

文章编号: 1003—7837(2003)01—0060—04

调节剂对烷基水杨醛肟萃取铜铁的影响

吕文东, 陈志武

(广州有色金属研究院精细化工开发中心, 广东 广州 510651)

摘 要: 烷基水杨醛肟虽然是一种高选择性的铜萃取剂, 但单独使用时, 萃取相易出现沉淀; 反萃时, 再生有机相出现乳化物, 而且两相分离时间较长。将月桂醇、仲辛醇、壬基酚三种调节剂分别加入到萃取剂中, 研究其对烷基水杨醛肟萃取及反萃行为的影响。结果表明, 三种调节剂均可以解决上述问题, 只是使萃取能力略有降低; 壬基酚加入到烷基水杨醛肟中有助于提高铜铁分离系数, 可达 647。

关键词: 调节剂; 烷基水杨醛肟; 铜; 铁; 萃取

中图分类号: TF804.2 **文献标识码:** A

目前, 国外的高选择性铜萃取剂主要有 Lix 系列、Acorga 系列 20 多个品种。国内现有铜萃取剂品种少, 萃取性能也不如进口产品。为此, 我们开展了高选择性铜萃取剂与调节剂配合使用的研究工作。

烷基水杨醛肟的特点是萃取铜(Ⅱ)容量大, 而萃取铁(Ⅲ)能力极弱, 铜铁分离效果极佳, 分离系数达 450~550, 是一种选择性很高的铜萃取剂。但烷基水杨醛肟的不足之处是当铜萃合物的浓度较高时, 易出现沉淀; 在反萃时, 再生有机相夹带游离残酸, 不易澄清分离, 并出现少量乳化物, 两相分离时间较长。我们选择月桂醇、仲辛醇及壬基酚作调节剂, 研究三种调节剂对烷基水杨醛肟萃取铜铁的影响。

1 试验部分

1.1 试 剂

壬基水杨醛肟, 总肟质量分数为 94.5%(自制); 十二烷基水杨醛肟, 总肟质量分数为 95.2%(自制); CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO})_4$, H_2SO_4 均为 C. P. 级。

用上述三种试剂配成料液含 Cu^{2+} 4.987 g/L, Fe^{3+} 4.55 g/L, $\text{pH}=2.0$ 。

月桂醇、仲辛醇、壬基酚均为 C. P. 级。

1.2 试验仪器

60 mL 分液漏斗; 康氏振荡器, 振荡频率 245 次/min; 秒表。

收稿日期: 2002—12—20

作者简介: 吕文东 (1965—), 男, 云南宣威人, 高级工程师, 学士。

1.3 分析方法

金属含量大于 1 g/L 的样品采用容量分析法测定,小于 1 g/L 的用原子吸收分光仪测定.

2 结果与讨论

2.1 调节剂对两种水杨醛肟的萃取影响

将两种水杨醛肟分别用 200 号溶剂油配成 0.15 mol/L(有机相). 料液含 Cu^{2+} 4.987 g/L, Fe^{3+} 4.55 g/L,其 pH=2.0. 调节剂为月桂醇、仲辛醇和壬基酚(其用量已经过试验).

将有机相和料液各取 20 mL,按体积比 1:1 混合,十二烷基水杨醛肟萃取 4 min,壬基水杨醛肟萃取 3 min. 调节剂对两种水杨醛肟萃取的影响及试验现象见表 1.

表 1 调节剂对两种烷基水杨醛肟萃取铜铁的影响

Table 1 Influence of modifier on extraction of Cu and Fe by two kinds of alkylsalicylaldoxime

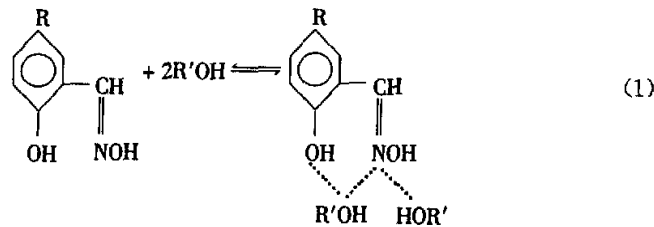
萃取剂	调节剂	用量 ¹⁾ /(g·L ⁻¹)	萃取率 w/%		铜铁分离系数 $\beta_{\text{Cu/Fe}}$	试验现象
			Cu	Fe		
十二烷基水杨醛肟	无		74.35	0.67	430	有沉淀物
	月桂醇	31	63.63	0.45	386	无沉淀物
	仲辛醇	13	65.95	0.61	313	无沉淀物
	壬基酚	35	70.74	0.56	431	无沉淀物
壬基水杨醛肟	无		74.99	0.63	472	有沉淀物
	月桂醇	31	64.63	0.49	369	无沉淀物
	仲辛醇	13	67.56	0.52	400	无沉淀物
	壬基酚	35	72.35	0.58	450	无沉淀物

注:1)最佳配比用量.

表 1 表明,不加调节剂,用单一醛肟萃取时,在有机相中出现沉淀物;加调节剂,无沉淀物,再生有机相透明,同时加快分相速度. 但所加入的三种调节剂都不同程度地降低了水杨醛肟的萃取能力. 三种调节剂使其萃取能力降低的顺序是月桂醇>仲辛醇>壬基酚. 壬基酚对萃取率的影响最小.

调节剂降低烷基水杨醛肟萃取能力的原因,经分析,认为是游离醛肟的羟基和肟官能团与调节剂的酚基形成分子间氢键,减少了有机相中游离醛肟的分子数,从而导致萃取能力下降.

烷基水杨醛肟与调节剂形成氢键,其过程如下:



2.2 调节剂对两种烷基水杨醛肟负载后的反萃影响

将调节剂加入水杨醛肟负载金属后的有机相中,以考察调节剂对反萃的影响。有机相、料液、调节剂同 2.1 部分。反萃剂为 200 g/L 硫酸溶液。将有机相、料液、反萃剂各取 20 mL,按体积比 1:1:1 混合,反萃时间为 3 min。调节剂对两种水杨醛肟的反萃影响及试验现象见表 2。

表 2 调节剂对两种水杨醛肟的反萃影响

Table 2 Influence of modifier on back-extraction of two kinds of alkylsalicylaldoxime

萃取剂	调节剂	用量 /(g · L ⁻¹)	负载铜量 /(g · L ⁻¹)	反萃率 w/%	试验现象
十二烷基 水杨醛肟	无		3.714	89.30	有乳化物,再生有机相混浊
	月桂醇	31	3.714	94.40	再生有机相透明,无乳化物
	仲辛醇	13	3.714	93.60	再生有机相透明,无乳化物
壬基水杨 醛肟	壬基酚	35	3.608	93.51	再生有机相透明,无乳化物
	无		3.763	89.53	有乳化物,再生有机相混浊
	月桂醇	31	3.656	96.94	再生有机相透明,无乳化物
醛肟	仲辛醇	13	3.666	94.21	再生有机相透明,无乳化物
	壬基酚	35	3.666	93.89	再生有机相透明,无乳化物

表 2 表明,不加调节剂时,两种水杨醛肟的负载有机相反萃后,再生有机相混浊。加入调节剂后,再生有机相透明,反萃时,两相之间没有出现白色乳化物,有利于有机相的循环萃取。三种调节剂都能提高反萃率,对反萃率的影响程度相差不大。

调节剂提高反萃能力的原因,可归结为再生有机相中醛肟分子和调节剂分子之间形成氢键,其过程如下:



其中:HR——萃取剂,R'OH——调节剂。

加入调节剂的结果是平衡反应(3)向右移动,反萃有机相中醛肟分子增多,同时,反应(2)也向右移动,萃合物 MeR_2 减少,即反萃能力增强。

以上调节剂对铜铁的萃取及反萃取试验表明,壬基酚对萃取剂萃取能力的影响较小,并在一定程度上可提高对铜的反萃率。故选壬基酚对壬基水杨醛肟萃取铜铁平衡的影响进行试验。

2.3 壬基水杨醛肟中加入壬基酚作调节剂后的萃取平衡比较

在 0.15 mol/L 壬基水杨醛肟中加 39.5 mol/L 壬基酚作为有机相,料液和萃取条件均与 2.1 部分相同。试验结果见表 3。

表 3 的试验数据表明,加入壬基酚的壬基水杨醛肟萃取铜的平衡时间是 3 min,与不加壬基酚的平衡时间相同,达到平衡时间后萃铜能力变化不大,但萃铁能力下降 1/3,加壬基酚后铜铁分离系数为 647,比不加壬基酚提高 183。因此,在水杨醛肟中加调节剂壬基酚有助于铜铁分离系数的提高,选择性更好。

表3 壬基酚对铜铁分离系数的影响
Table 3 Influence of nonylphenol on the copper/iron separation coefficient

调节剂	萃取时间/min	萃取效果				两相的分配比		铜铁分离系数 $\beta_{\text{Cu/Fe}}$
		萃铜 $/(g \cdot L^{-1})$	铜萃取率 $w/\%$	萃铁 $/(g \cdot L^{-1})$	铁萃取率 $w/\%$	D_{Cu}	D_{Fe}	
不加壬基酚	1	3.475	69.68	0.0273	0.60	2.298	0.00604	380
	2	3.634	72.87	0.0295	0.65	2.686	0.00654	411
	3	3.751	75.22	0.0295	0.65	3.035	0.00654	464
	5	3.754	75.28	0.0278	0.61	3.045	0.00615	495
	10	3.780	75.80	0.0273	0.60	3.132	0.00604	518
加壬基酚	1	3.506	70.30	0.0273	0.60	2.368	0.00604	392
	2	3.619	72.57	0.0289	0.63	2.648	0.00640	438
	3	3.727	74.73	0.0207	0.45	2.958	0.00457	647
	5	3.729	74.77	0.0190	0.42	2.958	0.00420	704
	10	3.736	74.91	0.0182	0.40	2.988	0.00402	743

3 结 论

(1)月桂醇、仲辛醇及壬基酚作为十二烷基水杨醛肟和壬基水杨醛肟的调节剂,都能增大醛肟金属络合物的溶解度,消除有机相中的沉淀物,消除再生有机相中白色乳化物及其混浊现象。

(2)三种调节剂都使醛肟的萃铜能力降低,但能提高反萃效果.这是因为醛肟分子和调节剂分子之间形成氢键所致.加入壬基酚作为调节剂可使铜铁分离系数由464提高到647.

(3)综合各项性能,三种调节剂中壬基酚的效果最好.

Influence of modifier on extraction behavior of the alkylsalicylaldoxime

LU Wen-dong, CHENG Zhi-wu

(Research and Development Center of Fine Chemicals, Guangzhou Research Institute of
Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The alkylsalicylaldoxime is a kind of copper-extractant with a high selectivity. When only the alkylsalicylaldoxime is used in extraction, a precipitate is formed in extraction phase, and an emulsion is formed in regenerated organic phase in back-extraction process with a long separation time. The influence of three different modifiers on extraction and back-extraction behavior of the alkylsalicylaldoxime is studied. The results show that lauryl alcohol, sec-octylalcohol, nonylphenol could avoid the precipitate in extraction process and the emulsion in back-extraction process, but the extraction ability is slightly decreased. When adding nonylphenol to nonylsalicylaldoxime, the copper/iron separation coefficient is improved and the peak value can be up to 647.

Key words: modifier; alkylsalicylaldoxime; copper; iron; extraction