

氯化物体系中微量金的协同萃取分离研究

朱山¹, 卢杨潇¹, 胡久刚², 张谌虎¹

(1. 六盘水师范学院 化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553000;

2. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:研究了用 DIBK(二异丁基酮, HA)和 TBP(磷酸三丁酯, B)协同萃取体系分离和富集氯化物体系中的金, 考察了萃取体系及组成、萃取时间和温度、水相中氯离子浓度、萃取相比(V_0/V_A)对金萃取分离性能的影响, 并采用斜率法初步探究萃取机制。结果表明:在协同萃取体系为 TBP-DIBK、萃取剂总浓度 1.5 mol/L、 $n(\text{TBP}) : n(\text{DIBK}) = 1 : 4$ 、萃取时间 20 min、萃取温度 20 °C、 $V_0/V_A = 2/1$ 、水相中氯离子浓度 6 mol/L 条件下, 金萃取率可达 98.82%, 最大金/铜萃取分离系数为 1 189.05;斜率法研究表明, 萃合物组成可能为 $[\text{AuCl}_6 \cdot 3\text{A} \cdot \text{B}]$, 其萃取化学反应式可改写为 $\text{Au}^{3+} + 6\text{Cl}^- + 3\text{HA} + \text{B} \rightarrow [\text{AuCl}_6 \cdot 3\text{A} \cdot \text{B}] + 3\text{H}^+$ 。

关键词:酸性溶液; 二异丁基酮; 磷酸三丁酯; 协同萃取; 微量贵金属; 金

中图分类号: TF804.2; TF803.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)01-0060-07

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.01.010

贵金属因具有极其优异的抗腐蚀性和催化性能等, 在珠宝、催化剂等领域应用广泛^[1-2]。我国贵金属资源的人均占有量低于世界平均水平, 且多以多金属复杂伴生矿存在, 提取难度大, 贵金属供需矛盾日益凸显^[3]。而电子废弃物中蕴含大量的贵金属资源^[4-5], 随环境保护要求的日益严格, 以及高品位金矿资源的不断枯竭, 开发适用于低品位浸出液及二次资源中金等贵金属分离富集的新工艺迫在眉睫^[6]。

贵金属的提取方法总体上分为火法和湿法 2 种工艺。火法工艺存在能耗大、生产成本低、易污染环境等问题^[7]; 而湿法工艺广泛应用于有色金属的提取, 贵金属提取较为突出的是溶剂萃取技术^[8-12]。针对贵金属的萃取分离, 国外研究了“硝酸-氯气”、“硝酸-王水”联合浸出工艺, 且取得了较好分离效果^[13-14]; 但在萃取过程中的萃取混合相易出现浑浊现象, 不利于相的分离^[15]。近些年, 为提升金的萃取分离性能, 国内外学者^[16-21]开展了大量研究工作并取得了一定研究进展, 但

仍存在负载有机相反萃取困难、萃取剂价格昂贵、设备复杂、萃取剂易挥发、平衡时间长等问题, 因此也未能得到广泛应用。

研究表明, 以 TBP 为萃取剂萃取分离多金属复杂溶液中的贵金属金, 萃取率仍可达 98% 以上, 但萃取剂难以实现再生循环使用, 导致生产成本升高^[22-25]; 而 DIBK(二异丁基酮)能显著改善负载 TBP 的再生性能, 但目前关于 DIBK 和 TBP 所组成协同萃取体系应用于金的萃取分离缺乏系统研究^[26]。因此, 试验研究了用 TBP-DIBK 协同萃取体系从氯化物酸性溶液中分离富集微量贵金属金, 并对金的萃取工艺条件进行优化, 同时采用斜率法初步探究了萃取机制, 旨在提高金的萃取分离性能, 从而为该协同萃取体系应用于氯化物酸性溶液中贵金属的分离富集提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

模拟料液: 根据金川公司的废铜电解液成分

收稿日期: 2023-05-24

基金项目: 六盘水师范学院培育项目(LPSSY2023KJZDPY05); 贵州省教育厅自然科学研究重点领域项目(黔教合 KY 字[2020]049); 贵州省六盘水师范学院院士工作站项目(黔科合平台人才[2019]5604号); 贵州省煤炭洁净利用重点实验室项目(黔科合平台人才[2020]2001); 贵州省一流专业项目(GZSylzy202103); 贵州省高等学校煤炭产业碳中和工程研究中心(黔教技[2023]044号); 贵州省教育厅项目(黔教技[2023]087号)。

第一作者简介: 朱山(1989—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为溶剂萃取及其机制。

配制。称取一定量氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数 $\geq 99.0\%$)40.25 g, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g, 盐酸(37%)458.3 mL, 加去离子水定容到 1 L 容量瓶中制得。

有机相:选定萃取剂 TBP 和 DIBK 组成协同萃取体系。TBP 相对分子质量为 266.32, DIBK 相对分子质量为 142.24。通过计算称量后配制不同浓度、不同物质的量比的 TBP-DIBK 萃取体系。称取一定质量萃取剂 TBP 和 DIBK, 以磺化煤油作稀释剂, 用玻璃棒将萃取剂转移至 100 mL 容量瓶中, 并加入足够的稀释剂, 充分摇匀, 储存备用。

因萃取剂总浓度为 1.5 mol/L 时, 金萃取分离效果最佳^[22-25], 同时, 为探究低浓度下金的萃取分离效果, 试验研究了萃取剂 TBP-DIBK 总浓度为 0.15 mol/L 时的 TBP 摩尔分数($x(\text{TBP})$), 结果见表 1。总浓度为 1.5 mol/L 时, TBP 和 DIBK 质量均扩大 10 倍。试验试剂及仪器设备分别见表 2、3。

表 1 萃取剂 TBP-DIBK 总浓度为 0.15 mol/L 时的 TBP 摩尔分数

$x(\text{TBP})$	$m(\text{TBP})/\text{g}$	$m(\text{DIBK})/\text{g}$
0.0	0.0	2.13
0.2	0.8	1.7
0.4	1.6	1.28
0.6	2.4	0.83
0.8	3.2	0.43
1.0	4.0	0.0

表 2 试验用主要试剂

试剂名称	规格	厂家
磷酸三丁酯(TBP)	分析纯	上海阿拉丁生化有限公司
二异丁基酮(DIBK)	分析纯	上海阿拉丁生化有限公司
磺化煤油	工业级	茂名市高君石化有限公司
盐酸	分析纯	重庆川东化工(集团)有限公司
去离子水	18.25 M Ω /cm	超级纯水器(实验室自制)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海阿拉丁生化有限公司

表 3 试验用主要仪器设备

设备名称	型号	厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
电热鼓风干燥箱	101-2A	天津市滨海新区大港红杉试验设备厂
精密电子天平	JE2002	上海浦春计量仪器有限公司
实验室超级纯水器	OKP-M210	上海涑科仪器有限公司
等离子体光谱仪(ICP-OES)	PE Avio 200	美国 PerkinElmer 公司
梨形分液漏斗等玻璃仪器		北京欣维尔玻璃仪器有限公司

1.2 试验及分析方法

试验在 100 mL 的具塞锥形瓶中进行, 按一定摩尔分数比将 TBP 与 DIBK 配制成一定浓度混合萃取剂, 并与一定氯离子浓度的水相混合, 控制相比为一定值, 将锥形瓶置于恒温水浴锅中, 调节温度至设定值, 磁力搅拌萃取一定时间, 萃取反应结束后静置 3 min, 分液, 得萃余液和负载有机相。

采用等离子体光谱仪法(ICP-OES)测定水相中金属离子含量, 采用差减法计算有机相中金属离子含量。金/铜萃取率(E_B)、金/铜萃取分配比(D_B)、金/铜萃取分离系数(β)计算公式如下:

$$E_B = \frac{\rho_{B1}}{\rho_{B0}} \times 100\%; \quad (1)$$

$$D_B = \frac{\rho_{B1}}{\rho_{B2}}; \quad (2)$$

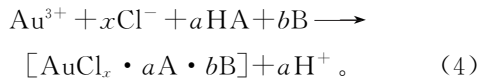
$$\beta = \frac{D(\text{Au})}{D(\text{Cu})}。 \quad (3)$$

式中: ρ_{B0} —模拟溶液中金属离子(金、铜)质量浓度, mg/L; ρ_{B1} —萃取平衡时有机相中金属(金、铜)离子质量浓度, mg/L; ρ_{B2} —萃余液中金属离子(金、铜)质量浓度, mg/L; $D(\text{Au})$ 、 $D(\text{Cu})$ —金、铜萃取分配比。

1.3 协同萃取机制的探讨

斜率法是最常用、应用范围最广泛的萃取机制研究方法之一, 主要根据萃取化学反应的平衡常数测定萃合物的化学计量数探究萃取机制, 进而确定萃取反应方程式中的系数^[26-27]。

金主要是以 AuCl_4^- 离子形态存在于酸性溶液中,萃取反应式为



萃取平衡常数 K 可表示为

$$K = \frac{[\text{AuCl}_x \cdot a\text{A} \cdot b\text{B}] \cdot [\text{H}^+]^a}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^x [\text{HA}]^a [\text{B}]^b} = \frac{D [\text{H}^+]^a}{[\text{Cl}^-]^x [\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (5)$$

式中: $[\text{Au}^{3+}]$ —水相中金离子浓度, mol/L; $[\text{HA}]$ 、 $[\text{B}]$ —有机相中萃取剂 DIBK、TPB 游离浓度, mol/L; $[\text{AuCl}_x \cdot a\text{A} \cdot b\text{B}]$ —负载有机相中萃合物浓度, mol/L。

对式(2)两边取对数,得

$$\lg D(\text{Au}) = \lg K + x\lg[\text{Cl}^-] + a\lg[\text{HA}] + b\lg[\text{B}] + a\text{pH} \quad (6)$$

若保持氯离子浓度、萃取剂 TBP 浓度和 pH 不

变,只改变萃取剂 DIBK 浓度,以 $\lg D(\text{Au})$ 对 $\lg[\text{DIBK}]$ 作图,得到直线斜率为 a ;以此类推,保持氯离子浓度、萃取剂 DIBK 浓度和 pH 不变,改变萃取剂 TBP 浓度,以 $\lg D$ 对 $\lg[\text{TBP}]$ 作图,得到直线斜率 b ;保持萃取剂 TBP、DIBK 浓度和 pH 不变,改变氯离子浓度,以 $\lg D$ 对 $\lg[\text{Cl}^-]$ 作图,得到直线斜率为 x 。经过试验求得待定常数 x 、 a 和 b 后,即可得出负载有机相中金萃合物的组成。

2 试验结果与讨论

2.1 协同萃取剂组成对萃取分离金的影响

萃取相比 $V_O/V_A = 1/1$,水相中氯离子浓度 6 mol/L,萃取时间 10 min,协同萃取剂 TBP-DIBK 总浓度分别为 0.15、1.5 mol/L,在 20 °C 水浴锅中进行磁力搅拌萃取,考察 TBP 摩尔分数对金/铜萃取分配比的影响,试验结果如图 1 所示。

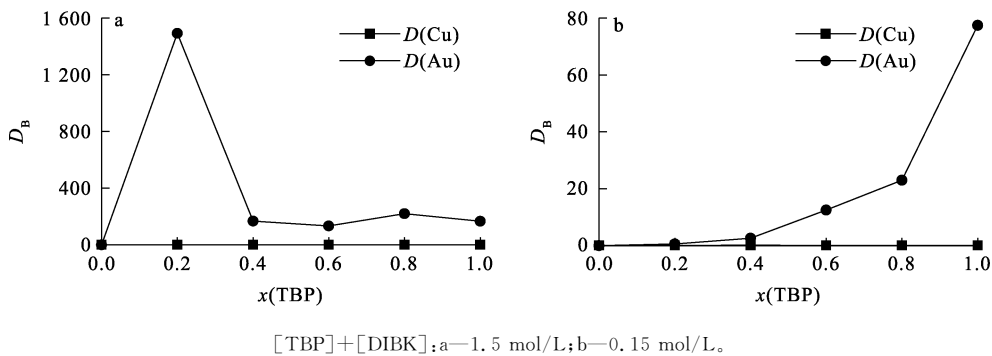


图 1 TBP 摩尔分数对金/铜萃取分配比的影响

由图 1 看出:协同萃取剂 TBP-DIBK 总浓度分别为 0.15 和 1.5 mol/L 时,铜萃取分配比相对于金萃取分配比都极小,表明该萃取体系能实现金、铜高效分离。TBP-DIBK 总浓度为 0.15 mol/L 时,随 TBP 摩尔分数增大,金萃取分配比增大;TBP 摩尔分数为 1.0 时,金萃取分配比达最大,为 77.43,此时金萃取率为 98.73%。TBP-DIBK 总浓度为 1.5 mol/L 时,金萃取分配比随 TBP 摩尔分数先增大后减小,之后小幅变化,在 TBP 摩尔分数为 0.2 时,金萃取分配比达最大,为 1492.36,此时金萃取率达 99.93%。TBP-DIBK 总浓度 0.15 mol/L 时的金萃取分配比远远低于 1.5 mol/L 时。综合考虑,确定协同萃取体系 TBP-DIBK 总浓度为 1.5 mol/L,其中 TBP 摩尔分数为 0.2,即

$n(\text{TBP}) : n(\text{DIBK}) = 1 : 4$ 。

2.2 萃取时间对萃取分离金的影响

协同萃取剂 TBP-DIBK 总浓度 1.5 mol/L, TBP 摩尔分数 0.2,水相中氯离子浓度 6 mol/L,萃取相比 $V_O/V_A = 1/1$,在 20 °C 水浴锅中进行磁力搅拌萃取,考察萃取时间对萃取分离金的影响,试验结果如图 2 所示。可以看出,金萃取率随萃取时间延长而逐渐升高:萃取 10 min 时,金萃取率达 98.34%;继续萃取,金萃取率变化很小;萃取 25 min,萃取率达 99.92%。这是因为萃取 10 min,有机相对金的萃取几乎达到饱和状态,萃取时间继续延长,对金萃取率影响很小。而随萃取时间延长,铜萃取率逐渐降低,但降幅不大;金/铜萃取分离系数随萃取时间延长逐渐增大,萃取 20 min

时达 89.90,继续萃取变化不大。因此,综合考虑萃取平衡时间、萃取率、生产成本等因素,选择最佳萃取时间为 20 min。

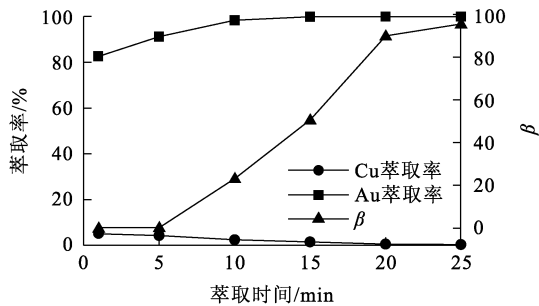


图 2 萃取时间对萃取分离金的影响

2.3 萃取温度对萃取分离金的影响

协同萃取剂 TBP-DIBK 总浓度 1.5 mol/L, TBP 摩尔分数 0.2,水相中氯离子浓度 6 mol/L,萃取相比 $V_O/V_A=1/1$,在水浴锅中进行磁力搅拌萃取 20 min,考察萃取温度对萃取分离金的影响,试验结果如图 3 所示。

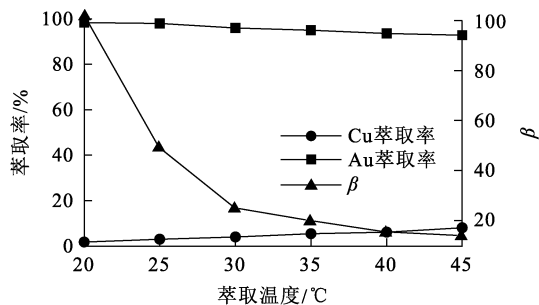


图 3 萃取温度对萃取分离金的影响

由图 3 看出:随萃取温度升高,金萃取率降低,金/铜萃取分离系数随萃取温度升高几乎呈线性减小趋势,这可能是因为协同萃取体系 TBP-DIBK 萃取金是放热反应^[28],温度降低有利于金萃取反应向正方向进行;而随萃取温度升高,铜萃取率逐渐升高,这可能是由铜的萃取过程是吸热反应导致;萃取温度为 20 °C 时,金萃取率最大,为 98.34%,铜萃取率最小,为 1.79%,此时金/铜萃取分离系数达最大,为 102.79。综合考虑,选择最佳萃取温度为 20 °C。

2.4 萃取相比 (V_O/V_A) 对萃取分离金的影响

协同萃取剂 TBP-DIBK 总浓度 1.5 mol/L, TBP 摩尔分数 0.2,水相中氯离子浓度 6 mol/L,

在 20 °C 水浴锅中进行磁力搅拌萃取 20 min,考察萃取相比 (V_O/V_A) 对萃取分离金的影响,试验结果如图 4 所示。

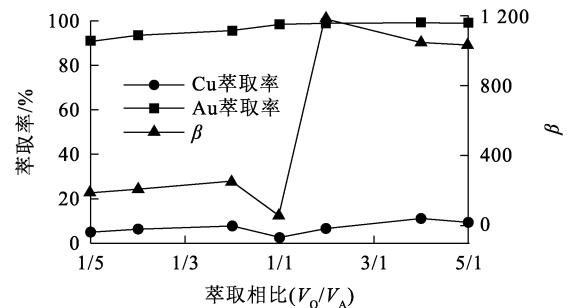


图 4 萃取相比 (V_O/V_A) 对萃取分离金的影响

由图 4 看出:金萃取率随 V_O/V_A 增大先降低后升高,之后逐渐趋于平稳。 V_O/V_A 增至 2/1 时,金萃取率达 98.82%。继续增大 V_O/V_A 至 4/1,金萃取率达 99.24%。铜萃取率随 V_O/V_A 增大的变化趋势与金相同,但变化幅度较小。萃取相比过高会使萃取剂消耗过多,而金萃取率增大有限,造成生产成本增加,且在萃取相比为 2/1 时,金铜萃取分离系数达最大,为 1 189.05。综合考虑萃取相比对金的萃取分离性能和生产成本,选择最佳萃取相比为 $V_O/V_A=2/1$ 。

2.5 水相中氯离子浓度对萃取分离金的影响

协同萃取剂 TBP-DIBK 总浓度 1.5 mol/L, TBP 摩尔分数 0.2,萃取相比 $V_O/V_A=2/1$,在 20 °C 水浴锅中进行磁力搅拌萃取 20 min,考察水相中氯离子浓度对萃取分离金的影响,试验结果如图 5 所示。

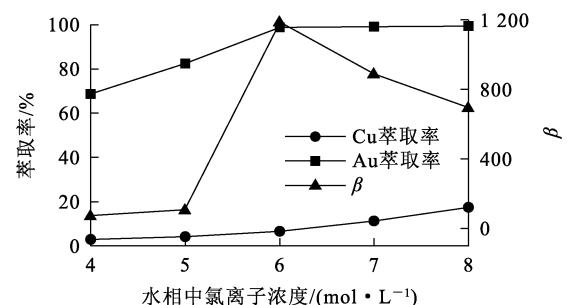


图 5 水相中氯离子浓度对萃取分离金的影响

由图 5 看出:随水相中氯离子浓度增大,金萃取率升高,水相中氯离子浓度增至 6 mol/L 时,金

萃取率达 98.82%；之后继续增大氯离子浓度，金萃取率升幅较小。这可能是因为：水相氯离子浓度小于 6 mol/L 时，水相中金主要以游离 Au^{3+} 形态存在，萃取过程为溶剂化萃取机制，金以 AuCl_x^{3-x} 形态进入萃合物，因此协同萃取体系对金的萃取能力随盐酸浓度增加而提升^[9]；而水相中氯离子浓度大于 6 mol/L 时，绝大部分金离子已被萃取，导致金萃取率升幅很小。

由图 5 还可看出：随水相中氯离子浓度增大，铜萃取率逐渐升高，但升幅较小。氯离子浓度过高(大于 6 mol/L)时，铜萃取率虽呈上升趋势，但金萃取率升幅不大，而加入过多盐酸会增加成本，还会加大后续含氯废水处理难度，导致经济成本增大，且金/铜萃取分离系数在水相氯离子浓度为 6 mol/L 时达最大，为 1 189.05，综合考虑，选择最佳水相中氯离子浓度为 6 mol/L。

3 金萃取机制的探究

控制萃取相比 (V_O/V_A) 为 2/1、萃取时间 20 min，在 20 °C 的恒温水浴锅中进行磁力搅拌萃取，分别改变 DIBK(HA) 和 TBP(B)、氯离子浓度，考察其对金萃取分配比的影响。即恒定萃取剂 TBP 浓度为 0.3 mol/L 和氯离子浓度为 6 mol/L，考察 DIBK 浓度(0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mol/L)对金萃取分配比的影响；恒定萃取剂 DIBK 浓度为 0.3 mol/L 和氯离子浓度为 6 mol/L，考察 TBP 浓度(0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mol/L)对金萃取分配比的影响；恒定萃取剂 TBP 浓度为 0.3 mol/L 和 DIBK 浓度为 1.2 mol/L，考察氯离子浓度(4、5、6、7、8 mol/L)对金萃取分配比的影响。以 $\lg D(\text{Au})$ 对 $\lg[\text{DIBK}]$ 、 $\lg[\text{TBP}]$ 和 $\lg[\text{Cl}^-]$ 作图，结果如图 6~8 所示。

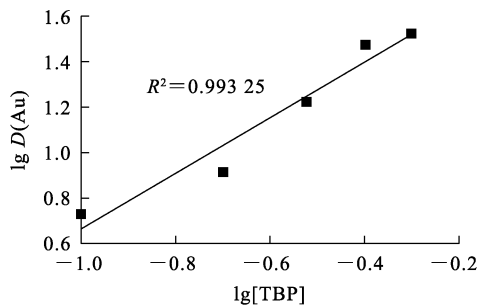


图 6 TBP 浓度对金萃取分配比的影响

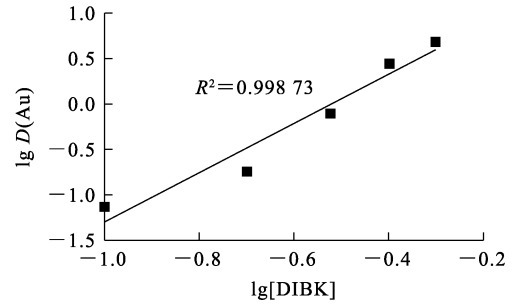


图 7 DIBK 浓度对金萃取分配比的影响

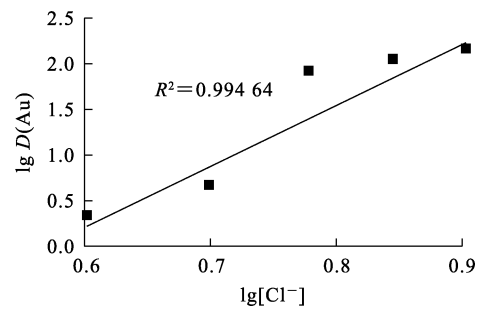
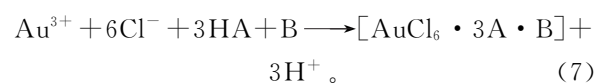


图 8 氯离子浓度对金萃取分配比的影响

由图 6~8 看出：以 $\lg D(\text{Au})$ 对 $\lg[\text{TBP}]$ 作图，线性拟合曲线斜率为 1.17，约等于 1，说明 1 mol 萃合物分子中含 1 mol TBP 分子；以 $\lg D(\text{Au})$ 对 $\lg[\text{DIBK}]$ 作图，线性拟合曲线斜率为 2.78，约等于 3，说明 1 mol 萃合物分子含有 3 mol DIBK 分子；以 $\lg(D)$ 对 $\lg[\text{Cl}^-]$ 作图，线性拟合斜率为 6.08，约等于 6，说明 1 mol 萃合物分子含有 6 mol Cl^- 。

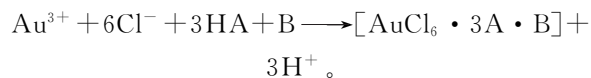
根据斜率法研究 TBP、DIBK 和水相中氯离子浓度对金萃取分配比的影响。结果表明：金以 AuCl_6^{3-} 形态进入萃合物中。而萃合物中只能是中性分子，因此萃取剂必然会失去质子与含金离子 AuCl_6^{3-} 形成中性萃合物。在 TBP-DIBK 协萃体系中，TBP 为中性萃取剂，不能失去质子，只能是 DIBK 失去质子。因此，萃合物组成可能为 $[\text{AuCl}_6 \cdot 3\text{A} \cdot \text{B}]$ ，其萃取化学反应式(4)可改写为



4 结论

在酸性溶液中，协同萃取体系 DIBK(二异丁基酮, HA) 和 TBP(磷酸三丁酯, B) 能较好地萃取

分离金、铜。在 TBP-DIBK 协同萃取体系总浓度 1.5 mol/L、 $n(\text{TBP}) : n(\text{DIBK}) = 1 : 4$ 、萃取时间 20 min、萃取温度 20 °C、萃取相比 $V_O/V_A = 2/1$ 、水相中氯离子浓度 6 mol/L 最佳萃取分离工艺条件下,金萃取率可达 98.82%,金/铜萃取分离系数达最大,为 1 189.05。采用 TBP-DIBK 协同萃取体系萃取金的反应可能是放热反应。金萃合物组成可能为 $[\text{AuCl}_6 \cdot 3\text{A} \cdot \text{B}]$,其萃取化学反应式可写为



参考文献:

- [1] 刘继凯,李奇勇,廖靖华,等.从废 Pd/Al₂O₃ 催化剂中湿法回收钯工艺研究进展[J].湿法冶金,2023,42(5):450-457.
- [2] CHEN A C, OSTROM C. Palladium-based nanomaterials: synthesis and electrochemical applications [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(21): 11999-12044.
- [3] 杨丹辉,金殿臣.我国贵金属资源的开发利用及发展趋势[J].中国国情国力,2016(1):29-32.
- [4] 钱伯章.国内外电子垃圾回收处理利用进展概述[J].中国环保产业,2010(8):18-23.
- [5] HA V H, LEE J, JEONG J, et al. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(13): 1115-1119.
- [6] YANG X, YUAN X, DUAN H, et al. Extraction of Au(Ⅰ) from aurocyanide solution by using a synergistic system of primary amine N1923/bis(2-ethylhexyl)sulfoxide: a mechanism study[J]. Hydrometallurgy, 2016, 162: 16-24.
- [7] 高春娟,张雨山,蔡荣华.贵金属富集提取技术研究进展[J].盐业与化工,2010,39(2):39-43.
- [8] 陈胜.新型萃取剂萃取电子垃圾中贵金属的技术研究[D].南京:东南大学,2016.
- [9] 张冠举.含硫、氮类萃取剂从盐酸介质中分离贵金属的研究[D].济南:山东大学,2021.
- [10] 黎鼎鑫,王永录.贵金属提取与精炼[M].长沙:中南工业大学出版社,2000:42.
- [11] TRAN T. The chemistry of gold extraction [J]. International Materials Reviews, 2013, 37(1): 292-292.
- [12] 梁佑贵.国内黄金选矿的技术现状及发展趋势[J].科技创新与应用,2017(1):156.
- [13] WON S W, KOTTE P, WEI W, et al. Biosorbents for recovery of precious metals[J]. Bioresource Technology, 2014, 160: 203-212.
- [14] MACRAE C F, BRUNO I J, CHISHOLM J A et al. Mercury CSD 2.0-new features for the visualization and investigation of crystal structures[J]. Journal of Applied Crystallography, 2008, 41(2): 466-470.
- [15] 王晓雅.电子废弃物中贵金属的资源化回收[D].长沙:中南大学,2012.
- [16] 戴雨彤,刘建朋,冯绍平,等.从汽车尾气废催化剂浸出液中提取钯试验研究[J].湿法冶金,2023,42(3):252-257.
- [17] 雷日华.萃取法分离金钯铂工艺研究[J].世界有色金属,2022(7):133-135.
- [18] NARITA H, TANAKA M, MORISAKU K. Structural effect of monoamide compounds on the extraction of gold [J]. Solvent Extraction Research and Development, 2005, 12: 123-130.
- [19] ZHAO J, WU Z C, CHEN J Y. Extraction of gold from thiosulfate solutions using amine mixed with neutral donor reagents[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48(2): 133-144.
- [20] 马亮帮,范必威,宁丽荣. TBP 从加表面活性剂的碱性溶液中萃取金[J].有色金属,2007(4):78-81.
- [21] 黄瑛,李楠,陈胜,等.新型硫戊二酰胺萃取剂萃取贵金属的性能研究[C]//中国环境科学学会.2014 中国环境科学学会学术年会论文集(第七章).成都:[出版者不详],2014: 11-18.
- [22] 周丽,李明玉. TRPO-TBP 混合体系对碱性氰化液中金的萃取[J].矿冶工程,2010,30(3):86-89.
- [23] 潘路. MSO 与 TBP 从碱性氰化液中协同萃取金[J].有色金属,2006(2):56-59.
- [24] 楼芳彪,庄尚瑞. PSO 与 TBP 二元中性体系对 Au(Ⅲ)的协同萃取[J].贵金属,1990(2):6-11.
- [25] MBA B, JCLA B, HL B, et al. Recovery of nitric acid and gold from gold-bearing aqua regia by tributyl-phosphate [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116154.
- [26] 吴霞,朱山,李松. LIX63 和 Versatic10 萃取体系中镍钴锰的协萃机制研究[J].湿法冶金,2020,39(1):34-40.
- [27] ZHU S, HU H P, LI S, et al. The application of structural analysis in the investigation of solvent extraction mechanism [J]. Journal of Coordination Chemistry, 2022, 75(5/6): 549-572.
- [28] 徐志高,李攀红,池汝安,等. DIBK 协萃体系负载有机相反萃行为研究[J].有色金属(冶炼部分),2015(4):20-23.

Synergistic Extraction and Separation of Trace Gold in Chloride System

ZHU Shan¹, LU Yangxiao¹, HU Jiugang², ZHANG Chenhu¹

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University,
Liupanshui 553000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The separation and enrichment of precious metal gold in chloride system with synergistic extraction system composed of DIBK(HA) and TBP(B) was studied. The effects of extraction system and composition, extraction time, extraction temperature, aqueous chloride ion concentration, and extraction ratio(V_O/V_A) on the separation performance of gold extraction was investigated, and the extraction mechanism was preliminarily explored by slope method. The results indicate that under the conditions of synergistic extraction system of TBP-DIBK, total extractant concentration of 1.5 mol/L, $n(\text{TBP}) : n(\text{DIBK}) = 1 : 4$, extraction time of 20 min, extraction temperature of 20 °C, $V_O/V_A = 2/1$, aqueous chloride ion concentration of 6 mol/L, the extraction rate of gold can reach 98.82%. The maximum gold/copper extraction separation coefficient is 1 189.05. Gradient method suggests that the composition of the extract may be $[\text{AuCl}_6 \cdot 3\text{A} \cdot \text{B}]$. The extraction chemical reaction formula can be rewritten as: $\text{Au}^{3+} + 6\text{Cl}^- + 3\text{HA} + \text{B} \longrightarrow [\text{AuCl}_6 \cdot 3\text{A} \cdot \text{B}] + 3\text{H}^+$.

Key words: acidic solution; diisobutyl ketone; tributyl phosphate; synergistic extraction;
trace precious metals; gold

~~~~~  
(上接第 52 页)

## Rule and Kinetics of Oxygen Pressure Water Leaching Oxidation of Molybdenite

JIANG Lishuai, LIN Yuemeng, HAN Baisui, LI Xiaoyu, XU Wentao, XIE Haoyu

(School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning,  
Anshan 101145, China)

**Abstract:** The leaching of molybdenum from molybdenite by oxygen pressure water leaching method was studied. The effects of ore size, oxygen partial pressure, temperature and stirring speed on oxidation of molybdenite were investigated, and the distribution of oxidation products in solid and liquid phases was discussed. The results show that the oxidation of molybdenite can be promoted by the decrease of ore particle size and the increase of oxygen partial pressure, temperature and stirring speed. The oxidation products first enter the liquid phase. When the liquid phase is saturated with  $\text{MoO}_4^{2-}$ , the oxidation products will enter the slag phase in the form of  $\text{MoO}_3$ . The oxidation of molybdenum during oxygen pressure water leaching of molybdenite can be described by the unreacted nuclear shrinkage model. The reaction rate is controlled by the mixed control model, and the apparent activation energy is 40.55 kJ/mol.

**Key words:** molybdenite; oxygen pressure; molybdenum; oxidation; water leaching; kinetics; rule