

仲辛基苯氧乙酸萃取 $\text{Cu}(\text{II})$ 的性能研究

王艳芝¹, 韩树民¹, 李德谦²

(1. 燕山大学环境与化学工程系, 河北 秦皇岛 066004)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 吉林 长春 130022)

摘要:采用溶剂萃取法,研究了新型萃取剂——仲辛基苯氧乙酸(CA-12)从盐酸介质中萃取 $\text{Cu}(\text{II})$ 的性能。考察了萃取温度、平衡水相酸度、萃取剂初始浓度、氯离子浓度、铜离子浓度对萃取的影响。实验结果表明:分配比随平衡水相酸度的增加、萃取剂初始浓度的减小而减小;水相中氯离子、铜离子(II)初始浓度对分配比均有明显的影响;仲辛基苯氧乙酸从盐酸介质中萃取 $\text{Cu}(\text{II})$ 的过程为吸热过程,并计算得到其过程热 $\Delta H = 12.77 \text{ kJ/mol}$ 。

关键词:仲辛基苯氧乙酸; $\text{Cu}(\text{II})$; 萃取; 盐酸介质

中图分类号:TF804.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2002)02-0013-03

1 引言

近代工业和尖端科技的发展,对单一稀土纯度的要求越来越高,从而需要人们不断地寻找更加高效的分离工艺。目前,价格低廉的环烷酸在稀土萃取分离工艺中得到广泛应用。但是该萃取剂的主要缺点有:(1)它是一种天然产物的混合物,化学组成极其复杂,且随产地而异,长期使用后,萃取剂的化学成分起变化,影响工艺的稳定性;(2)它需在较高的 pH 值(>5)下才能萃取稀土,而且容易乳化,造成分相困难。因此研究能替代环烷酸分离稀土的新萃取剂以及在此基础上建立新的工艺流程是具有实际意义的。

仲辛基苯氧乙酸(CA-12)是由中国科学院上海有机化学研究所设计和合成的一种新型羧酸类萃取剂,它的化学结构式为 $\text{s-C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ 。叶伟贞等^[1]研究了 CA-12 中加入适当的添加剂时萃取钇及其他稀土的性能;与环烷酸相比,CA-12 萃取剂具有化学组成简单、化学稳定性好、在水

中的溶解度小、萃取酸度低、不易乳化等优点,萃取分离钇与其他稀土的综合性能优于环烷酸,是一种有可能成为替代环烷酸的新萃取剂。张秀英等^[2]研究了 CA-12 在正庚烷溶液中对氯化稀土的萃取机理,为用 CA-12 从稀土中萃取分离钇提供了理论依据。

稀土与非稀土金属杂质的萃取分离是湿法冶金的重要内容。铜、锌等过渡金属离子经常与稀土离子共存,成为稀土的重要杂质元素。因此研究 CA-12 对稀土中金属杂质铜的萃取性能,为 CA-12 新萃取剂的应用提供理论依据,不仅具有理论意义,而且有重要的现实意义。但是,有关 CA-12 对稀土中重要的杂质元素铜的萃取性能研究,目前还未见文献报道。本文研究了氨水皂化 CA-12 从盐酸介质中萃取 $\text{Cu}(\text{II})$ 的性能。

2 实验

CA-12 由中国科学院上海有机化学研究所提供,纯度 $>93\%$,配成正庚烷溶液后,依次用烧碱、盐酸、蒸馏水洗涤纯化,使用前

用氨水皂化。 CuCl_2 溶液由分析纯试剂配制, 用 NaCl 维持水相离子强度 $I=1.0$ 。其他试剂均为分析纯。

萃取平衡实验在萃取管中进行, 两相体积比为 $1/1(5.0\text{mL}/5.0\text{mL})$, 在 $30\pm 1^\circ\text{C}$ (除温度实验外) 恒温 20min 后, 振荡 40min (探索实验表明 25min 已达平衡)。静止分相后, 取水相用 PHS-3 型酸度计测定其酸度, 并用 EDTA 容量法测定 $\text{Cu}(\text{II})$ 的浓度。有机相中 $\text{Cu}(\text{II})$ 由差减法得到, 从而求得分配比 D 。

3 结果与讨论

3.1 平衡水相酸度对分配比的影响

实验结果如图 1 所示。由图 1 可知, 平衡水相酸度对萃取影响很大, 并且分配比随平衡水相酸度的增加而减小, 且 $\log D - \text{pH}$ 呈线性关系。这与文献[2]中氨水皂化 CA-12 萃取氯化稀土的情况类似, 也符合羧酸类萃取剂的一般规律。所以 CA-12 从盐酸介质萃取 $\text{Cu}(\text{II})$ 时, 平衡水相酸度可以控制在 $\text{pH}=2.0\sim 4.0$ 范围内。

3.2 萃取剂初始浓度对分配比的影响

实验结果如图 2 所示。由图 2 可知, 随着萃取剂初始浓度的降低, 分配比减小, 但当萃取剂浓度减少到一定程度时, 浓度的变化对分配比的影响愈来愈小。这也符合萃取的一般规律。

3.3 水相中氯离子初始浓度对分配比的影响

实验结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着水相中氯离子初始浓度增加, 分配比增大。这说明 Cl^- 参与了萃取反应, 但是参与萃取的 Cl^- 的量还有待于进一步研究确定。

3.4 铜离子初始浓度对分配比的影响

图 4 示出铜离子初始浓度对分配比的影响。由图 4 可知, 铜离子初始浓度对萃取效果有明显的影

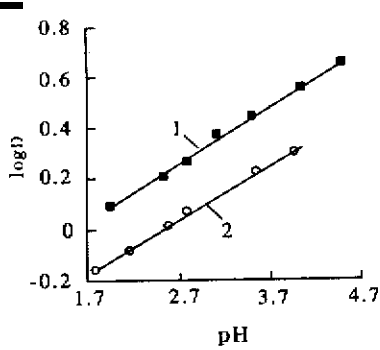


图 1 平衡水相酸度对分配比的影响

- 1. $c(\text{HA})=0.1001\text{mol/L}, c(\text{Cu}^{2+})=0.01929\text{mol/L}$
- 2. $c(\text{HA})=0.1004\text{mol/L}, c(\text{Cu}^{2+})=0.02099\text{mol/L}$

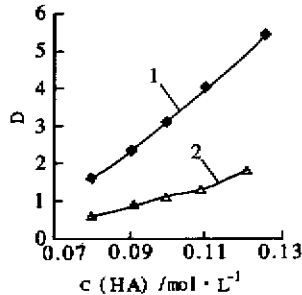


图 2 萃取剂初始浓度对分配比的影响

- 1. $c(\text{Cu}^{2+})=0.01124\text{mol/L}, \text{pH}=2.00$
- 2. $c(\text{Cu}^{2+})=0.01367\text{mol/L}, \text{pH}=2.00$

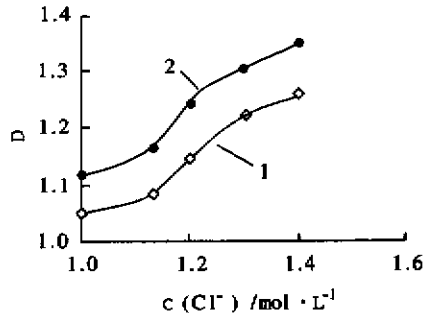


图 3 水相中氯离子初始浓度对分配比的影响

- 1. $c(\text{Cu}^{2+})=0.01439\text{mol/L}, c(\text{HA})=0.1004\text{mol/L}, \text{pH}=2.00$
- 2. $c(\text{Cu}^{2+})=0.01439\text{mol/L}, c(\text{HA})=0.1007\text{mol/L}, \text{pH}=2.00$

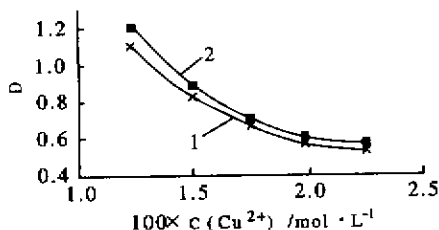


图 4 铜离子初始浓度对分配比的影响

1. $c(\text{HA}) = 0.1007 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.20$ 2. $c(\text{HA}) = 0.1007 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.00$

温度是萃取过程中的另一个重要参数。

在一定的实验条件下, D 与反应平衡常数是线性关系^[3], 即 $\ln D = \ln D_0 - \Delta H/RT$ 。实验结果如图 5 所示。由图 5 可知: 直线 1 方程式为: $\ln D = -1459.8 \frac{1}{T} + 5.1526$, 直线 2 方程

式为: $\ln D = -1612.3 \frac{1}{T} + 5.1481$ 。由直线斜率求得皂化 CA-12 从盐酸介质中萃取 $c(\text{Cu}^{2+})$ 的过程热 $\Delta H = 12.77 \text{ kJ/mol}$ 。由过程热可知: 皂化 CA-12 萃取 $c(\text{Cu}^{2+})$ 的过程为一吸热过程, 升温对萃取有利。但由于热效应很小, 所以一般萃取操作宜在常温下进行。

4 结 论

仲辛基苯氧乙酸从盐酸介质中萃取 Cu(Ⅱ) 时相关因素的影响为:

(1) 分配比随平衡水相酸度的增大而减小;

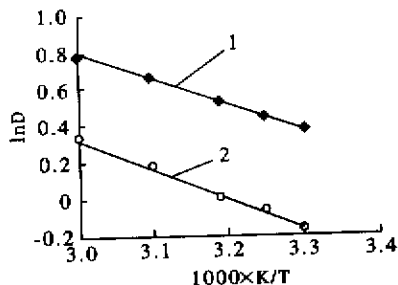


图 5 温度对分配比的影响

1. $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01113 \text{ mol/L}$, $c(\text{HA}) = 0.1004 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.00$ 2. $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01455 \text{ mol/L}$, $c(\text{HA}) = 0.1004 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.00$

小; 随萃取剂初始浓度的减小而减小; 随温度升高而增大。

(2) 在萃取过程中, 氯离子参与了萃取反应; Cu(Ⅱ) 以何种形式被萃取尚待研究。

(3) 该萃取过程为放热过程, 其过程热 $\Delta H = 12.77 \text{ kJ/mol}$ 。

参考文献:

- 倪嘉缙, 洪广言. 稀土新材料及新流程进展[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 3~4.
- 张秀英, 薄其兵, 陆军, 等. 仲辛基苯氧乙酸萃取稀土(Ⅲ)的机理[J]. 应用化学, 2000, 17(2): 198~200.
- 李以圭. 金属溶剂萃取热力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1986. 100~110.

Extraction Performance of Cu(Ⅱ) with Sec-Octylphenoxy Acetic Acid

WANG Yan-zhi¹, HAN Shu-min¹, LI De-qian²

(1. Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei, China)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun, Jilin, China)

Abstract: The extraction performance of Cu(Ⅱ) with a new kind of extractant, ammonized sec-octylphenoxy acetic acid (CA-12), from HCl medium was studied. The influence of extraction temperature, aqueous equilibrium acidity, the original concentration of extractant, Cl^- and Cu^{2+} on extraction was also tested. The results indicated that the distribution ratio was reduced with aqueous equilibrium acidity increased, the extractant original concentration reduced and extraction temperature reduced. The influence of both Cl^- and Cu^{2+} original concentration in aqueous phase on distribution ratio was also obvious. The thermodynamic function value of the process was calculated as 12.77 kJ/mol .

Key words: Sec-octylphenoxy acetic acid; Cu(Ⅱ); Extraction; HCl medium