Effect of volume fraction of N503 on extraction rate of $\text{Au}(\text{I})$

2.2 水相 pH 值对 $\text{Au}(\text{I})$ 萃取率的影响

固定水相中 $\text{Au}(\text{I})$ 浓度为 10 mg/L,保持有机相组成不变(20%TBP+20%N503),待萃水相 pH 在 7~14 范围内对 $\text{Au}(\text{I})$ 萃取率的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,待萃水相 pH 值在 7~11 范围内, N503/TBP 对 $\text{Au}(\text{I})$ 的萃取率几乎保持恒定,均大于 98%;当 $\text{pH}>11$ 时, $\text{Au}(\text{I})$ 的萃取率迅速降低;当 $\text{pH}=13.85$ 时, $\text{Au}(\text{I})$ 的萃取率已经下降到了 70%。产生此现象的原因可能与 N503 萃取机理有关,推测可知,在酸性或弱碱性范围内, N503 发生质子化后才能萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 配阴离子;当碱性很大时, N503 发生去质子化反应,导致 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 萃取率迅速下降。由此可见, N503 萃取规律预示通过改变 pH 值的方法进行 $\text{Au}(\text{I})$ 的反萃是可行的。

2.3 改性剂种类对 $\text{Au}(\text{I})$ 萃取率的影响

保持水相金浓度为 10 mg/L,表 1 所列为不同膦类、醇类改性剂对 $\text{Au}(\text{I})$ 萃取的影响。由表 1 可知,

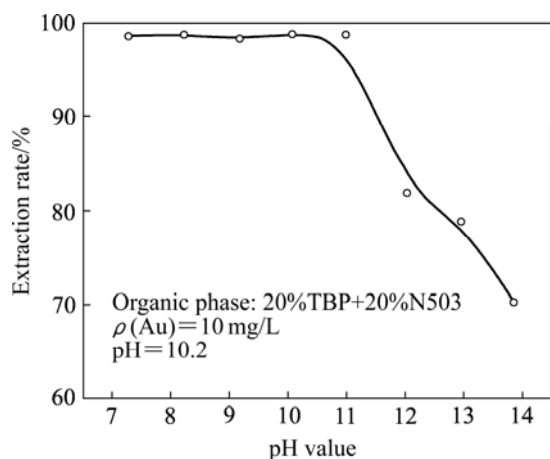


图 2 待萃水相 pH 值对 Au(I) 萃取率的影响

Fig.2 Effect of pH value of aqueous solution on extraction rate of Au(I)

表 1 不同改性剂对 Au(I) 萃取率的影响

Table 1 Effect of different modifiers on extraction rate of Au(I)

Modifier	TBP	TRPO	n-octyl alcohol	Isooctanol	Mixed alcohol
Extraction rate/%	99.18	98.94	98.09	98.23	98.47

Organic phase: 20%N503+20%modifier; $\rho(\text{Au})=10 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=10.2$

在萃取条件相同的情况下, 所选改性剂种类对 Au(I) 萃取率没有显著影响, 其萃取率均大于 98%, 同时也表明, 醇类和膦类一样, 也是性能优良的改性剂。

2.4 改性剂 TBP 浓度对 Au(I) 萃取率的影响

保持水相组成不变, 当有机相中 N503 体积浓度为 20% 时, 考察了改性剂 TBP 体积浓度对 Au(I) 萃取率的影响结果如图 3 所示。由图 3 可知, 当水相 pH 为 10.2 时, TBP 浓度对 Au(I) 的萃取率影响很小, TBP 浓度在 0~40% 范围内, Au(I) 的萃取率均大于 98%, 说明 TBP 对 N503 不存在协萃作用。MOOIMAN 和 MILLER^[3] 以及 ALGUACIL^[15] 研究发现, 在胺类萃取体系中加入膦氧类改性剂可以显著提高萃取体系的 pH_{50} 值(萃取率为 50% 时的 pH 值)。为进一步弄清 TBP 在本萃取体系中的作用, 考察了不同浓度的 TBP(0~20%) 在 pH 值为 7~14 间对 Au(I) 浓度 100 mg/L 溶液的萃取, 实验结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, TBP 的加入可以显著提高 N503 萃取 Au(I) 的 pH_{50} 值。N503 萃取 Au(I) 的 pH_{50} 值约为 10.7, 添加 20% TBP 后, N503 萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的 pH_{50} 值增大到

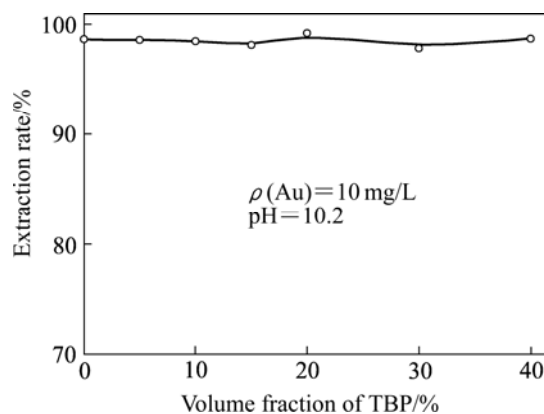


图 3 TBP 的体积分数对 Au(I) 萃取率的影响

Fig.3 Effect of volume fraction of TBP on extraction rate of Au(I)

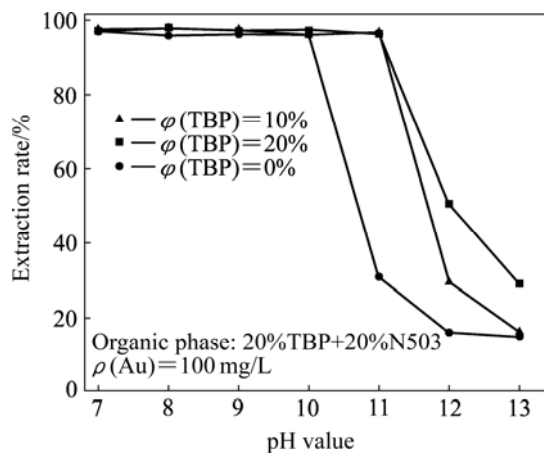


图 4 不同体积分数的 TBP 对 Au(I) 的萃取率的影响

Fig.4 Effect of volume fraction of TBP on extraction rate of Au(I)

12.04, $\Delta\text{pH}_{50}=1.34$ 。

2.5 NaCl 浓度对 Au(I) 萃取率的影响

保持有机相组成(20%TBP+20%N503)不变, 水相含 Au(I) 浓度为 10 mg/L, 考察待萃水相中盐析剂 NaCl 浓度对 Au(I) 萃取率的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, NaCl 浓度对 Au(I) 萃取率的影响不大, 水相中 NaCl 浓度在 0~2.0 mol/L 范围内, Au(I) 的萃取率均大于 99%。实验发现, NaCl 的加入有利于提高两相的分层速度, NaCl 浓度越大, 分相速度越快。同时, 由于 NaCl 的加入会相应增加萃取过程中的操作成本, 因此, 宜选择待萃水相中含有 0.2 mol/L NaCl。

2.6 相对萃取率的影响

实际工业生产中, 矿山的氰化槽浸液或堆浸液

中 Au(I) 的浓度相当低, 一般为 1~20 mg/L^[16], 这就要求用尽量少的有机相萃取尽量多的水相。保持水相及有机相组成不变。图 6 所示为相比 A/O 对 Au(I) 萃取率的影响。由图 6 可知, 当相比 A/O 为 1~3 时, 相比对萃取率影响很小, 99% 以上的 Au(I) 能够被萃入有机相中; 当 A/O 为 4~10 时, Au(I) 的萃取率有所下降; 当 A/O 为 10 时, 对 Au(I) 的萃取率为 83%。因此, 为保持较高萃取率, 相比 A/O 不宜超过 3。

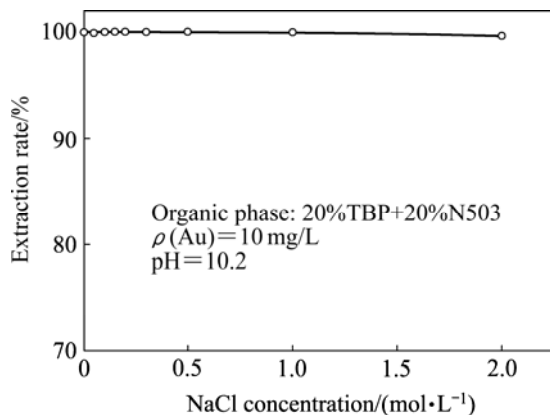


图 5 NaCl 浓度对 Au(I) 萃取率的影响

Fig.5 Effect of NaCl concentration on extraction rate of Au(I)

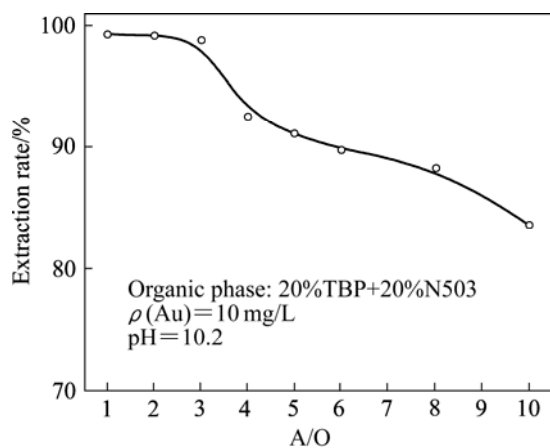


图 6 相比 A/O 对 Au(I) 萃取率的影响

Fig.6 Effect of A/O on extraction rate of Au(I)

2.7 N503/TBP 萃取体系对实际料液的萃取

实际的 Au(I) 矿山堆浸液中常含有多种金属离子, 因此, 优良的萃取体系不但对 Au(I) 具有高的萃取效率, 而且对其它杂质离子要具有良好的选择性。保持有机相组成不变 (20%TBP + 20%N503), 选择云南某金矿堆浸液为待萃水相, 考察了 N503/TBP 体系对实际料液的萃取效果, 结果如表 2 所列。

由表 2 可知, N503/TBP 萃取金属氰配阴离子的

难易次序为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, 此萃取顺序遵循最小面电荷原理。该萃取体系优先萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (萃取率约为 95%); $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 干扰较大, 萃取率约为 75%; 而对其它贱金属萃取率较低, 尤其是几乎不萃取 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, 对 Fe 和 Ni 的分离系数 β 分别为 1 575.31 和 850.67, 表明该萃取体系具有很高的萃金选择性。

表 2 N503/TBP 萃取体系的选择性

Table 2 Selectivity of N503/TBP extraction system

Complex	Mining leaching solution / (mg·L ⁻¹)	Raffinate / (mg·L ⁻¹)	Extraction rate / %	$D^{1)}$	$\beta_{\text{Au/M}}^{2)}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	5.38	0.27	95.00	18.90	-
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	46.12	39.0	15.44	0.180	103.55
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	0.64	0.16	75.00	3.000	6.30
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.66	0.65	1.06	0.012	1 575.31
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	0.46	0.45	2.17	0.020	850.67

Organic phase: 20%TBP+20%N503, pH=10.05; 1) Distribution coefficient; 2) Separation coefficient, $\beta_{\text{Au/M}}=D_{\text{Au}}/D_{\text{M}}$.

3 结论

1) 当 N503 体积浓度大于 10%, pH ≤ 11 时, N503/TBP 体系能够高效的萃取 Au(I) (萃取率大于 98%); 当 pH > 11 时, Au(I) 的萃取率显著下降。TBP 的体积浓度对 Au(I) 萃取率的影响较小, 但提高 TBP 浓度可提高 Au(I) 萃取的 pH₅₀ 值, 当 TBP 体积浓度为 20%, pH₅₀ = 12.04。

2) N503/TBP 萃取体系对金具有良好的选择性, 其萃取金属氰配阴离子的由难至易的次序为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} > \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} > \text{Au}(\text{CN})_2^-$ 。

REFERENCES

- [1] ADAMS M D. On-site gold refining of cyanide liquors by solvent extraction[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(4): 369-373
- [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] MOOIMAN M B, MILLER J D. The chemistry of gold solvent

- extraction from cyanide solution using modified amines[J]. *Hydrometallurgy*, 1986, 16(3): 245–261.
- [4] JIANG J Z, HE Y F, GAO H C, WU J G. Solvent extraction of gold from alkaline cyanide solution with a tri-n-octylamine/tri-n-butyl phosphate/n-heptane synergistic system[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2005, 23(1): 113–129.
- [5] ALGUACIL F J, CARAVACA C, COBO A, MARTINZ S. The extraction of gold(I) from cyanide solutions by the phosphine oxide Cyanex 921[J]. *Hydrometallurgy*, 1994, 35(1): 41–52.
- [6] SASTRE A M, MADI ABDELHAY, CORTINA J L, FRANCISCO J A. Solvent extraction of gold by LIX79: Experimental equilibrium study[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74(4): 310–314.
- [7] CHEN Jing, HUANG Kun, YU Jian-min, WU Jin-guang, SHI Nai, XU Guang-xian. Microscopic mechanism in solvent extraction of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ by cationic surfactant[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(1): 153–159.
- [8] 黄 昆, 陈 景, 吴瑾光, 高宏成, 崔 宁, 余建民. CTMAB 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, GAO Hong-cheng, CUI Ning, YU Jian-min. 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.
- [9] 杨项军, 陈 景, 韦群燕, 吴瑾光, 李楷中, 李奇伟. 用 CTAB/TBP 体系从碱性氰化液中萃取低浓度 Au(I)[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(11): 1958–1962.
- YANG Xiang-jun, CHEN Jing, WEI Qun-yan, WU Jin-guang, LI Kai-zhong, LI Qi-wei. Solvent extraction of trace gold(I) in alkaline cyanide solution using CTAB/TBP system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(11): 1958–1962.
- [10] MA G, YAN W F, CHEN J, ZHOU W J, WU J G, XU G X. Stripping of gold from quaternary amine extraction system[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2000, 18(6): 1179–1187.
- [11] 杨项军, 陈 景, 吴瑾光, 李楷中, 周维金, 韦群燕, 姜建准, 李奇伟. CTAB-TBP 体系载金有机相中金(I)的转化还原反萃取[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(6): 1565–1969.
- YANG Xiang-jun, CHEN Jing, WU Jin-guang, LI Kai-zhong, ZHOU Wei-jin, WEI Qun-yan, JIANG Jian-zhun, LI Qi-wei. Au(I) stripping from gold loaded CTAB-TBP organic phase by transformation and reduction[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(6): 1565–1969.
- [12] WANG Yin-hua, WANG Xiang-de, ZHANG Xiu-juan. Treatment of high concentration phenolic waste water by liquid membrane with N503 as mobile carrier[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 135(2): 263–270.
- [13] TOMASZEWSKA M, BOROWIAK RESTERNA A, OLSZANOWSKI A. Cadmium extraction from chloride solutions with model N-alkyl- and N,N-dialkyl-pyridine-carboxamides[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 85(2/4): 116–126.
- [14] JHA R K, GUPTA K K, KULKARNI P G, GURBA P B, JANARDAN P, CHANGARANI R D, DEY P K, PATHAK P N, MANCHANDA V K. Third phase formation studies in the extraction of Th(IV) and U(VI) by N,N-dialkyl aliphatic amides[J]. *Desalination*, 2008, 232(1/3): 225–233.
- [15] ALGUACIL F J. Solvent extraction of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ by mixtures of the primary amine tridecylamine and the phosphine oxide cyanex 923[J]. *J Chem Research*, 1998(S): 792–793
- [16] WAN R Y, MILLER J D. Research and development activities for the recovery of gold from alkaline cyanide[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1990, 6(1/4): 143–190.

(编辑 李艳红)