

羟肟类萃取剂—渗透剂T萃铜动力学研究*

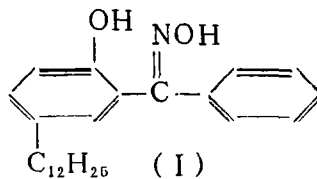
曾添贤 黄锦汪 计亮年
(化学系)

羟肟类萃取剂对铜的溶剂萃取,是最近才发展起来的一项湿法炼铜新技术.由于这类萃取剂萃铜速度较慢,往往要加入动力协萃剂.如国外常用的铜萃取剂LIX64N,就是萃取剂LIX65N与动力协萃剂LIX63的混合物.国产铜萃取剂03045萃取低铜料液达到平衡时间较长,前几年我们和广州有色金属研究院协作发现渗透剂T(简称OT)作为动力协萃剂较有前途^(1,2),体系内加0.1%OT可使平衡时间缩短至4分钟左右.OT的应用在文献中已有报导⁽³⁾,最近⁽⁴⁾又有人提出象磺酸一类的有机酸,其动力协萃作用和有机合成中的相转移催化原理相似.OT是典型的表面活性剂,对表面活性剂在萃取有机物过程中的作用曾有不少研究,文献^(5,6)认为,表面活性剂在液—液界面上,使运动液滴的内环流受阻以至停止并产生界面膜使传质受阻,而造成有机物萃取速度下降,但由于它有利于增大界面积,又会使萃取速度加快.萃取速度取决于那种因素占优势.OT又是一种易产生乳化的物质,萃取时应尽量避免产生乳化.本文着重讨论OT在羟肟(03045)萃铜时的动力学效应,并研究在此体系中不产生乳化的原因.

实验部分

一、试剂

1. 03045 分子结构如(I)式.按总含氮量换算含羟肟82%,其中反式羟肟61.7%.无活性的顺式羟肟及其他含氮化合物约20%.升滴法及部分界面张力测定采用此样品,某些界面张力测定采用含反式羟肟91%的按文献⁽⁷⁾纯化的样品.



2. OT(琥珀酸二辛酯磺酸钠)用十六烷基吡啶溴化法⁽⁸⁾分析纯度86%,在升滴法中使用.界面张力测定用纯度98.4%的按文献⁽⁹⁾纯化的样品.

3. 顺式羟肟用纯度92.3%的N510按文献⁽¹⁰⁾方法纯化,所得白色粉末经鉴定为

* 本文于1981年7日收到.参加本工作的尚有本校76级学生伍泽权、羌海濤、黄醒群、苏远征.红外光谱承广州有色金属研究院张妙法协助完成;萃取剂03045及OT均由广州有色金属研究院药剂研究室提供.

顺式羟肟，用紫外分光光度法^[11]分析它含反式羟肟6.7%。

4. 其他 200#溶剂煤油依次用浓硫酸及碳酸钠溶液处理，最后用水洗涤。蒸馏水用交换水再重蒸两次。苯、甲醇（分析纯）均重蒸馏一次。

二、实验方法

1. 升滴法 装置是根据文献^[12]改装的，在室温（25°±2℃）进行。萃取液中铜的分析采用EDTA法以PAN作指示剂。

2. 界面张力 用du Nouy扭力天平测定（恒温30±0.1℃）。

3. 饱和法 固液饱和是用OT苯溶液与固体硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O]振荡平衡后滤液分析铜及OT含量。液液饱和用OT煤油及OT苯溶液两种体系，均用硝酸铜溶液饱和和五次。

4. 乳化实验 用分液漏斗振荡或置乳状液于显微镜下加破乳剂来直接观察或显微照相记录。

结果和讨论

一、OT和03045的界面性质

测定前，有机相和水相预饱和，澄清后分开，测定时再分别放入，纯煤油与水溶液的界面张力是38.5达因·厘米⁻¹。当有机相OT浓度加到0.1%时，界面张力降至0.95达因·厘米⁻¹。这说明OT是一种强的界面活性剂，由此推测界面面积增大可能是OT加快羟肟萃铜的一种因素。

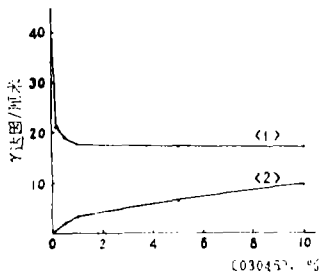


图1. OT对03045—煤油—水界面张力的影响 [03045 经纯化， $\mu = 0.5M(Na_2SO_4)$ ， $pH = 2$]
 <1> 03045—煤油—水界面张力
 <2> 03045—0.1%OT—煤油—水界面张力

实际萃取体系的有机相是10%03045—0.1%OT煤油溶液。在煤油中加03045，界面张力下降（图1<1>）。但有0.1%OT时，煤油溶液的界面张力随03045浓度增加而上升（图1<2>），说明羟肟与OT在界面存在着激烈竞争。因此我们认为油水界面由羟肟和OT两种分子组成。

表1说明未络合的反式羟肟比络合后的铜盐界面活性大。

表1 6%纯化的羟肟、羟肟铜在煤油—水体系的界面张力

羟肟铜	反式羟肟	反式羟肟 + 0.1%OT	羟肟铜 + 0.1%OT
25.1	21.8	8.2	2.5

（水相 $\mu = 0.5M(Na_2SO_4)$ ， $pH = 2.0$ ，单位：达因·厘米⁻¹）

二、OT对羟肟萃铜的动力学

1. 升滴法 由于萃取柱两端的萃取速度不易计算，我们采用短柱的试验结果作为空白。单位面积表观平均萃取速度为

$$\bar{V} = \frac{[Cu^{2+}]_1 - [Cu^{2+}]_2}{(t_1 - t_2)F},$$

其中 $[Cu^{2+}]_1$ 、 $[Cu^{2+}]_2$ 分别为长、短柱出口处每毫升有机相的萃铜量(摩·毫升⁻¹)； t_1 、 t_2 分别为长、短柱升滴耗时(秒)； F 为1毫升有机相的液滴总面积(设液滴为球形)(厘米²)。

从图2可知,单位面积的平均萃取速度,在加入少量OT时(图2<2>)比无OT时(图2<1>)要高得多。可以预料,除了界面积,内环流及介面膜障碍等因素外,必定还有新的因素影响萃取速度。

图2<2>曲线外推得到03045浓度为零时的萃取速度为 3.4×10^{-9} 摩·厘米⁻²·秒⁻¹。

2. 萃取饱和法及红外光谱

据报导,烷基或芳基磺酸盐等能萃取一些金属,而OT也是烷基磺酸类,可能会与铜起萃取作用。其作用可能有两种:一是化学作用,产生一定组成的化合物,另一种是增溶作用^[13],它可能把铜包在胶束内。

由表2可知,在OT浓度较低时,OT与铜的比值很接近2,这和OT与铜的化学式组成比一致。当OT浓度较高时(2%)则认为有明显的增溶作用。在我们采用的萃取体系中OT浓度较低,增溶因素可忽略。

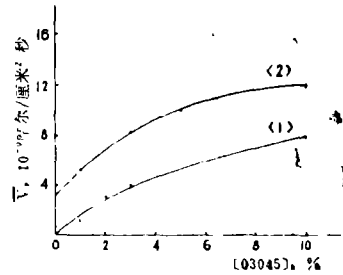


图2 03045及03045 + OT的萃铜速度
<1> [OT] = 0
<2> [OT] = 0.025%

表2 饱和法测定OT与Cu²⁺的组分比

方 法	固-液饱和法*		液-液饱和法**			
	OT-苯		OT-煤油		OT-苯	
体 系	OT-苯		OT-煤油		OT-苯	
OT起始浓度(%)	0.05	2.00	0.5	0.5	0.5	0.5
有机相中[OT]与[Cu]比值	1.89	1.62	1.93	1.81	1.96	1.97

● 固液不连续振荡30小时

●● 0.5%的OT有机相与2.5g/l Cu²⁺的CuSO₄水溶液(pH = 2.5)饱和五次, $v_0/v_a = 1$

OT钠盐红外光谱的SO₃⁻的 ν_{as} 为1249cm⁻¹, 变成铜盐后为1230cm⁻¹, 进一步表明与铜有化学作用。

3. 升滴法测定OT单独萃铜速度

(1)从表3的150厘米和7厘米管长的OT萃铜速度比较可知,开始(约在1秒钟内)速度较快,而以后(后期16秒)就显著减慢。我们认为这和OT的两亲结构有关,OT钠盐与铜离子在界面上的交换反应较快,但形成的OT铜盐却难于进一步扩散到有机相内,估计这和OT的内环流阻滞及OT铜盐的界面活性有关(我们测出其界面张力与OT钠盐的很接近,0.1%OT铜煤油溶液与2.5克/升硫酸铜水溶液的界面张力甚至接近于零)。

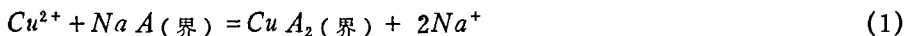
表 3 0.1%OT单独萃铜速度

管长, cm	全程耗时 秒	滴数/ml	萃入有机相中铜量 摩尔/ml	平均萃取速度 摩尔/厘米 ² ·秒
150	17.3	413	4.70×10^{-8}	3.47×10^{-11}
7	1.3	538	2.69×10^{-8}	

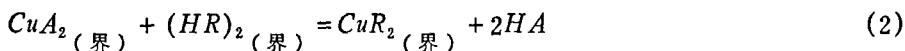
(水相为含Cu²⁺2.47g/l的CuSO₄水溶液 pH=2.2)

(2)OT的单独萃铜速度(3.47×10^{-11} 摩·厘米⁻²·秒⁻¹)比外推数据(图2<2>)小两个数量级,显然03045—OT体系的萃铜速度并非03045萃铜速度与OT萃铜速度的简单加和。

我们设想OT首先与铜在界面上反应



式中NaA代表OT钠盐。虽然反应产物CuA₂难进入有机相,然而它立即与羟肟在界面上进行交换反应:



式中(HR)₂代表羟肟二聚体。因羟肟与铜的络合稳定性比OT强,因此交换反应容易实现。在交换反应过程中,必然搅动界面区而加速扩散,不会堵塞于界面上,因此萃取反应被大大加速了。

4. 非离子型表面活性剂萃取动力学

我们选择了一组基本上不与铜起化学作用的非离子型表面活性剂作比较试验,结果如表4:

表 4 OT与非离子型表面活性剂的对比实验*

有机相组成	10%03045	10%03045 0.12%JFC	10%03045 0.11%吐温80	10%03045 0.10%OT
界面张力(达因/厘米)(28°C)	17.0	7.8	0.6	1.2
萃铜率%(振荡二分钟)	42.0	35.6	31.0	61.9
\bar{V} (摩/厘米 ² ·秒)	4.3×10^{-9}	1.6×10^{-9}	1.2×10^{-9}	1.2×10^{-8}

● 1. 表中用03045批号与图2所用的不同。

2. JFC: 环氧乙烷和高级脂肪醇的缩合物;吐温80: 聚氧乙烯失水山梨醇油酸单脂。

试验表明,在03045—Cu体系中表面活性剂的化学活性是催化作用的必要条件,在有化学活性的前提下,表面活性剂才起着输送铜的作用而不起阻塞作用,否则界面膜障碍及内环流阻滞作用会压倒分散作用而使萃取速度下降。

三、OT—03045体系的防乳问题

我们观察到,当加入表面活性剂过多或03045浓度相对不足时,萃取分相时间明显

延长,如表5所示。表中数据说明03045中存在防乳物质。我们把03045中的杂质如十二烷基酚,羟酮以及顺式羟肪、反式羟肪和反式羟肪铜分别进行乳化及破乳实验,发现只有顺式羟肪和未络合的反式羟肪才有明显的防乳破乳能力。

我们初步认为,未加羟肪或羟肪铜以前只有OT分子占据液滴的界面,这种OT分子膜比较牢固,容易产生稳定乳化;加入羟肪后,液滴界面不是单独由OT分子占据而是由OT和羟肪两种分子占据,而混合分子界面的牢固程度不如OT单独形成的界面膜易于破裂而聚结,达到了防乳的目的。而羟肪铜的界面活性不如羟肪,它在界面上的比例小,界面基本上仍然具有OT的性质,所以防乳能力差。

表5 03045浓度时分相时间的影响

03045浓度	1%	2.5%	5%	7.5%	10%
分相时间	>10'	5'47"	1'8"	53"	39"

(水相:含Cu₂.58g/l CuSO₄溶液, pH=2.1; 有机相:0.1%OT—煤油; V₀/V_a=1/1; 振荡10分钟。)

结 论

1. OT加速羟肪萃铜主要不是由于它具有界面活性,而是由于它具有化学活性。首先通过铜与OT在界面上反应,然后在界面上再与羟肪进行交换反应,在交换反应过程中又增加界面区的搅动,从而加速铜的传递,因此OT的化学作用主要在界面上进行。

2. OT是一种乳化剂,在10%03045—0.1%OT—CuSO₄溶液体系中不产生稳定乳化,是由于萃取达到平衡时有大量的未络合的顺式和反式羟肪。

参 考 文 献

- [1] 中山大学金属系金属化学专业萃取铜机理研究组, 0—03045铜萃取剂动力协同萃取剂的研究, 重有色冶炼, (1978), 6, 28.
- [2] 同上, 渗透剂T作为N510铜萃取剂的动力协萃剂的试验报告, 重有色冶炼, (1978), 6, 38—43.
- [3] CA, 83(1975), 81405d; U. S. Pat., 3878268.
- [4] 上海有机化学研究所第二研究室203组, 有机化学, (1979), 1, 1—12.
- [5] Richarol. P. et al., Ind. and Eng. Chem., Process. Des. Develop, 13 (1974), 3, 203.
- [6] Garner F. H., et al., Ind. Eng. Chem., 48(1959), 1, 51.
- [7] M. A. Hughes, et al., JINC, 39(1977), 8, 1419.
- [8] Trans. of Faraday Soc., 44(1948), 226.
- [9] J. K. Dixon, et al., J. Colloid Sci., 12(1957), 452.
- [10] A. W. Ashbrook, J. of Chromatography, 105(1975), 141.
- [11] 计亮年, 化学学报, 36(1978), 2, 155.
- [12] R. J. Whewell, et al., JINC, 37(1975), 11, 2303.
- [14] JACS, 98(1976), 2391.

A Study of Kinetics to Extract Copper by a Mixed System of Extractants of Hydroxyoxime Kinds—Osmotic Agent T

Chang Tianshen Huang Ginwang Ji Liangnian

Abstract

The interfacial tension, the rising drop technique and the saturation method as well as IR spectra and others were used to investigate the mechanism of role of osmotic agent T during solvent extraction. We have good reason to say that osmotic agent T can speed up the process of extraction of copper is mainly depending on the chemical activities of it's on the interfaces and that physical activities is less important. It also was shown by the emulsification test that the syn. and anti. isomer of hydroxyoxime which exist in the extractant named 03045 can refrain from the emulsification caused by the osmotic agent T itself.