氰化金浸取液萃取机理研究

闫文飞 马 刚 周维金 高宏成 施 鼐 吴瑾光* 徐光宪

(北京大学化学与分子工程学院,北京 100871)

陈景

(昆明贵金属研究所,昆明 650221)

本文利用 Fourier 变换红外光谱(FTIR)、放射性同位素示踪、激光光散射的实验等方法研究了有机相的 溶液结构,初步提出季胺盐萃取金有机相中氰化金阴离子参与形成超分子结构,并且随着有机相中金浓度的 增加,萃合物形成聚集体。

关键词: ¹⁹⁸Au同位素示踪 FTI N263 十六烷基三甲基溴化铵 分类号: 0614.123

0 引 言

目前在黄金的提取冶金过程中, 氰化法仍占主导地位。其过程为氰化物浸出,活性炭吸 附, 解吸, 锌粉置换或电沉积, 然后进行精炼。其缺点在于工艺较长, 金的损失大, 成本比较高。 因此用萃取法从氰化液中有选择性提取金的研究越来越受到人们的重视。

由于在黄金生产的浸出工艺中, 氰化浸出法仍是最经济的方法, 因此溶剂萃取提金方法的 研究重点便是如何利用适当的萃取剂实现高效率、高选择性地从矿浆中萃取二氰合金酸根阴 离子([Au(CN)₂]⁻)。由于当 pH 小于 9.4时 Au(CN)₂⁻不稳定, 萃取条件只能在碱性条件下 进行。所以针对 Au(CN)₂⁻的萃取机理研究围绕着提高对金的选择性、提高萃取前水相的 pH 值、进而提高萃取效率这三个方面进行。季铵盐类萃取剂是用的最早的一种萃取剂, 在六、七 十年代便有人利用它来对碱性氰化液中的 Au(CN)²⁻进行萃取。进入八十年代后, 由于溶剂 萃取提金法逐渐成为研究热点, 不断有新的萃取体系被提出^[1~4]。概括而言, 目前主要有以 下几类萃取体系具有实际的应用前景, 即胺类萃金体系、磷类萃金体系、胍类萃金体系、砜类萃 金体系、咪唑啉类萃金体系和冠醚类萃金体系。

对季胺盐类萃金体系的研究已有报道^[5,6],虽然其在高 pH 下高效萃取金,但是在碱性有 机相容易发生乳化,铵基上的烷基碳链越短乳化越严重,季铵盐类萃金体系均遵循离子缔合机 理。伯、仲、叔胺类萃金体系对金的萃取率对水相 pH 值具有依赖性,可以通过改变 pH 值的方 法实现对金的反萃,因此多年来人们一直追求将伯、仲、叔胺类萃取剂应用于从碱性氰化液中 萃取金。困难是,它们对金的萃取能力随 pH 升高而迅速下降。1983 年 Miller 首次发现并报 道了在胺类萃金体系中加入一些有机磷氧化合物可以显著提高萃金体系的 pH so值, Miller 认

收稿日期: 2000 01 03。

国家自然科学基金资助项目(No. 39730160)和云南省省校科技合作项目。

^{*} 通讯联系人。

第一作者:闫文飞,男,29岁,博士生;研究方向:溶液结构化学。

为萃取机理为离子缔合加溶剂化机理^[7,8]。

陈景^[9,10]首先提出把表面活性剂 CTMAB 按与金的摩尔比 1:1 加入到水相, 然后用 TBP (30% *V*/*V*)的十二烷溶液萃取这种方式, 获得分相速度快, 在整个 pH 范围均能定量萃取金的良好效果。其萃取反应方程式如下:

 $R4N^{+}Br^{-}(W) + KAu(CN)2(W) + mTBP(0) + nH2O(W) = R4N^{+}Au(CN)2^{-}mTBP(0)nH2O + KBr(W)$ (1)

作为机理研究的比较,我们把常用季胺盐萃取剂 N263 加入到有机相,用 TBP 或异辛醇 (30% V/V)助萃剂十二烷为溶剂,同样获得良好的效果,其萃取反应方程式如下:

 $R_4N^+ Cl^-_{(0)} + KAu(CN)_{2(W)} + mTBP_{(0)} + nH_2O_{(W)} = R_4N^+ Au(CN)_2 mTBPnH_2O_{(0)} + KCl_{(w)}$ (2) 对干以上两种新萃取体系的萃取机理做了较系统的研究。

1 实验

1.1 仪器

红外光谱在 Nicolet 公司 Magna IR – 750 傅利叶变换红外光谱仪上完成。用可拆式 BaF₂ 液池, 测定范围 900~4000cm⁻¹, 分辨率为 4cm⁻¹, 扫描次数 32 次。

EXAFS 光谱在北京同步辐射实验室(BSRL)的 EXAFS 实验站上完成。测量萃取有机相 中金原子的 L3 边。放射性同位素示踪实验采用¹⁹⁸Au 为示踪物,用于确定萃取有机相分层后 上下两层金含量的差异。

1.2 试剂

CTMAB(CTMAB 为季铵盐类萃取剂)为北京西中化工厂生产,纯度 99%。N263 为上海 有机所生产,纯度 95%,十二烷为进口分装试剂。磷酸三丁酯(TBP)为分析纯试剂。KAu (CN)2 为自制,分析纯度为 99% 以上。

1.3 实验部分

1.3.1 溶液配制

分别配制金浓度为 $2g \cdot L^{-1}$ 的 KAu(CN) 2 水溶液和 0. 1269 mol · L⁻¹的 CTMAB 水溶液; 配制含 TBP 30% 的十二烷溶液(体积比),与碱性水溶液(pH = 11) 预平衡后作为萃取前的有 机相。N 263 直接加入到含 TBP 30% 的十二烷溶液中作为萃取有机相, N 263 浓度为 0. 1087 mol · L⁻¹。

1.3.2 实验方法

萃取实验中加入水相中的 CTM AB 与金的摩尔比为 1:1;有机相为 TBP 浓度为 30% (体积百分比)正十二烷溶液;相比为 1:1,萃取时间为 20 分钟,实验温度为 20 ℃。

1.3.3 萃取实验

分别控制有机相体积均为 $3 \text{ mL}(V_{TBP}/V = 30\%)$,用两种萃取方法;一是将 CT MAB 按化 学沉淀 Au(CN)₂⁻ 的计量加入水相,二是 N263 的有机相与金的水溶液混合。将两相充分混 合振荡然后静置分层,分别得到不同金浓度的有机相。

2 结果与讨论

2.1 萃取过程的放射性同位素示踪测定

对于把表面活性剂 CTM AB 直接加入到水相,其优点在于可以根据金的含量人为控制加入到水相的表面活性剂的数量,从而达到萃取效率高,又经济的效果。具体过程如下:分别控

制有机相及水相体积为 $2mL(V_{B}/V = 30\%)$, 改变加入表面活性剂的比例, 加入金水溶液体 积都为 0.5mL, 在离心试管中用液体快速混合器充分混合, 萃取 20 分钟。测量时放射性计数 时间为 60s, 所取有机相及水相体积均为 0.4mL。其结果分别如表 1 和图 1 所示。由此我们 可知随表面活性剂与金含量比例(N_{sur}/N_{Au})的增加, 对金的萃取率迅速增加, 然后逐渐趋于平 缓, 因此当表面活性剂和金的摩尔比为 1.3 1 时萃取效果最好。

表 1 表面活性剂和金的摩尔比值在不同条件下的萃取结果 Table 1 Extraction Resultants Obtained with Different Molar Ratio(N_{aur}/N_{Aa}) of the Surfactant CTMAB and KAu(CN)₂

N _{eer} / N _{Au}	cpm(0)*	$_{\rm cpm}({\rm W})^*$	D/%	E/%
0.5	6621	8167	0.81	44.8
0.8	10944	3875	2.82	73.9
1.0	13574	858	15.8	94. 1
1. 3	14091	53	266	99.6
l. 8	13816	63	219	99. 5
2.5	14062	55	256	99. 6
3.0	14093	144	97. 9	99. 0
3.5	13144	110	119	99, 2

* is the symbol of radio activation

2.2 载金有机相的 EXAFS 研究

EXAFS 振荡起源于受激光电子出射波和相邻配位层原子背散射波的干涉。由于 EXAFS 方法反映的是近邻原子的相互作用,与研究对象的原子是否具有周期性排列无关,因此是研究 非晶体结构的有力工具。它可以揭示金属离子与配体的配位数和键长等重要信息。为了研究 萃取有机相Au离子的配位情况,我们对有机相进行了 EXAFS 测量。观察到 Au离子第一、第 二配位层的配位结构,其结果如表 2 所示。

表 2 N263 体系与 CTMAB 体系的 EXAFS 测量结果

Table 2 Coordination Numbers(N), Distances(R), Debye-Waller Factors(σ^2) Obtained fromthe EXAFS Study of Gold in KAu(CN)2(in Water) and Loaded Organic Phases*

sample	shell	N	R∕Å	$\sigma^2/\text{\AA}^2$
KAu(CN) ₂	Au-C	2	1, 99	0.002
(in water)	Au-N	2	3. 13	0.004
N263/TBP	Au-C	2	2. 02	0.002
(30% V/V)/dodecaue	Au-N	2	3. 12	0.002
CTMAB/TBP	Au-C	2	2.01	0.001
(30% V/V)/dodecane	Au-N	2	3. 12	0.002

由 EXAFS 测量结果可知, 萃取有机相中金第一配位壳层为 C 配位, 配位数为 2, 第二配位 壳层为 N 配位, 配位数为 2, 萃取有机相中金原子的配位环境与 KAu(CN)2 中金离子的配位 环境基本一致。可以推测萃取前后金的配位环境并未发生变化。

2.3 载金有机相红外光谱研究(FTIR)

对不同载金数量的有机相我们分别进行了红外光谱研究,其结果分别如图 2、图 3、图 4 所 示。从图 2 可知,在 3805~ 3175 cm⁻¹范围内有三个吸收峰,3688cm⁻¹指认为分布于十二烷溶 液中的自由水的羟基伸缩振动,3550 cm⁻¹指认为水分子羟基反对称伸缩振动吸收峰,3475 cm⁻¹指认为水分子羟基对称伸缩振动吸收峰。从图 1 可知,随着有机相金含量增加位于3550



- 图 1 金的萃取率随水相中表面活性剂与金含量比 例(N_{sur}/N_{Au})的变化
- Fig. 1 Percentage of Au extraction with the variation of N $_{\rm sur}\!/\,N$ $_{\rm Au}$



 $[Au(CN)_{2}] = 2, 5, 7 \text{ and } 24g \cdot L^{-1}$, respectively)

cm⁻¹吸收峰和相对应于 3475 cm⁻¹处的吸收峰的强度逐渐增强。因此可以由此证明随有机相 金含量增加. 有机相含水量也增加。

图 3 为不同载金有机相中氰根的伸缩振动红外光谱, 2144 cm⁻¹为 Au(CN) 2- 中氰根特 征伸缩振动吸收峰, 从图 3 可知随有机相含金量的增加, 2144 cm⁻¹处的吸收峰逐渐增强。图 4 为不同载金有机相在 1330 cm⁻¹到 1200 cm⁻¹范围内的红外光谱, 在此范围内有二个吸收 峰, 分别位于 1283 cm⁻¹和 1271 cm⁻¹处, 我们指认 1283 cm⁻¹为 TBP 分子中未水化的磷氧伸 缩振动、1271 cm⁻¹为水化的磷氧伸缩振动吸收峰。从图 4 可知随着有机相含金量的增加, 1283 cm⁻¹的峰强度逐渐降低, 1271 cm⁻¹处的峰强度逐渐增强, 因此有机相金含量增加的过程 为 TBP 分子逐步水化的过程。



图 3 萃取有机相中氰根伸缩振动红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of C = N stretching vibrations of [Au (CN)₂⁻] in the refracting organic phase at the selected Au concentration values (a, b, c and d are peaks at [Au(CN)₂⁻] = 2, 5,7 and 24g• L⁻¹, respectively)





Fig. 4 Infrared spectra of P= O stretching vr brations of TBP molecules in the extracting organic phase at the selected Au concentration values (a, b, c and d are peaks at [Au(CN)₂⁻] = 2, 5, 7 and 24g• L⁻¹, respectively)

图 5 示出了 N263/TBP(30%)(V/V)/十二烷和 N263/异辛醇(30%)(V/V)/十二烷萃 金体系萃取有机相中的氰根伸缩振动吸收峰。可以看出二者的峰位存在明显差别,这说明 Au $(CN)_2^-$ 和助萃剂之间并非如文献中所认为的那样没有任何特殊相互作用。Au $(CN)_2^-$ 中的氮原子有可能存在弱的水化作用形成氢键。



图 5 N263 体系有机相中氰根的伸缩振动红外光谱

Fig. 5 $C \equiv N$ stretching vibrations in loaded organic phases

A: N263/ iso octanol(30% V/V) / dodecane B: N263/ TBP(50% V/V) / dodecane

3 结 论

放射性同位素示踪的分析结果都证明,此二类萃取体系都有萃取效率高选择性好的效果 EXAFS 和 FTIR 的结果都说明 TBP 以及异辛醇没有与 Au(CN)2⁻ 中金直接配位,萃金的过程 伴随 T BP 磷氧基的水化,有机相中水含量逐渐增加; Au(CN)2⁻ 中的氮原子有形成氢键的可 能。通过对季铵盐从金(I)氰化物溶液中萃取金研究,我们认为含助萃剂的萃金体系中萃取机 理为离子缔合加溶剂化机理,萃合物模型结构的主要特征为基于氢键的超分子体系:



Probable structure of the complex in the TBP extraction system



异辛醇体系中萃合物的可能结构 Probable structure of the complex in the iso octanol extraction system

我们还对有机相进行激光光散射的研究,证实随着有机相氰化金阴离子浓度的增加,有机 相中存在的超分子萃合物开始聚集生成聚集体。例如可以达到 100 以上。对机理的深入研究 仍在进行中。

参考文献

 [1] Mooiman M. B., Miller J. D., Mena M. M. The solvent extraction of gold from aurocyanide solutions, ISEC, 1983, p530~531

- [2] Miller J.D., Mooiman M.B. Separation Science and Technology, 1984~ 85, 19, 895.
- [3] Mooiman M. B., Miller J. D. Hydrometallurgy, 1986, 16, 245.
- [4] Alguacil F. J., Hernandez A., Luis A. Hydrometallurgy, 1990, 24, 157.
- [5] Caravaca C., Alguacil F. J. Gold (I) extracion equilibrium in the system KAu(CN) 2-primene JMT sulphate xylene, Hydrometallurgy, 1992, 31, 257.
- [6] Caravaca C., Alguacil F. J. Hydrometallurgy, 1994, 35, 67.
- [7] Caravaca C., Alguacil F. J., Sastre A. The use of primary amines in gold (1) extraction from cyanide solutions, Hydrometallurgy, 1996, 40, 263.
- [8] Mooiman M. B., Miller J. D. The chemistry of gold solvent extraction from alkaline cyanide solution by solvatingextractants, Hydrometallurgy, 1991, 27, 29.
- [9] ZOU Lin Hua(邹林华), CHEN Jing(陈 景) Gui Jinshu (Precious Metal), 1996, 16, 61.
- [10] CH EN Jing(陈 景), HUANG Kun(黄 昆) Gui Jinshu (Precious Metal), 1997, 18(Supplyment), 325.

Mechanism of Gold Solvent Extraction from Alkaline Aurocyanide Solution

YAN Werr Fei MA Gang ZHOU Wei Jin GAO Hong Cheng

SHI Nai WU Jin Guang XU Guang Xian

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

CHEN Jing

(Institute of Precious Metals, Kunming 650221)

The solvent extraction of gold and the structure of the organic phase were studied by labelled ¹⁹⁸Au and FTIR spectroscopy. Two supermolecular models for the extracting species in organic phases were proposed, and their aggregation was found with the increase of gold content in the organic phase.

Keywords: Labelled ¹⁹⁸Au FTIR surfactant CTMAB surfactant N263