

N1923 从碱性氰化液中萃取金(I)的研究

姜健准 周维金 高宏成*

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

吴瑾光 徐光宪

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

陈景

(贵金属研究所, 昆明 650031)

采用放射性同位素 ^{198}Au 示踪法研究了伯胺 N1923 和 TBP 从碱性氰化液中萃取金(I), 考察了酸化率、水相 pH 值、萃取剂浓度等对萃取率的影响, 以及 NaOH 对载金有机相的反萃作用。结果表明, TBP 含量大于 20%, 酸化的 N1923 与 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 摩尔比值在 1:1 时, 金能够完全被萃取。载金有机相可采用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液定量反萃。机理研究表明, 伯胺和 TBP 萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, 符合 BC 类协同萃取机理。当金浓度大于 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在萃取有机相中形成纳米级的聚集体。

关键词: 溶剂萃取 N1923 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ^{198}Au 同位素示踪法
分类号: O611

0 引言

目前工业生产中所采用的提金方法有氰化法、硫脲法、硫代硫酸法、溴法和碘法。由于氰化法具有提金回收率高、对矿石适应性强、方法简便等优点, 至今仍占主导地位。在氰化浸出液的后续处理过程中, 主要采用活性炭吸附法、锌置换沉淀法和电积法等。它们的缺点是工艺长, 金损失量大, 成本高。因此, 采用溶剂萃取法直接从碱性氰化矿液中回收金的研究越来越受到重视。

溶剂法萃取金的报道最早见于 1911 年, Mylius 用乙醚从盐酸溶液中提取 HAuCl_4 , 实现了金和钯的分离。之后, Lender 和 Kao 等人研究了用脂肪族类化合物萃取 HAuCl_4 的方法^[1]。被研究的体系还有: 磷类、胍类、矾类、咪唑类以及冠醚类萃取体系^[2-5], 但这些萃取体系只能在酸性溶液中萃取金(III), 而不能在碱性氰化液中萃取金(I)。

1983 年, Mooiman 和 Miller^[6]报道了在胺类萃取剂中加入磷氧化合物能提高萃取体系的 pH_{50} , 使人们对胺类萃金体系开始进行了研究^[7-12]。Alguacil^[13-15]等研究了伯胺 JMT 和十三胺。我们采用国产的伯胺 N1923 直接从碱性氰化液中萃取 Au(I), 但发现萃取率很低。于是本文采用先行酸化 N1923 有机相, 然后再从碱性溶液中萃取金, 取得很好的效果。

本文的另一特点是采用放射性同位素 ^{198}Au 示踪法^[11]。在研究金的萃取过程中, 通常用 ICP 方法测定低浓度金, 但 ICP 不能直接测定有机相金浓度, 它需先进行有机相的硝化处理,

收稿日期: 2001-01-20。收修改稿日期: 2001-04-02。

云南省省校科技合作项目 (No. B9808K)。

* 通讯联系人。

第一作者: 姜健准, 24 岁, 博士; 研究方向: 萃取络合物化学。

其操作烦琐,误差大。另外,对低品位的矿浸液,常因浓度太低根本无法测定。本文采用的 ^{198}Au 核素示踪法快速、简便、可靠地研究了 N1923 对 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 的萃取过程,避免了 ICP 和 AAS 方法中的不足,又同时测定了有机相和水相的金浓度,并用回收率证实了分析方法的可靠性。此外,本文还对 N1923 萃取氰化金的机理和萃金有机相的聚集态进行了探讨。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

F-H 408 自动定标仪及 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; Nicolet 公司 Magna IR-750 傅立叶变换红外光谱仪, BaF_2 液池,分辨率 4cm^{-1} , 扫描次数 32 次; DDS-307 型电导率仪,上海雷磁仪器厂; pH 酸度计,上海第二分析仪器厂。

$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{CHNH}_2$ (N1923, $n = 9 \sim 11$), 数均相对分子量 312.6, 中科院化学冶金研究所提供,含量大于 95%; 磷酸三丁酯 (TBP)、异辛醇,分析纯,北京化工厂; 正庚烷,分析纯,北京金星化工厂; $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 自制,分析纯度 99%, 金片为市售 99.9% 纯金。

1.2 实验方法

1.2.1 金示踪剂的制备

将纯金箔片放在中国原子能科学院的反应堆中照射生成放射性 $\text{Au}[^{197}\text{Au}(n, \gamma) ^{198}\text{Au}(n, \gamma)^{199}\text{Au}]$ 。经化学处理制备成高比活度的 $\text{Na}^{198-199}\text{Au}(\text{CN})_2$ 源溶液。将少量源溶液加到稳定的 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 溶液中,而配成具有一定比活度的 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 水溶液供萃取研究用^[11]。

1.2.2 萃取实验

(1) 取一定量的 N1923 - 20% TBP - 正庚烷,用盐酸酸化,离心分相,得到酸化有机相。

(2) 在水溶液中,按一定配比加入含 ^{198}Au 的 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 水溶液 ($\text{pH} = 10.5$) 配成不同金浓度的水相。有机相和水相相比为 1:1,振荡混合 ($190\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 10min (用萃取动力学实验证明,混合 10min 后,体系已达到平衡),离心分相。实验温度为 20°C 。

1.2.3 萃取率的测定

以 0.4mL 放射性 ^{198}Au 水相作标样,用微量取样器分别取萃取有机相和水相各 0.4mL,测量 ^{198}Au 放射性计数率 (cpm)。样品的测量时间由放射性强度来选定,以保证测量的误差小于 2%。测定后,用标样核算总放射性,根据物料衡算检验操作的准确性。

1.2.4 红外光谱

实验是在 Nicolet 公司 Magna IR-750 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪上完成。

1.2.5 激光光散射 (DLS)

光散射实验是在北京大学化学学院分析中心光散射实验室完成,氩光源, 514.5nm, 200 mW。

2 结果与讨论

2.1 不同酸化度的有机相对金的萃取

取不同浓度的盐酸水溶液 3mL 与含 $0.0182\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 N1923 有机相等体积混合进行酸化。离心分相后,取 2mL 酸化有机相与含 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 水溶液 ($\text{pH} = 10.50$) 等体积混合萃取金,结果如图 1 所示,以酸化的伯胺浓度对有机相中金浓度作图,呈直线上升趋势,斜率为 1.1。这说明伯胺对金的萃取主要决定于铵盐离子 $[\text{RH}_2\text{NH}^+]$ 的浓度。伯胺与金的摩尔比实

验也证明,形成的萃合物分子中伯胺与金的摩尔比为 1:1,即生成的萃合物为 $[RH_2NH^+][Au(CN)_2^-]$ 。

2.2 水相 pH 对萃取率的影响

以不同酸化度的有机相在不同 pH 的水相中萃取金(水相金浓度 $2g \cdot L^{-1}$),其结果如图 2 所示,当 $pH > 12$ 时萃取率迅速下降。实验中还观测到,萃取后平衡水相的 pH 发生变化,但仍保持在碱性范围内。例如,用 $0.01mol \cdot L^{-1}$ 的盐酸酸化 $0.00898mol \cdot L^{-1}$ 的 N1923,在不同 pH 下萃取 $KAu(CN)_2$,其萃取前后的 pH 和萃取率列入表 1。另外还观察到,当有机相酸化度大于 100%,即有机相中有游离酸存在时,萃取后水相 pH 会发生较大的变化,甚至变到酸性区。因此为了保持萃取后水相仍保持在碱性范围,有机相中 N1923 的酸化率应控制小于 100%。

表 1 平衡水相的 pH 和萃取率的关系

Table 1 Effect of the Equilibrium pH_{final} in the Raffinate Solution on the Gold Extraction Percentage ($E/\%$) (Acidificated by $0.01mol \cdot L^{-1}$ HCL; $C_{N1923}/C_{Au} = 0.885$)

pH_{orig}	pH_{final}	$E/\%$	pH_{orig}	pH_{final}	$E/\%$
4.28	6.91	87.4	11.18	8.35	66.8
7.55	7.50	83.3	11.42	8.92	56.1
8.99	7.52	80.5	12.18	11.25	25.6
10.62	8.22	73.6	12.72	12.65	1.8

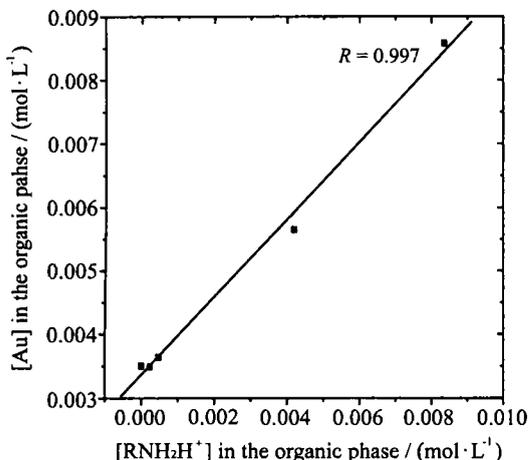


图 1 酸化伯胺浓度对有机相金浓度的影响

Fig. 1 Effect of acidificated N1923 on the gold (I) concentraion in the organic phase ($C_{N1923}/C_{Au} = 1.794$)

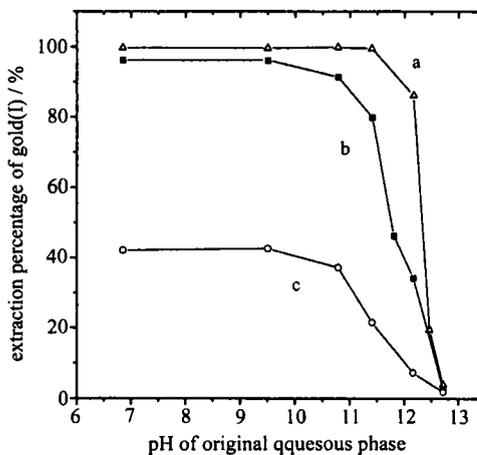


图 2 萃取水相的 pH 值对萃取率的影响

Fig. 2 Effect of original pH of the aqueous solution on the extraction of gold (I) (Acidification percentage of $0.0182mol \cdot L^{-1}$ N1923 a: 100%; b: 55%; c: 0)

2.3 TBP 浓度对萃取率的影响

在有机相中加入 TBP 可以明显提高萃取率,实验结果如图 3 所示。萃取率随 TBP 浓度的增加而增加,当 TBP 的浓度达到 20% 时,萃取率受 TBP 浓度的影响很小。因此,在萃取金的过程中,TBP 的浓度选 20% 为宜。这表明,N1923 与 TBP 萃金时产生协同效应。

2.4 低离子强度 NaOH 对载金有机相的反萃取

用低离子强度的 NaOH 对 $8.99 \times 10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ 的 N1923 载金有机相进行反萃,如图 4 所示。当水相的 pH 值低于 11 时,金几乎不反萃;随着 pH 的增加,反萃率急剧升高;当水相 pH 高

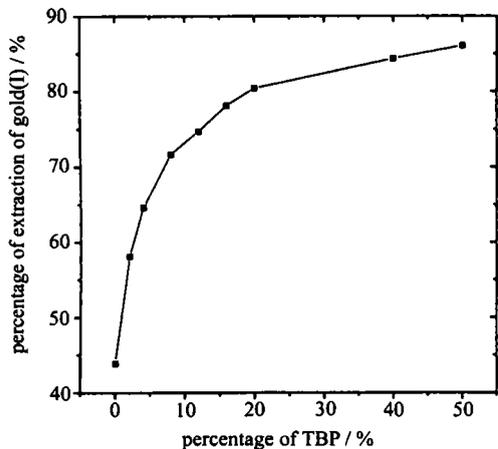


图 3 TBP 的浓度对萃取率的影响

Fig. 3 Effect of volume ratio of TBP on the extraction of gold(I) ($C_{N1923} / C_{Au} = 0.886$)

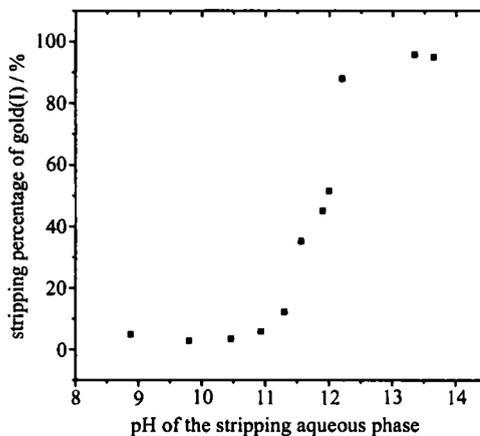


图 4 水相 pH 对反萃率的影响

Fig. 4 Effect of pH of the stripping aqueous phase on the stripping percentage of gold(I)

于 12.5 时,金近乎完全被反萃到水相。这表明,N1923 载金体系很容易被低离子强度的 NaOH 水溶液反萃,且不发生乳化现象,这解决了季铵盐载金有机相反萃难的困难。

2.5 萃取机理研究

采用 FT-IR 及激光光散射 (DLS) 等技术,分析和研究了含金有机相的红外光谱、电导、含水量以及聚集状态。电导测定表明,含金有机相的电导率很低 ($< 40\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)。含水量随着金含量的增加而降低。有机相的红外光谱如图 5 所示。由图可知, $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动在 $1310 \sim 1210\text{cm}^{-1}$ 范围内有 2 个吸收峰,位于 1285cm^{-1} 的子峰被指认为未配位的 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 1270cm^{-1} 处的子峰为 $\text{P}=\text{O}$ 配位后的伸缩振动吸收峰。随着金浓度的增加,即萃合物浓度的增加, 1270cm^{-1} 子峰强度逐渐增强, 1285cm^{-1} 子峰强度逐渐减弱,说明 TBP 进入协同萃取

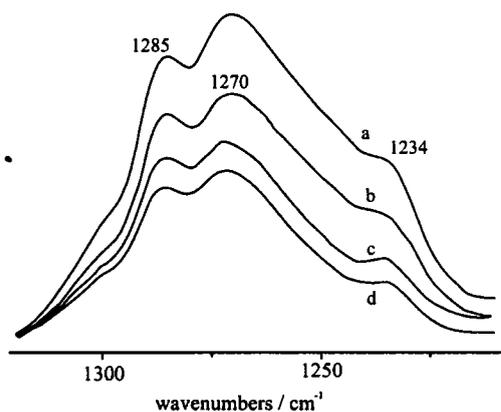


图 5 有机相金含量对红外光谱中 $\text{P}=\text{O}$ 特征峰的影响

Fig. 5 Effect of gold concentration on the IR-peak of $\text{P}=\text{O}$

in the organic phases

(ρ_{Au} : a: $20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; b: $16\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; c: $4\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;

d: $0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

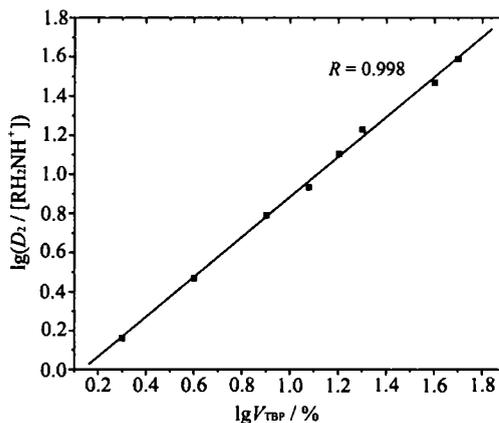
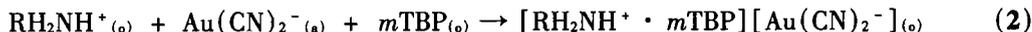


图 6 $\lg(D_2 / [\text{RH}_2\text{NH}^+]) \sim \lg(\text{VTBP}/\%)$ 关系图

Fig. 6 Relation of $\lg(D_2 / [\text{RH}_2\text{NH}^+])_{(o)}$ and $\lg(\text{VTBP}/\%)$

的萃合物中。红外光谱实验在 $3000 \sim 3600 \text{cm}^{-1}$ 范围内没有找到明显的水的特征吸收峰。我们推测生成的协萃配合物的分子式为 $[\text{RH}_2\text{NH}^+ \cdot m\text{TBP}] \cdot [\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ 。由图 3 可以推断该协萃体系主要存在以下两种萃取平衡:



按照常规的处理方法^[16],总的分配比 D 等于 $D = D_1 + D_2$ (D_1 、 D_2 分别为反应(1)和(2)的分配比)。

$$D_2 = D - D_1 = K_2[\text{RH}_2\text{NH}^+]_{(o)}[\text{TBP}]^m_{(o)}$$

以 $\lg(D_2/[\text{RH}_2\text{NH}^+]_{(o)})$ 对 $\lg(V_{\text{TBP}}/\%)$ 作图(如图 6 所示),得一直线,其斜率 $m = 1.02 \pm 0.02$, 表明协萃配合物中含有一个 TBP 分子。

通过激光光散射实验测定了有机相的颗粒分布(见表 2),证明当金浓度较大时(超过 $10 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),有机相发生萃合物的聚集现象,生成纳米级的聚集体,其聚集体的粒径随着金浓度的增加而增大,该聚集体的微观结构尚待进一步研究。

表 2 有机相金浓度与萃取聚集体粒径的关系

Table 2 Effect of Gold Concentration on the Radius of Aggregations in the Organic Phase

concentration of gold in the organic phase/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	10	12	16	20
radius of aggregation/nm	2.51	3.36	3.54	4.29

3 结 论

(1) 用 ^{198}Au 放射性同位素示踪法研究 N1923 对 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的萃取,测量方法简便、快速、误差小,可以直接测量有机相和水相的金含量,特别实用于低浓度金的分析测量。

(2) N1923 是一种很好的萃取剂,经酸化后,可直接从碱性溶液中萃取氰化金。当 TBP 含量大于 20% 时,它可以通过酸化控制金的萃取率,酸化的 N1923 与 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 的摩尔比 $n_r \geq 1$ 和水相 $\text{pH} < 12$ 时,金被完全萃取。控制在一定条件下,萃取后水相仍保持在碱性。

(3) 载金有机相可以采用 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 进行定量反萃。

(4) 研究表明,N1923 和 TBP 萃取 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 属 BC 类协同萃取体系。当有机相中金的浓度较大时,有机相中萃合物形成大的分子聚集体。

参 考 文 献

- [1] Lenher V., Kao C. H. *J. Phys. Chem.*, **1926**, **30**, 126.
- [2] Tromp M., Burgard M., Leroy M. J. et al *Journal of Membrane Science*, **1988**, **38**, 295.
- [3] Schwellnus A. H., Green B. R. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1990**, **8**(2), 223.
- [4] Mooiman M. B., Miller J. D. *Hydrometallurgy*, **1991**, **27**, 29.
- [5] Kordosky G. A., Sierakoski J. M., Virning M. J. et al *Hydrometallurgy*, **1992**, **30**, 291.
- [6] Mooiman M. B., Miller J. D., Mena M. M. *Proc. Int. Solvent Extr. Conf. ISEC'83*, **1983**, 530.
- [7] Mooiman M. B., Miller J. D. *Hydrometallurgy*, **1986**, **16**, 245.
- [8] Alguacil F. J., Caravaca C., Cobo A. et al *Hydrometallurgy*, **1994**, **35**, 41.
- [9] ZOU Lin-Hua(邹林华), CHEN Jing(陈景) *Gui Jinshu(Precious Metal)*, **1995**, **16**(4), 61.
- [10] MA Gang, YAN Wen-Fei, WU Jin-Guang et al *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, **1**, 5215.

- [11]JIANG Jian-Zhun(姜健准), LI Xiao(李 小), GAO Hong-Cheng(高宏成) et al *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis)*, **2000**, **36**(6), 765.
- [12]Ma G., Yan W. F., Wu J. G. et al *Science in China(B)*, **2000**, **43**(2), 169.
- [13]Caravaca C., Alguacil F. J. *Hydrometallurgy*, **1992**, **31**, 257.
- [14]Alguacil F. J. *AIChE Journal*, **1999**, **45**(10), 2136.
- [15]Alguacil F. J. *J. Chem. Research(S)*, **1998**, 792.
- [16]XU Guang-Xian(徐光宪), WANG Wen-Qing(王文清), WU Jin-Guang(吴瑾光) et al *Principle of Solvent Extraction*, Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **1984**, p175.

Solvent Extraction of Gold from Alkaline Cyanide Solution by Primary Amine N1923

JIANG Jian-Zhun ZHOU Wei-Jin GAO Hong-Cheng

(*Technical Physics Department, Peking University, Beijing 100871*)

WU Jin-Guang XU Guang-Xian

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

CHEN Jing

(*Precious Metal Institute, Kunming 650031*)

The solvent extraction of gold from alkaline cyanide solution by primary amine N1923 and Tri-butylphosphate(TBP) was described by ^{198}Au radioactive tracer method. The influence of several variables such as acidification percentage, pH of raffinate solution, concentration of N1923, volume percentage of TBP were discussed. While volume percentage of TBP more than 20%, the ratio of acidified N1923 and $\text{Au}(\text{CN})^-$ bigger than 1, the N1923 system can extract gold from alkaline cyanide solution completely. The combined ratio of N1923, TBP and $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ is 1:1:1 based on BC synergistic extraction mechanism. Aggregations are formed in the gold-loaded organic phase when gold concentration reaches $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The radius was measured by the dynamic laser scattering (DLS) method. The backward extraction by $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH system was also discussed.

Keywords: solvent extraction surfactant N1923 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ labelled ^{198}Au