铜萃取剂的抗氧化试验研究

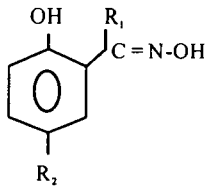
罗忠岩，徐创亮，刘亚建，彭钦华
（紫金矿业集团有限公司，福建　上杭　364200）

摘要：本文简要阐述了铜萃取剂的主要成份羟酮肟和羟醛肟的化学结构、多取代酚类抗氧化剂对自由基的抗氧化作用和抗氧化机理。铜萃取剂ZJ988与LIX984N的抗氧化试验表明：2,6-二叔丁基对甲苯酚可提高铜萃取剂中羟醛肟的抗氧化性、羟酮肟的抗氧化性比羟醛肟好。长时间抗氧化稳定性对比试验表明铜萃取剂ZJ988与LIX984N的抗氧化稳定性相同。

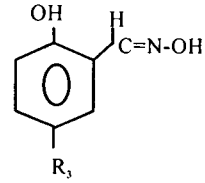
关键词：铜萃取剂；羟酮肟；羟醛肟；抗氧化剂；稳定性
doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.04.011
中图分类号：TD989　**文献标识码**：A　**文章编号**：1000-6532(2013)04-0040-04

1　反应机理研究

肟类化合物的化学结构中有羟亚胺结构C＝N—OH，有碳氮双键、氮原子N的化合价较低，容易发生自由基氧化反应。铜萃取剂的主要成份是羟酮肟和羟醛肟，羟酮肟和羟醛肟的化学结构为：



羟酮肟



羟醛肟

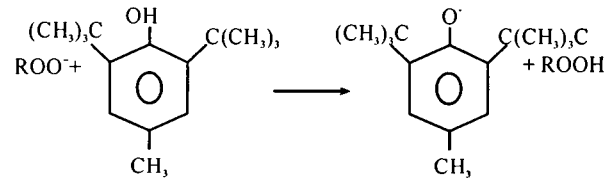
有机物的抗氧化和酚类抗氧化剂的抗氧化机理，国内外学者进行了研究。天津师范大学自然科学系的李铮和刘勤[1]研究了三种受阻酚类抗氧剂的抗氧化基础因素，并从化学结构和抗氧剂防护机理的角度对试验结果作了相应的比较。在氧化降解中，聚合物与氧的反应是自动催化过程，反应初期的主要产物是氢过氧化物在适当条件下分解成活性自由基，该自由基又能与烷烃或氧反应生成新的自由基，这样周而复始地循环，使氧化反应按自由基链式历程进行。以RH代表烷烃分子，整个氧化过程发生的反应可概括为：

$$RH+O_2 \rightarrow R^{\cdot}+HOO^{\cdot}$$

$$R^{\cdot}+O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$$

$$ROO^{\cdot}+RH \rightarrow HOO^{\cdot}+2R^{\cdot}$$

烷基酚类抗氧剂：2,6-二叔丁基对甲苯酚苯环上有烷基分散电子起到稳定自由基的作用，能够与自动氧化中的链增长自由基（$R^{\cdot}$或$ROO^{\cdot}$）反应，使链式反应中断，起到抗氧化作用。



南京大学化学系朱世民、夏秋文和胡宏纹[2]进行了取代苯甲羟醛肟和取代苯乙羟酮肟电化学氧化机理的研究。取代苯甲羟醛肟和取代苯乙羟酮肟在电化学氧化过程中均有亚胺类自由基生成。

大庆石油学院的王娟[3]等研究了酚类抗氧剂的结构特征与发展方向，酚类抗氧剂的活性依赖于取代基的数量和种类。Tetsuto等人[4]以邻位甲氧基酚为例，研究了对位取代基对抗氧活性的影响。

谢风和王东[5]研究了抗氧剂在航空煤油中的应用，酚型和芳胺型抗氧剂已成为现代航空涡轮润滑油最主要的添加剂之一，试验了温度和添加量对抗氧化性能的影响。

本文根据国内外对有机物的抗氧化研究试验，在铜萃取剂中加入多取代酚类有机抗氧化剂，研究了酚类抗氧剂对羟肟类化合物的抗氧化稳定作用。

2　抗氧化试验药品及仪器

收稿日期：2012-12-07；**改回日期**：2013-01-23
作者简介：罗忠岩（1983-），男，主要从事化工、环保、湿法冶金技术研究工作。

万方数据

2.1　抗氧化试验药品

主要试验药品及规格为:抗氧化剂 2246,工业级(南京三森橡塑助剂有限公司);抗氧化剂 2,6 二叔丁基对甲酚(BHT),分析纯(龙岩化学试剂公司);铜萃取剂 ZJ988,工业级(福建紫金选矿药剂有限公司);铜萃取剂 LIX984N,工业级(美国 Cognis 公司)。

2.2　抗氧化试验仪器

JJ-1 增力电动搅拌器(金坛市新航仪表厂);1000mlKDM 调温电热套(华鲁电热仪器有限公司);温度控制仪和分液漏斗。

3　铜萃取剂的抗氧化试验

美国 Cognis 公司生产的铜萃取剂 LIX984N,得到广泛应用,其中加入了改进性能的添加剂,包括抗氧化剂。

福建紫金选矿药剂有限公司生产的铜萃取剂 ZJ988,在国内应用较为广泛。铜萃取剂中的羟醛肟和羟酮肟会被三价铁离子、水中溶解氧和其它无机物氧化,为增加抗氧化性、改进使用性能,进行铜萃取剂的抗氧化试验研究。

3.1　在铜萃取剂中添加氧化剂的氧化试验

为检验抗氧化剂的作用,在铜萃取剂 15%(v/v)的有机溶液 300mL 中加入 30% 过氧化氢 5mL 进行对照试验,第 1 组铜萃取剂 ZJ988 中加入抗氧化剂,第 2 组铜萃取剂 ZJ988 中不加抗氧化剂,第 3 组为铜萃取剂 LIX984N 作参考。分别测定 3 组的萃取性能和液相色谱图,分析抗氧化剂的效果。

配制铜萃取剂 ZJ988 浓度 15%(v/v)的有机溶液 300mL,加抗氧化剂 2,6 二叔丁基对甲酚 0.3g(1g/L)的抗氧化剂,再加入 300mL 标准萃取液(含 Cu^{2+} 6g/L, Fe^{3+} 3g/L, pH = 2.0),在 1000mL 烧瓶中进行搅拌萃取试验,每隔一定时间静置取样进行色谱和性能分析,检测萃取剂的饱和容量。考察加入抗氧化剂对萃取剂抗氧化性能的影响。

3.2　抗氧化对比试验

为比较铜萃取剂 ZJ988 和 LIX984N 的抗氧化稳定性,将两种铜萃取剂进行同样条件的对比萃取试验,根据两种萃取剂的萃取饱和容量判定其稳定性。

分别配制铜萃取剂 ZJ988 和 LIX984N 15%(v/v)浓度的有机溶液,再与 300mL 标准萃取液(含 Cu^{2+} 6g/L, Fe^{3+} 3g/L, pH = 2.0)混合,在 1000mL 烧瓶中进行搅拌萃取试验,每隔一定时间取样,进行色谱和性能分析。本试验测定的 ZJ988 和 LIX984 的初始饱和容量分别为 8.73 g/L 和 7.97 g/L。

4　抗氧化试验结果分析

4.1　抗氧剂 2,6 二叔丁基对甲酚对铜萃取剂抗氧化性的影响

在铜萃取剂中加入过氧化氢的氧化试验主要测定其饱和容量和液相色谱图。铜萃取剂如被氧化,其饱和容量将降低。铜萃取剂的液相色谱图同样可反映其化学结构的变化情况。

铜萃取剂的氧化试验进行 24h 后的数据见表 1。3 组试验数据分别是 ZJ988 中加入抗氧化剂、ZJ988 不加抗氧剂、LIX984N 参考组。

表 1　铜萃取剂氧化试验的饱和容量

Table 1　Saturated capacity of copper extrant oxidation test

名称	氧化前饱和容量/g · L^{-1}	氧化后饱和容量/g · L^{-1}
ZJ988+抗氧化剂	5.31	5.13
ZJ988 不加抗氧化剂	5.31	5.05
LIX984N 参考	4.97	4.88

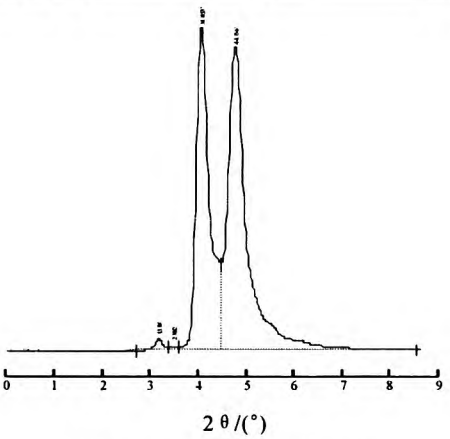


图 1　ZJ988 液相色谱图

Fig. 1　High performance liquid chromatography of ZJ988

序号	保留时间/min	峰面积/%	峰面积	峰高	峰分离度
1	4.053	41.45	4263228	210647	1.06
2	4.756	57.08	5870598	198042	0.00

铜萃取剂氧化试验的液相色谱图分别见图 1-5,图 1 为 ZJ988 本来的液相色谱图、图 2 为 ZJ988 加抗氧化剂的氧化试验色谱图、图 3 为 ZJ988 不加抗氧化剂的氧化试验色谱图、图 4 为 LIX984N 本来的液相色谱图、图 5 为 LIX984N 的氧化试验色谱图。

万方数据

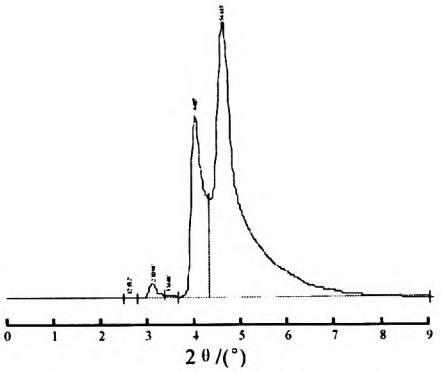


图 2　ZJ988 加抗氧化剂的氧化试验液相色谱图

Fig. 2　High performance liquid chromatography of ZJ988 adding antioxidant

序号	保留时间 /min	峰面积 %	峰面积	峰高	峰分离度
1	4.017	24.24	2428309	126502	0.78
2	4.613	73.51	7363146	191422	0.00

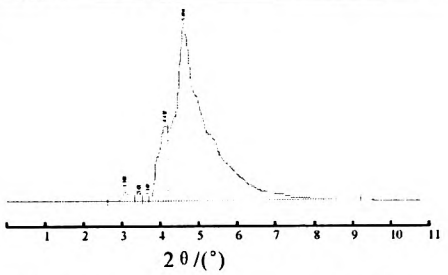


图 3　ZJ988 不加抗氧化剂的氧化试验液相色谱图

Fig. 3　High performance liquid chromatography of ZJ988 not adding antioxidant

序号	保留时间 /min	峰面积 /%	峰面积	峰高	峰分离度
1	4.118	12.35	717670	38264	0.49
2	4.604	86.06	5002288	90806	0.00

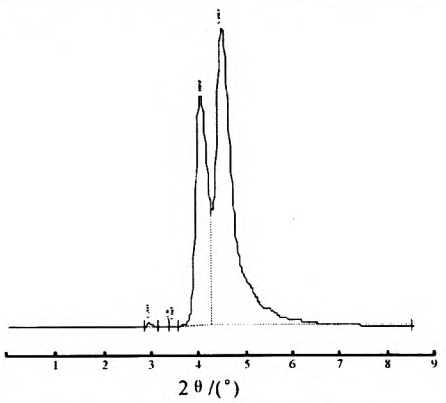


图 4　LIX984N 液相色谱图

Fig. 1　High performance liquid chromatography of LIX984N

序号	保留时间 /min	峰面积 /%	峰面积	峰高	峰分离度
1	4.050	33.42	2908365	159902	0.74
2	4.502	66.22	5763870	206172	0.00

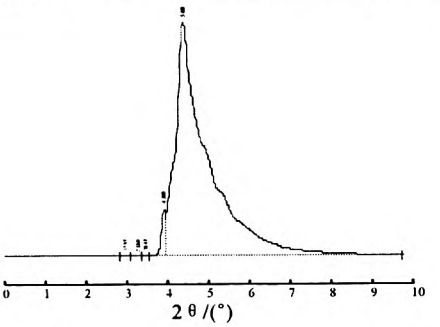


图 5　LIX984N 氧化试验的液相色谱图

Fig. 5　High performance liquid chromatography of LIX984N of oxidation test

序号	保留时间 /min	峰面积 /%	峰面积	峰高	峰分离度
1	3.893	2.776	138678	18018	0.59
2	4.385	96.93	4841633	87832	0.00

铜萃取剂 ZJ988 和 LIX984N 都是羟酮肟和羟醛肟各 50% 组成，其液相色谱图有两个峰，第 1 个色谱峰是羟醛肟、第 2 个色谱峰是羟酮肟。由图 1-5 可看出，铜萃取剂经 H_2O_2 氧化后液相色谱图皆有较大变化，第 1 个羟醛肟峰消失，表明经 H_2O_2 氧化 24 小时后萃取剂中的羟醛肟部分被氧化。从图 2 和图 3 可看出，加抗氧化剂的 ZJ988 羟醛肟峰的变化比没有加抗氧剂羟醛肟峰的变化小，氧化剂的饱和容量 5.13 也比未加抗氧化剂的饱和容量 5.05 大，说明加抗氧化剂确实起到保护羟醛肟的作用。

图 1-5 的第 2 个羟酮肟峰在氧化前后变化较小，说明羟酮肟比羟醛肟稳定，不易被氧化。2008 年 3-5 月份铜萃取剂 ZJ988 的羟醛肟和羟酮肟配比为 4∶1，将其添加到紫金山金铜矿铜湿法厂萃取系统，跟踪分析发现萃取剂的消耗明显增大，液相色谱分析发现羟醛肟峰几乎没有，说明羟醛肟被萃取液中 30-40 g/L 的三价铁离子氧化。通过增加羟酮肟的比例、使羟酮肟和羟醛肟的比例为 1∶1，运行 1 个月经液相色谱分析发现羟醛肟峰的变化较小，表明羟酮肟对羟醛肟起到一定的保护作用、使其不易被三价铁离子氧化。

万方数据

4.2 抗氧化稳定性对比试验

铜萃取剂 LIX984N 是国际知名的品牌,其萃取性能得到国内外的广泛认可。铜萃取剂 ZJ988 在国内逐步得到认识,其抗氧化稳定性需要和 LIX984N 在相同的试验条件下进行较长时间的对比试验进行比较。铜萃取剂的饱和容量直接反映出抗氧化稳定性,本文试验比较两种铜萃取剂的饱和容量随时间的变化情况。抗氧化稳定性对比试验是在标准萃取条件下(含 Cu^{2+}6g/L,Fe^{3+}3g/L,pH=2.0)连续搅拌萃取,每间隔一段时间取样分析其饱和容量。两种铜萃取剂的饱和容量随时间的变化情况见图6。

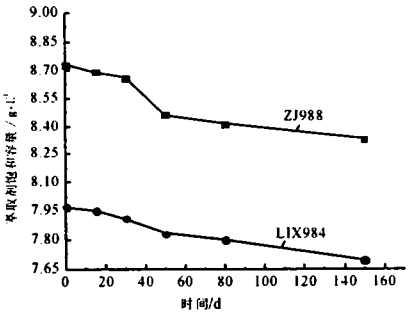


图6　饱和容量与萃取时间变化

Fig. 6　The change of saturated capacity of ZJ988 and LIX984N as the change of extraction time

由图6看出,铜萃取剂 ZJ988 和 LIX984N 两者的饱和容量随萃取时间长而减少、减少的趋势基本一致,说明两种铜萃取剂的抗氧化稳定性基本相同。

5 结　　论

(1)铜萃取剂的主要成份羟酮肟和羟醛肟的化学结构表明其容易被氧化,简要阐述了抗氧化剂对自由基的抗氧化作用和抗氧化机理。

(2)多取代酚类如2,6-二叔丁基对甲苯酚能阻止自由基的自动氧化,起到抗氧化作用。

(3)抗氧剂2,6-二叔丁基对甲酚对铜萃取剂中羟醛肟的抗氧化性提高明显,铜萃取剂加入1g/L的抗氧剂可起到抗氧化作用。

(4)铜萃取剂中的羟酮肟比羟醛肟的抗氧化性好,对萃取剂的抗氧化稳定性至关重要。

(5)铜萃取剂 ZJ988 与 LIX984N 的长时间抗氧化稳定性对比试验表明两者的抗氧化稳定性相同。

参考文献:

[1]李铮,刘克勤.烷基单酚、双酚及多酚抗氧剂在聚合物中抗氧化基础因素的比较研究[J].聚合物与助剂,2004(2):15-20

[2]朱世民,夏秋文,胡宏纹.取代苯甲羟醛肟和取代苯乙羟酮肟电化学氧化机理的研究[J].高等学校化学学报,1993,14(1):1692-1694

[3]王立娟,王鉴,王焱鹏,等.酚类抗氧剂的结构特征与发展方向[J].四川化工,2005,8(4):16-19

[4]Tetsuto Kajiyama Yasukazu Ohkatsu. Effect of para-substituents of phenolic antioxidants[J],Polymer De gradation and Stability,2001 (71):445-452.

[5]谢风,王东.抗氧剂在航空润滑油中的应用[J].合成润滑材料,2004 (3):22-25.

Experimental Study on Antioxidation of Copper Extractant

LUO Zhong-yan, XU Chuang-liang, LIU Ya-jian, PENG Qin-hua

(Zijin Mining Group Co. ,Ltd. ,Shanghang,Fujian,China)

Abstract: The chemical structure of Hydroxy ketoxime and hydroxy aldoxime, the effect of antioxidation function and mechanism of para-substituents of phenolic antioxidants on free radicals was illustrated. The antioxidation experiments of copper extractant ZJ988 and LIX984N showed that 2,6-di-tert-4-metyl phenol can raise antioxidation performance of hydroxy aldoxime of copper extractant and that antioxidation performance of hydroxy ketoxime is better than that of hydroxy aldoxime. The contrast experiments of long period antioxdation stabilization indicated that copper extractant ZJ988 and LIX984N have the same antioxdation stabilization.

Key words: Copper extractant; Hydroxy ketoxime; Hydroxy aldoxime; Antioxidant; ; Stabilization

万方数据