

季铵盐萃取草酸的机理

唐红萍, 杨明德, 何培炯

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 100084)

摘要:季铵盐可以直接从氰化浸出液中萃取金,但反萃困难.酸性硫脲通空气体系能有效反萃季铵盐中的氰化金,向反萃液中添加草酸可以显著提高金的反萃效率.实验发现在反萃过程中,草酸会被萃取进入有机相.本文通过3个萃取模型分别拟合草酸的萃取反应并用红外光谱法研究了萃取机理,结果表明,季铵盐萃取草酸的机理主要为中性缔合,草酸的COOH基团与季铵盐的极性端作用,形成1:1型氢键萃合物,表观平衡常数2.12,还有少部分草酸以失去一个氢离子的二聚体形式与Cl⁻发生阴离子交换,与季铵阳离子形成1:2型离子对萃合物,表观平衡常数0.0031.

关键词:季铵盐;草酸;中性缔合;溶剂萃取;机理

中图分类号: O658.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2002)06-0506-06

1 前言

氰化浸出法是湿法冶金处理金矿最主要的方法之一,而从氰化浸出液中提取金的传统方法是锌粉置换法.溶剂萃取法具有工艺简单、生产速度快、物料积压量少、可以在封闭体系中连续操作等优点,因此将其应用于直接从氰化浸出液中提取金,以取代锌粉置换法的研究越来越受到人们的重视.在研究的众多萃取剂中,季铵盐萃取剂(N₂₆₃)可在整个pH范围内萃取氰化金,但反萃困难^[1,2].酸性硫脲通空气反萃体系被认为是从季铵盐中反萃金最有效的体系,但实际上反萃效率仍不高,只能达到48.3%^[3].

向硫酸硫脲反萃液中添加草酸能显著提高反萃效率,而且实验发现,在反萃过程中草酸会被萃取进入有机相.为了研究草酸对反萃的作用机理,明确草酸是在水相还是有机相中起作用,首先需要研究草酸的萃取机理.Yang等^[4]的研究表明,季铵盐能同时萃取解离和未解离的羧酸,分配系数不仅依赖于水相组成,而且和季铵盐浓度也密切相关,在低pH值下季铵盐(Aliquat 336)萃取的是难离解羧酸分子,但是对萃合物的形式没有详细研究.本实验通过斜率法和红外光谱法研究了一定条件下草酸的萃取形式,萃合物组成以及草酸与季铵盐的作用机理.

2 实验

2.1 仪器和试剂

红外光谱仪为Nicolet 560型,盐片为CaF₂,检测范围4000~1100 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹.季铵盐采用三辛基甲基氯化铵,国内商品牌号N₂₆₃,相当于国外同类商品Aliquat 336.使用前用石油醚(沸点60~90℃)经过多次错流萃洗纯化^[5],除去叔胺等杂质,以排除草酸被叔胺萃取的可能.异辛醇、环己烷和草酸均为分析纯.

2.2 萃取实验条件

除非特别指出,萃取有机相为季铵盐的环己烷溶液,添加剂为等摩尔的异辛醇,水相为配制的草酸溶液,在室温下萃取30 min,相比(O/A)为5/1.分析萃取前后水相酸度的变化,并据此推算

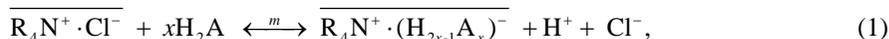
有机相氢离子的浓度.

2.3 萃取平衡模型

采用质量作用定律分析方法描述萃取平衡. 3 个模型都假设萃取反应在有机相和水相的界面进行, 不考虑稀释剂和添加剂的物理萃取, 以浓度代替活度, 以表观平衡常数表示萃取平衡常数.

模型 I (Model I): 阴离子交换模型

为简化模型, 假设草酸在水相中全部以草酸分子形式存在, 不考虑草酸的离解, 在有机相中以 $(\overline{H_{2x-1}A_x})^-$ 形式被阴离子交换萃取, 用下列反应式表示:



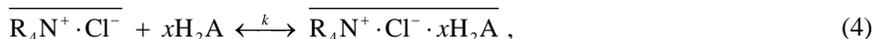
$$\text{表观平衡常数} \quad m = \frac{[\overline{R_4N^+ \cdot (H_{2x-1}A_x)^-}][Cl^-][H^+]}{[\overline{R_4N^+ \cdot Cl^-}][H_2A]^x}, \quad (2)$$

$$\lg \frac{[\overline{R_4N^+ \cdot (H_{2x-1}A_x)^-}][Cl^-][H^+]}{[\overline{R_4N^+ \cdot Cl^-}]} = \lg m + x \lg [H_2A], \quad (3)$$

其中上划线表示组分在有机相中, $\overline{R_4N^+ \cdot Cl^-}$ 表示季铵盐, H_2A 表示草酸. 改变草酸初始浓度, 根据式(3)确定阴离子交换萃合比 x 及其表观平衡常数 m .

模型 II (Model II): 中性缔合模型

只考虑中性缔合萃取部分, 用下列反应式表示:

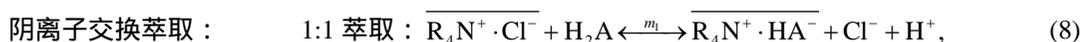
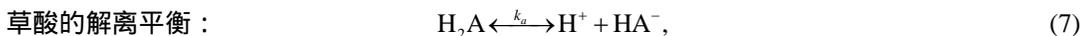


$$\text{表观平衡常数} \quad k = \frac{[\overline{R_4N^+ \cdot Cl^- \cdot xH_2A}]}{[\overline{R_4N^+ \cdot Cl^-}][H_2A]^x}, \quad (5)$$

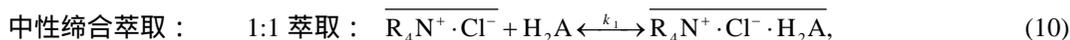
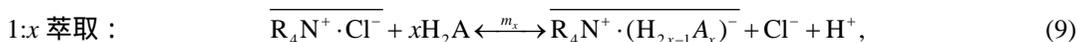
$$\lg \frac{[\overline{R_4N^+ \cdot Cl^- \cdot xH_2A}]}{[\overline{R_4N^+ \cdot Cl^-}]} = \lg k + x \lg [H_2A]. \quad (6)$$

分别改变草酸初始浓度, 根据方程(6)求出中性缔合萃取的萃合比 x 及其表观平衡常数 k .

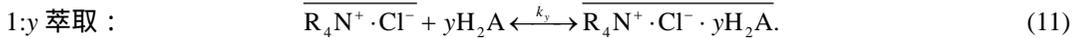
模型 III (Model III): 同时考虑阴离子交换和中性缔合的模型



... ..



... ..



因此体系中存在如下关系:

$$[H^+] = \overline{[R_4N^+ \cdot HA^-]} + L + (2x-1)\overline{[R_4N^+ \cdot (H_{2x-1}A_x)^-]} + 2\overline{[R_4N^+ \cdot Cl^- \cdot H_2A]} + L + 2y\overline{[R_4N^+ \cdot Cl^- \cdot yH_2A]}, \quad (12)$$

$$R_0 - \overline{[R_4N^+ \cdot Cl^-]} = \overline{[R_4N^+ \cdot HA^-]} + L + \overline{[R_4N^+ \cdot (H_{2x-1}A_x)^-]} + \overline{[R_4N^+ \cdot Cl^- \cdot H_2A]} + L + \overline{[R_4N^+ \cdot Cl^- \cdot yH_2A]}, \quad (13)$$

其中 R_0 表示有机相中季铵盐的初始浓度. 以有机相中氢离子负载率的计算值和实验值之差的平方和为判别式, 采用最小二乘法进行多元非线性回归, 拟合出 $m_1, \dots, m_x, k_1, \dots, k_y$.

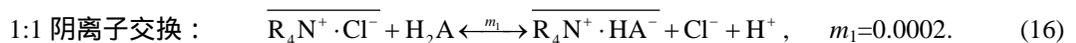
3 结果与讨论

3.1 草酸的萃取形式及萃合物组成

草酸(又名乙二酸)是一种二元中强酸, k_{a1} 为 5.9×10^{-2} , k_{a2} 为 6.4×10^{-5} , 在水相中主要以草酸分子和草酸氢根形式存在, 其中草酸分子略占优势. 在有机相中, 可能以草酸分子或草酸氢根形式存在. 本文采用改变草酸浓度的斜率法确定草酸的萃取形式及其萃合物组成. 3 个模型的计算结果分别如下:

按阴离子交换模型(Model I)计算时确定的萃合比为 2.22, 表观平衡常数 0.106, 而按照中性缔合萃取模型(Model II)确定的萃合比为 1.18, 表观平衡常数 2.10.

但模型 I 和模型 II 都没有考虑草酸的离解, 并且简化处理为一种萃取机理. 模型 III 则综合考虑了阴离子交换和中性缔合两种机理. 从模型 III 的计算结果可知, 草酸的萃取主要为中性缔合, 少部分通过阴离子交换进入有机相. 草酸在有机相中主要以单个草酸分子形式存在, 表观平衡常数 2.12, 而以二聚体草酸分子进行中性缔合萃取的部分很少, 表观平衡常数仅 0.001, 可以忽略. 阴离子交换萃取时, 主要以失去一个氢离子的草酸二聚体形式进行, 其表观平衡常数为 0.0031, 只有很少部分以草酸氢根形式被阴离子交换萃取, 其表观平衡常数为 0.0002. 用反应式表示如下:



3 个反应所占的比例随草酸浓度改变略有变化(见图 1 和 2), 导致氢离子和草酸根的萃合比也随着草酸浓度变化, 随着草酸浓度的增加, 氢离子的萃合比接近 2.2, 而草酸根的萃合比接近 1.2.

综合 3 个模型的计算结果, 为了简化计算, 可以采用模型 II 拟合, 草酸主要以中性分子形式被萃取, 萃合比为 1, 表观平衡常数 2.10. 反应式如下:



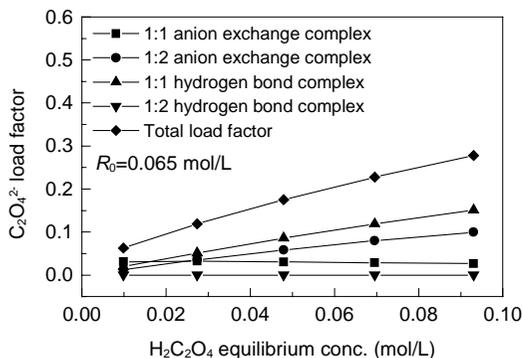


图1 草酸浓度对草酸根萃取形态的影响

Fig.1 Effect of the concentration of oxalic acid on the modes of $C_2O_4^{2-}$ in organic phase(model III)

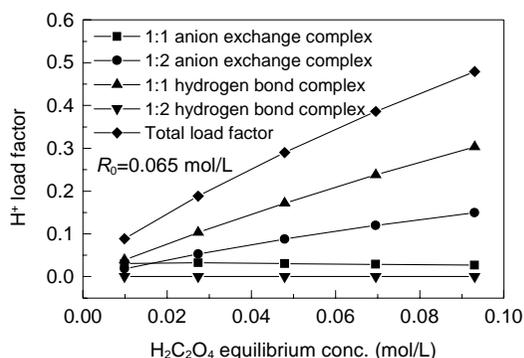


图2 草酸浓度对氢离子萃取形态的影响

Fig.2 Effect of the concentration of oxalic acid on the modes of H^+ in organic phase(model III)

3.2 红外光谱分析

季铵盐的性质类似强碱盐,在有机相中以离子对的形式存在^[6],其萃取机理主要为阴离子交换,但水可以进入有机相被季铵盐萃取,在饱和时,1 mol 季铵盐可以萃取 5 mol 水^[7]。水主要与季铵盐的阴离子作用,形成氢键萃合物^[8]。草酸分子中有羟基存在,可能与季铵盐的阴离子 Cl^- 形成氢键,形成氢键萃合物而被萃取。为了明确草酸与有机相作用机理,用红外光谱法分别研究萃取体系中草酸和季铵盐红外谱图的变化。

草酸在各种体系中的红外谱图见图 3,将有机相中草酸的红外谱图与草酸固体和草酸溶液比较,前两者的峰形和峰位置更接近,说明被萃取的草酸形态更接近固态草酸。

固态草酸通过羟基氢键形成双齿二聚体, 1724 cm^{-1} 对应于 $\nu_{as}(C=O)$, 1227 cm^{-1} 对应于 $-\text{COOH}$ 基团的 $[\nu_s(C-O)+\delta(O-C=O)]$ ^[9]。而在草酸水溶液中,二聚体被破坏,主要以草酸和草酸氢根形式存在,并与水形成氢键, $[\nu_s(C-O)+\delta(O-C=O)]$ 吸收频率增加到 1242 cm^{-1} , $C=O$ 的氧也与水形成氢键,使 $\nu_{as}(C=O)$ 吸收频率降低,约为 1651 cm^{-1} 。

在有机相中,草酸的 $\nu_{as}(C=O)$ 变宽, 1724 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 峰并存,但 1724 cm^{-1} 的峰强更大,说明草酸主要以草酸分子形式存在,同时有少量草酸氢根存在。 $[\nu_s(C-O)+\delta(O-C=O)]$ 比固态和水溶液中都低,因为 $-\text{COOH}$ 基团与比氢更强的吸电子基团季铵阳离子作用。

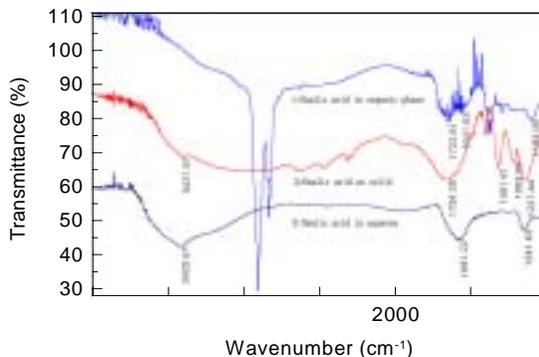


图3 草酸在各种形态下的红外谱图

Fig.3 Infrared spectrum of $H_2C_2O_4$ in different systems

表1 草酸在各种状态下的红外峰
Table 1 IR peak of $H_2C_2O_4$ in different systems

System	$\nu_{as}(C=O)$ (cm^{-1})	$[\nu_s(C-O)+\delta(O-C=O)]$ (cm^{-1})
Oxalic acid solid	1724.35	1227.44
Oxalic acid aqueous solution	1651.22	1241.63
Oxalic acid in organic phase	1722.81	1193.05

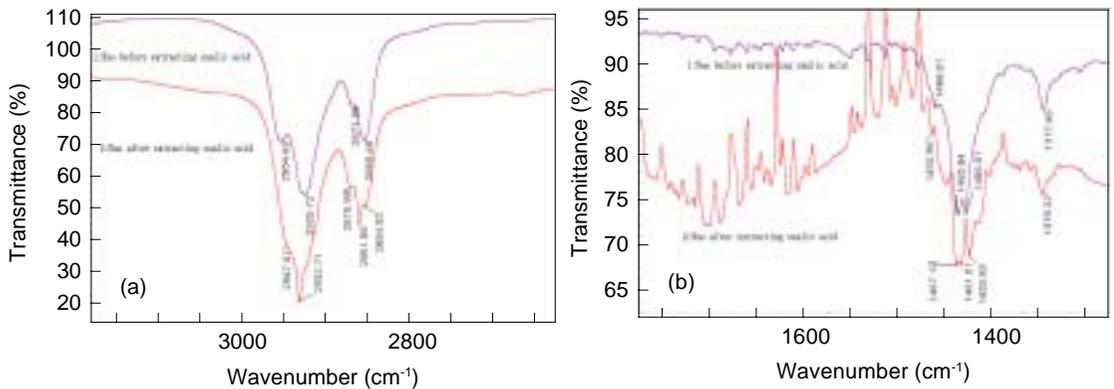


图 4 负载草酸季铵盐的红外谱图
Fig.4 IR spectra of N₂₆₃ loading H₂C₂O₄

将季铵盐的红外谱图与叔胺比较, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 的频率都上升,因为铵正离子与烷基的超共扼效应使烷基的 C—H 电子离域,从而使铵正离子的正电荷分散并使之更稳定^[10], CH_2 伸缩吸收频率上升. 同理,将负载草酸的有机相季铵盐与空载时比较,负载草酸的季铵盐在指纹区因为峰多而乱无法比较,但在甲基亚甲基伸缩区出现两个新峰 2932 cm^{-1} 和 2861 cm^{-1} ,分别对应于 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ ^[11],比空载季铵盐的亚甲基吸收峰频率高,因为草酸电负性较大的基团 COOH 与季铵盐的亲水端作用,使其正电荷分散从而更稳定.

表 2 季铵盐 N₂₆₃ 主要峰在萃取草酸前后红外峰的变化
Table 2 IR peak change of N₂₆₃ loaded with oxalic acid

Sample	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ (cm ⁻¹)	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (cm ⁻¹)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ (cm ⁻¹)	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (cm ⁻¹)
N ₂₆₃	2954.63	2872.26	2925.72	2855.48
Trioctylamine	2954.72	2871.60	2922.01	2851.25
N ₂₆₃ loading H ₂ C ₂ O ₄	2947.77	2870.90	2932.71	2861.55

综上,草酸以—COOH 基团与季铵盐的极性端作用,主要形成氢键萃合物而被萃取. 反应机理如图 5 所示.

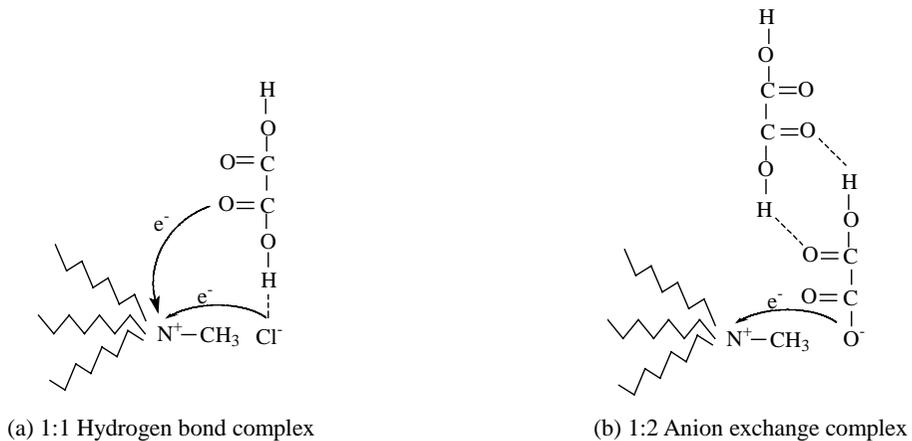
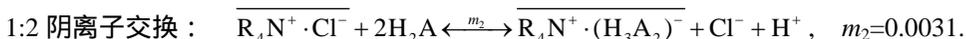


图 5 季铵盐与草酸作用机理示意图
Fig.5 Possible structure of N₂₆₃ and H₂C₂O₄ complexes

通过研究硫酸硫脲的反萃机理,发现反萃后有机相中的金以硫脲金形式存在,金不能完全反萃的原因在于硫脲金能以中性分子形式被萃取进入有机相.添加草酸后,草酸也能以中性络合机理被季铵盐萃取,与硫脲金竞争,导致有效季铵盐浓度降低,从而达到提高金反萃效率的目的.

4 结 论

(1) 季铵盐萃取草酸的机理主要为中性络合,草酸在有机相中主要以草酸分子形式存在.还有少部分以失去一个氢离子的草酸二聚体形式存在,萃取机理为阴离子交换,而单纯以阴离子交换萃取的草酸很少.反应式如下:



(2) 草酸以-COOH 基团与季铵盐的极性端作用,主要形成氢键萃合物,还有少部分与 Cl⁻ 发生阴离子交换与季铵阳离子形成离子对萃合物.

参考文献:

- [1] Riveros P A. Studies on the Solvent Extraction of Gold from Cyanide Media [J]. Hydrometallurgy, 1990, 24: 135-156.
- [2] Ma Gang, Yan Wen-fei, Chen Jing, et al. Stripping of Gold from Quaternary Amine Extraction Systems [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2000, 18(6): 1179-1187.
- [3] 许珊玉. 季铵盐-氰化物萃金体系反萃过程研究 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2000. 35.
- [4] Yang S T, White S A, Hsu S T. Extraction of Carboxylic Acids with Tertiary and Quaternary Amines: Effect of pH [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30(6): 1335-1342.
- [5] 陈耀焕, 盛怀禹. 季铵型萃取剂 N₂₆₃ 的纯化, 转型和分析研究 [J]. 化学试剂, 1984, 6(1): 12-15.
- [6] Desreux J F. Extraction of Metals by Long-chain Alkylammonium Salts: Part II. Hydration of Trilaurylmethylammonium Thiocyanate of Chloride [J]. Anal. Chim. Acta, 1971, 53: 117-126.
- [7] Desreux J F. Extraction of Metals by Long-chain Alkylammonium Salts: Part I. Hydration of Trilaurylammonium Hydrochloride [J]. Anal. Chim. Acta, 1970, 52: 207-219.
- [8] Sato T, Watanabe H. The Extraction of Zirconium(IV) from Hydrochloric Acid Solutions by Tricaprylmethylammonium Chloride [J]. Anal. Chim. Acta, 1970, 49: 463-471.
- [9] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第四版 [M]. 黄德如, 汪仁庆译. 北京: 化学工业出版社, 1991. 271.
- [10] 吴亚娟. 烷基的电子效应 [J]. 纺织基础科学学报, 1994, 7(3): 257-261.
- [11] 蒋先明, 何伟平. 简明红外光谱识谱法 [M]. 桂林: 广西师范大学出版社, 1992. 33.

Mechanism of Extraction of Oxalic Acid by Quaternary Ammonium Salt

TANG Hong-ping, YANG Ming-de, HE Pei-jiong

(Institute of Nuclear Energy and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Quaternary ammonium salt (N₂₆₃) has strong affinity with Au(CN)₂⁻ in cyanide solutions, but Au is not readily stripped. Stripping by acidic thiourea solutions with air sparging shows good promise, and the stripping efficiency is improved significantly by addition of oxalic acid in the stripping solution. It is found that oxalic acid is extracted into the organic phase during stripping. In this paper, the mechanism of extraction of oxalic acid is studied by 3 models of extraction equilibrium and infrared spectrum. It is shown that oxalic acid is extracted mainly as neutral molecule (ratio to N₂₆₃ is 1:1), which is associated with the anions of quaternary ammonium salts by hydrogen bond. There are still small quantities of oxalic acid anions H₃C₄O₈⁻ which exchange with Cl⁻ of N₂₆₃ to form 1:2 ionic pairs with the cations of N₂₆₃.

Key words: quaternary ammonium salt; oxalic acid; hydrogen bond; solvent extraction; mechanism