



羟肟萃取剂 LIX984N 酸解和 铜萃取分相性能

刘晓荣¹, 申君辉¹, 刘妍君², 朱延号¹, 张皓¹

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418;

2. 上海应用技术大学 工程创新学院, 上海 201418)

摘 要: 铜溶剂萃取时, 萃取剂与硫酸溶液接触将促发其降解。研究羟肟萃取剂 LIX984N 的酸解行为及其对萃取分相性能的影响。结果表明: 酸降解使肟基结构破坏, LIX984N 中 5-壬基水杨醛肟降解生成 2-羟基-5-壬基苯甲醛、2-羟基-5-壬基乙酰苯酮肟降解生成 2-羟基-5-壬基苯甲酮; 有机相与浓硫酸溶液接触 30 h 后, 萃余液表面张力从 56.4 mN/m 降至 38.1 mN/m, 铜萃取分相速率明显降低, 萃余液中有机相夹带量、溶解量显著增大, 有机相流失现象加重。研究发现夹带是萃余液中有机相流失的主要形式, 接触 50 h 时夹带量在有机相流失总量中占 61%。

关键词: 铜溶剂萃取; 羟肟萃取剂; 降解; 分相; 萃余液夹带

文章编号: 1004-0609(2017)-04-0818-07

中图分类号: TF111.3

文献标志码: A

羟肟类萃取剂是富集、分离铜离子的高效萃取剂, 其成功开发是铜湿法冶金发展的里程碑。其中, LIX984N 极具代表性, 它是有效成分 5-壬基水杨醛肟 (LIX860N)、2-羟基-5-壬基乙酰苯酮肟 (LIX84) 以及改质剂 4-壬基酚在高闪点煤油中的混合物, 三者相对含量(体积分数)比为 1:2:5。LIX984N 兼有醛肟的高效萃取性能和酮肟优良的反萃取性能, 在国内应用广泛。

铜溶剂萃取生产中, 减少萃取剂损失是控制成本的重点。萃取剂通常通过夹带、溶解、挥发、降解等方式而损失, 其中水相夹带和溶解造成萃取剂流失, 降解造成萃取剂功能丧失, 两者是造成萃取剂损失的主要原因。羟肟萃取剂使用过程中会发生氧化、还原、水解、异构、光解等降解反应, 使肟功能团破坏而逐渐老化, 造成萃取效率降低, 界面乳化加重, 生产成本增加^[1-5]。

不同的羟肟萃取剂有不同的降解途径。WHEWELL 等^[6]研究了几种羟肟类萃取剂的降解现象, 认为 LIX63 和 SME529 在有机体相内与 H_2SO_4 水解产物 $\text{HLIX63}^+\cdot\text{HSO}_4^-\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 发生反应而降解, 生成酮类化合物; LIX65N 和 P5100 的降解是界面过程, 与有机相中夹带的水和酸无关。SPERLING 等^[7-8]认为, 与硫酸的长期接触和光照是 5-十二烷基水杨醛肟

降解的主要原因, 萃取剂可快速与浓硫酸进行不可逆反应脱去羟基, 可鉴定出酸解的一个组分带有 σ -羟基肟和羧基两个功能团, 还有许多酸解产物难以鉴定。羟肟类萃取剂与浓硫酸反应也会通过脱水作用产生异噁唑类降解产物^[9-10]。LIU 等^[11]的研究表明, LIX984N 会通过贝克曼重排、水解等机理逐渐降解, 降解产物可能含羰基、羧基、羟基及酰胺等基团。BARNARD 等^[12-13]研究了有机酸、温度、金属离子、工艺参数等对 5, 8-二乙基-7-羟基-十二烷-肟 (LIX63) 稳定性的影响, 结果表明, 在 LIX63/Versatic 10/TBP 协萃体系中, LIX63 化学稳定性最差, 降解产物为 5, 8-二乙基-6, 7-十二烷基二元酮。徐志刚等^[14]研究了硝酸根和高锰酸根对几种醛肟或酮肟萃取剂降解的影响, 认为酸性条件下, 硝酸根能与羟肟萃取剂发生取代反应, 生成硝基醛肟或硝基酮肟, 两种酸根均加速羟肟萃取剂的降解, 增加分相时间, 加重界面乳化现象。

羟肟萃取剂由于成分、结构复杂, 对其化学稳定性的研究较为困难。目前, 对羟肟萃取剂降解的研究主要关注降解的影响因素和产物鉴定。萃取剂降解破坏肟官能团, 使有机相载铜能力下降、萃取动力学速率降低的事实不言而喻。迄今为止, 少见萃取剂降解对其他萃取性能影响的相关报道。鉴于此, 本文作者

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474150)

收稿日期: 2016-03-11; **修订日期:** 2016-06-23

通信作者: 刘晓荣, 教授, 博士; 电话: 021-60873439; E-mail: xrlu@sit.edu.cn

研究了 LIX984N 与浓硫酸接触发生的酸降解及其对萃取分相速率、萃余液夹带等性能的影响, 旨在揭示萃取过程中 LIX984N 结构性能的变化及其对生产造成的影响, 为维护萃取性能和工艺运行稳定、降低生产成本奠定一定的理论与实验基础。

1 实验

1.1 实验原材料

实验用羟肟萃取剂 LIX984N 由巴斯夫(中国)有限公司提供, 260[#]商品工业磺化煤油作稀释剂。参照江西德兴铜业有限公司堆浸厂生产实际, 有机相中 LIX984N 常规浓度(体积分数)为 2.5%; 萃原液成分为 0.25 g/L Cu^{2+} 、0.50 g/L Fe^{2+} , 用分析纯试剂 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等配制, 用 5 mol/L 的 H_2SO_4 和 NaOH 调整 pH 值。

1.2 实验方法

1.2.1 萃取剂酸解实验

将 LIX984N 体积分数为 80% 的有机相与 160 g/L 浓硫酸溶液在特制萃取槽^[3]中持续混合, 用增力电动搅拌机搅拌(转速为 450 r/min), 相比 1:1, 保持水相为连续相。混合一定时期, 对有机相取样进行 FTIR 和 GC-MS 检测。定期取出一定量有机相, 稀释至 LIX984N 体积分数为 2.5%, 进行 1.2.2 萃取实验。

1.2.2 萃取实验

萃取实验在特制萃取槽中进行, 搅拌速度 450 r/min, 相比 1:1, 混合 10 min, 保持水相为连续相。萃取结束后测萃取分相速率, 分相结束后检测萃余液各项 COD 值、表面张力等。

1.3 性能表征

1.3.1 分相速率表征方法

萃取实验结束, 两相界面清晰后, 记录分相时间, 按式(1)计算分相速率:

$$v = \frac{h}{t} \quad (1)$$

式中: v 为分相速率, mm/s; h 为有机相层高, mm; t 为分相时间, s。

1.3.2 萃余液性能表征方法

用 COD-571 型化学需氧量测定仪测量萃余液 COD, 间接表征有机相在萃余液中的流失程度。测量萃原液、萃余液以及萃余液离心分离后下层清洁溶液的 COD 值, 单位为 mg/L, 然后按式(2)、(3)、(4)分别

计算萃余液中有有机相流失总量 COD_L 、溶解量 COD_D 和夹带量 COD_E :

$$\rho(\text{COD}_L) = \rho(\text{COD}_{\text{萃余液}}) - \rho(\text{COD}_{\text{萃原液}}) \quad (2)$$

$$\rho(\text{COD}_D) = \rho(\text{COD}_{\text{萃余液离心后}}) - \rho(\text{COD}_{\text{萃原液}}) \quad (3)$$

$$\rho(\text{COD}_E) = \rho(\text{COD}_L) - \rho(\text{COD}_D) \quad (4)$$

用最大泡压法测定萃余液表面张力。

1.3.3 气相色谱-质谱联用分析(GC-MS)

用 Agilent7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪检测有机相成分, 用甲基聚硅氧烷(DB-5)毛细管色谱柱分析萃取有机相中的极性物质, 将萃取有机相溶解在氯仿溶液中, 样品进口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 分流比 25:1。柱温升到 120 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 180 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 280 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 最后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 6 min。

1.3.4 红外光谱分析(FTIR)

采用 Nicolet 380 型智能傅立叶红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific, 美国)分析有机相成分。

2 结果与讨论

2.1 LIX984N 的酸解

萃取与反萃循环过程中, 有机相与酸性浸出液和浓硫酸反复接触, 促发羟肟萃取剂降解, 直接表现为分子结构的变化。

图 1 所示为有机相未与浓硫酸液接触过及与浓硫酸液持续混合 120 h 后的 FTIR 谱。图 1 中 1632 cm^{-1} 为肟基— $\text{RC}=\text{NOH}$ 中 $\text{C}-\text{N}$ 键的振动吸收峰, 与苯环的振动吸收峰重合; 1632 cm^{-1} 、1493 cm^{-1} 处的吸收峰说明苯环的存在, $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰在 1267 cm^{-1} 处, — $\text{RC}=\text{NOH}$ 中 $\text{N}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰位于 1012~1126 cm^{-1} ; 2956 cm^{-1} 、2926 cm^{-1} 、2872 cm^{-1} 为— CH_2 —、— CH_3 基团中 $\text{C}-\text{H}$ 键的振动吸收峰, 其弯曲振动峰位于 1460 cm^{-1} 和 1377 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} 处为 OH^- 特征吸收峰^[15]。

对比图 1 中两条谱线可知, 有机相与浓硫酸液接触 120 h 后, — $\text{RC}=\text{NOH}$ 基团中的 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{O}$ 键的伸缩振动特征峰消失, 苯环的特征峰变强; 3500 cm^{-1} 处 OH^- 振动峰谱带变宽, 且呈现缔合羟基的不对称大宽峰典型特征, 说明可能 OH^- 浓度增大, 因分子间的缔合作用形成分子间氢键, 使原羟基键的力常数变小; — CH_2 —、— CH_3 的伸缩振动、弯曲振动在酸

降解后谱带强度均减弱,说明分子振动过程中偶极矩变化减小,可能是因降解后分子对称性增加或极性降低,使得吸收谱带变弱,也可能是与降解后产生的羟基信频吸收耦合的结果;1600~1000 cm^{-1} 间泛频区谱带特征变化明显,1050 cm^{-1} 、1218 cm^{-1} 处出现较强的新吸收峰,1050 cm^{-1} 属醇中 C—O 键的伸缩振动,1218 cm^{-1} 处为羟基 O—H 面内弯曲震动特征吸收峰;1330~670 cm^{-1} 间指纹区复杂化,峰形特征明显,1288 cm^{-1} 应为酚分子中 C—O 伸缩振动,810 cm^{-1} 、750 cm^{-1} 处的强吸收为苯环 1、2、5 取代后芳香 C—H 键的特征面处弯曲振动峰,830 cm^{-1} 处的吸收表明苯环有对位取代。由以上分析推断, LIX984N 酸降解使胍基结构破坏,产生了含羰基、羟基的降解产物,产物中包含邻、对位取代苯环及烷链等分子结构。

为进一步揭示 LIX984N 的酸解行为,利用 GC-MS 分析有机相与浓硫酸接触前、后其组成结构的变化。图 2 所示为未与浓硫酸接触过的有机相离子流色谱图。图 2(a) 中 10~14 min 间有 3 簇主峰,各簇中典型特征峰的质谱图分别如图 2(b)、(c)、(d) 所示。由各质谱图分子离子峰可知,1 簇代表 4-壬基酚 MS($m/z=220$)及其同系物,2 簇代表 5-壬基水杨醛胍 MS($m/z=263$)及其同系物,3 簇代表 2-羟基-5-壬基乙酰苯酮胍 MS($m/z=277$)及其同系物,三者为 LIX984N 中已知的主要成分。而流出时间为 4~8 min 间的小峰则为煤油中碳数不同的饱和烷烃以及煤油带入的少量极性杂质。

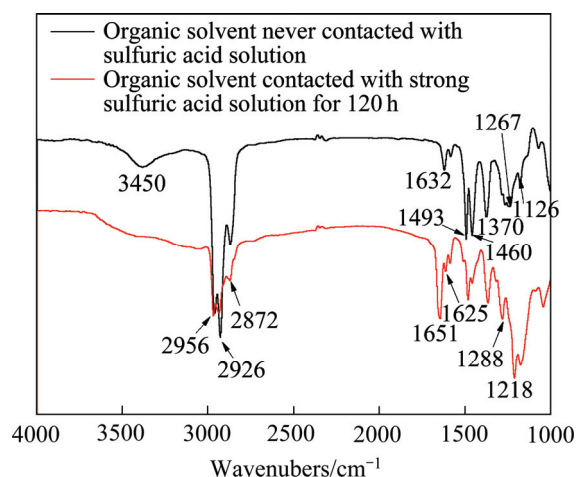


图 1 有机相 FTIR 图

Fig. 1 FTIR pattern of organic solvent

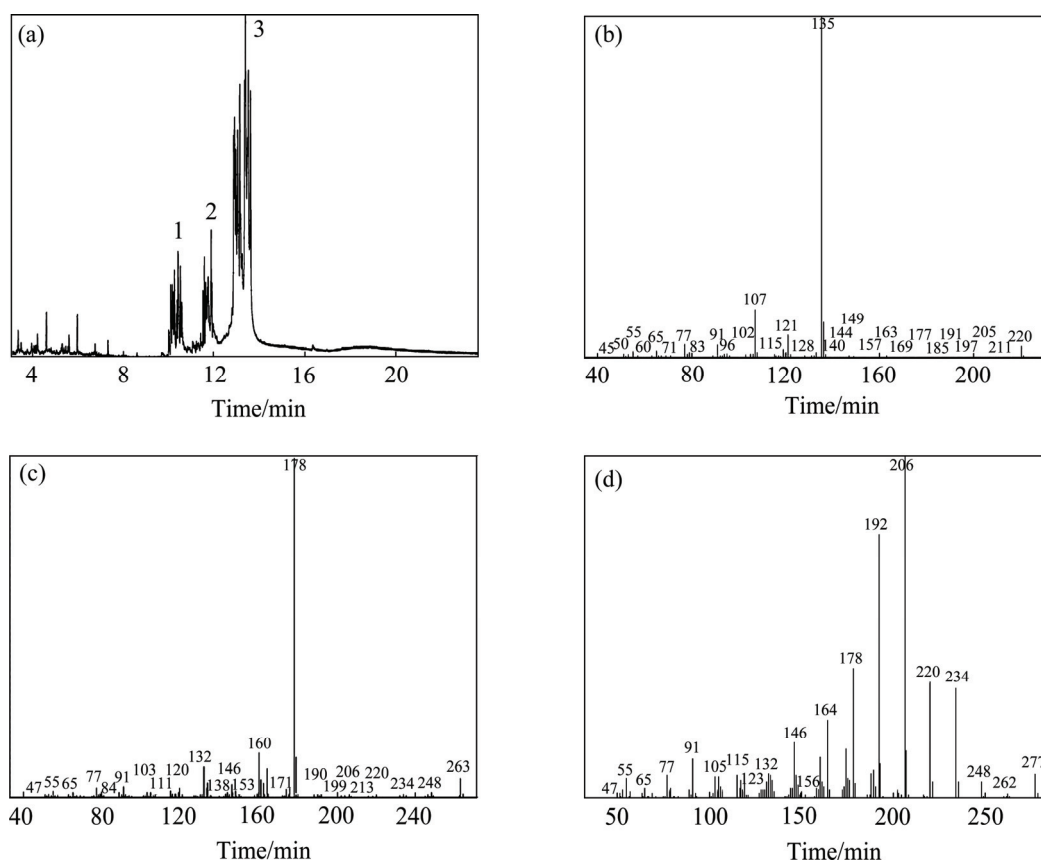
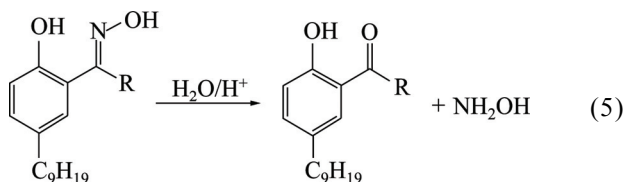


图 2 未与浓硫酸接触过的有机相离子流色谱图

Fig. 2 Chromatogram of organic solvent never contacted with sulfuric acid solution: (a) Full spectrum; (b) Characteristic peaks of 1 cluster spectrum; (c) Characteristic peaks of 12 cluster spectrum; (d) Characteristic peaks of 3 cluster spectrum

与浓硫酸接触 120 h 后的有机相离子流色谱图如图 3 所示。与图 2(a)相比, 流出时间 10~14 min 间峰丰度显著减小, 而 4~8 min 间峰的高度则显著增大(见图 3(a)), 说明有机相在与浓硫酸长时间接触后发生明显降解, LIX984N 的主要成分明显减少, 生成了相对分子质量较小的物质。根据质谱图特征和数据库分析, 发现流出时间 10~12 min 间有 2-羟基-5-壬基苯甲醛(m/z : 248, 136, 107)(见图 3(b))、2-羟基-5-壬基苯甲酮(m/z : 263, 234, 192)(见图 3(c))和对叔戊基苯酚(m/z : 163, 149, 135)(见图 3(d))存在。GC-MS 分析所揭示以上降解产物的出现, 恰与 FITR 的分析结果相印证。

LIX984N 中的羟肟在硫酸催化条件下会发生水解反应, 生成醛、酮类物质, 其反应方程式如下^[11]:



在本研究条件下, 式(5)中 R 为氢时, 降解产物为 2-羟基-5-壬基苯甲醛($m/z=248$); R 为甲基时, 降解产物为 2-羟基-5-壬基苯甲酮($m/z=263$)。生成的对叔戊基苯酚(m/z : 163, 149, 135)可能是壬基酚在酸性条件

下的降解产物^[16]。

2.2 LIX984N 降解对铜萃取分相性能的影响

2.2.1 LIX984N 降解对分相速率的影响

分相速率定义为萃取混合结束后, 当有机相与水相界面变清晰时, 有机相层高与分相时间的比, 用以表征互不相溶的两相分离的速度。有机相与酸接触对分相的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 随有机相与浓硫酸接触时间延长, 萃取分相速率降低, 混合 30 h 后分相速率降低更明显。可见, LIX984N 酸解会降低萃取分相速率。

分相速率取决于连续相中有机相液滴的聚结行为, 因此界面张力是影响萃取分相的主导因素。LIX984N 降解生成的 2-羟基-5-壬基苯甲醛、2-羟基-5-壬基苯甲酮、对叔戊基苯酚等产物均属表面活性物质, 喜积累在有机相-水相界面, 从而降低界面能, 使液滴稳定性提高。有机相与浓硫酸接触时间越长, 降解产生的表面活性物质越多, 界面能对萃取分相的阻碍则越明显。

2.2.2 LIX984N 降解对萃余液中有机相流失的影响

通常, 萃取混合结束后, 有机相和水相难以在短时间内完全分离, 部分有机相会以乳化液滴的形式夹

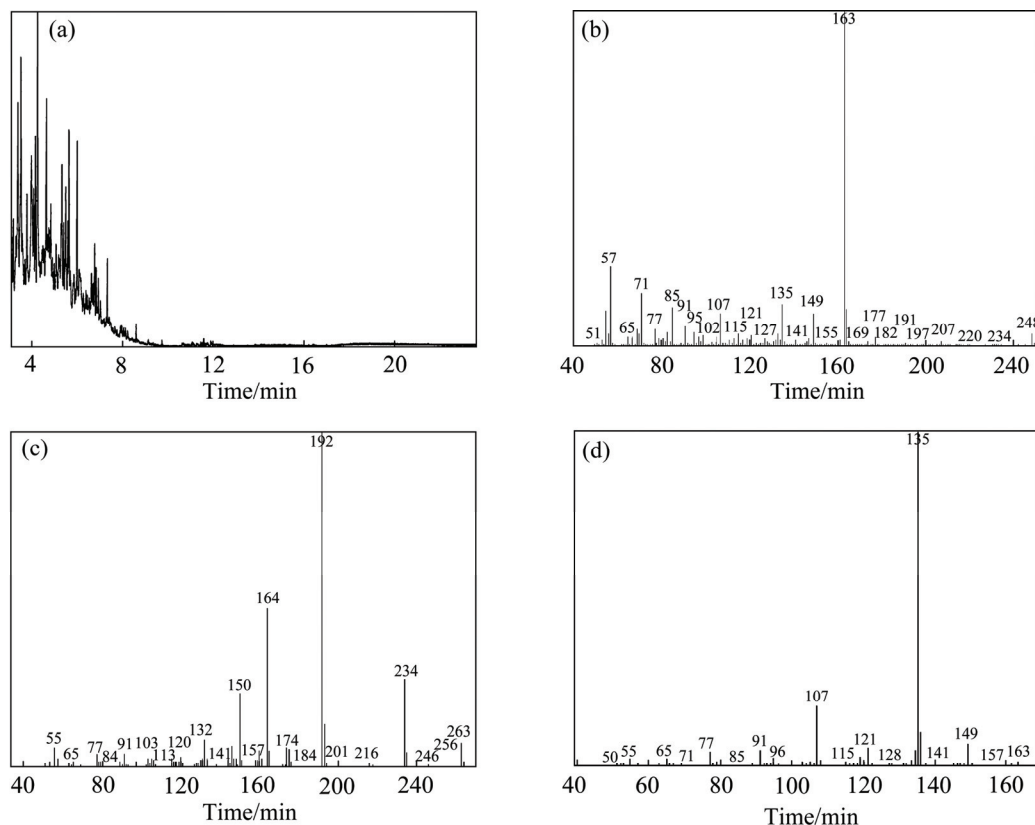


图 3 与浓硫酸接触 120 h 后有机相离子流色谱图

Fig. 3 Chromatogram of the organic solvent contacted with strong sulfuric acid solution for 120 h: (a) Full spectrum; (b) 2-hydroxy-5-nonylbenzaldehyde; (c) 2-hydroxy-5-nonylacetophenone; (d) P-tert-amylphenol

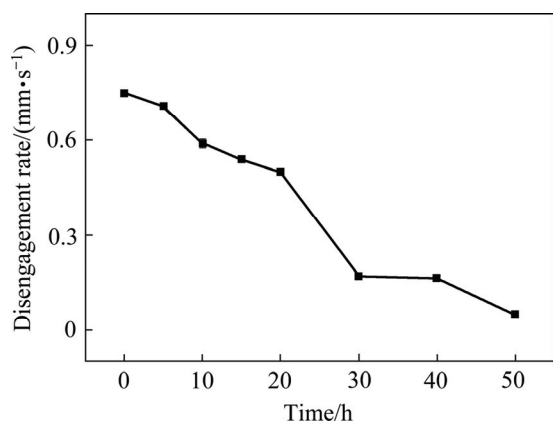


图4 有机相与酸接触对分相的影响

Fig. 4 Effect of organic solvent contacted with strong sulfuric acid solution on phase disengagement (LIX984N ϕ =2.5%, extract solution pH=2.0, O/A=1:1, t =10 min, θ =25 °C)

带于萃余液, 此外还有少量有机相溶解于萃余液, 造成有机相流失。LIX984N 酸解对萃余液中有机相流失的影响如图 5 所示。由图 5 可见, 采用与浓硫酸短期接触(小于 10 h)的有机相萃取时, 萃余液中有机相流失总量(用 COD_L 表征)、夹带量(用 COD_E 表征)、溶解量(用 COD_D 表征)均比用未与浓硫酸接触过的有机相萃取时低, 且 COD_L 和 COD_D 随有机相与浓硫酸接触时间延长降低趋势较明显, 夹带量基本不变; 与酸接触 10~30 h, 萃余液 COD_L 、 COD_E 、 COD_D 基本稳定不变; 当与酸接触时间大于 30 h 后, 萃余液 COD_D 、 COD_E 、 COD_L 均显著增加。同时发现, COD_E 始终高于 COD_D , 且两者之差随接触时间延长呈增加趋势, 50 h 时夹带量在有机相流失总量中的占比达 61%, 说明夹带是萃余液中有机相流失的主要形式。

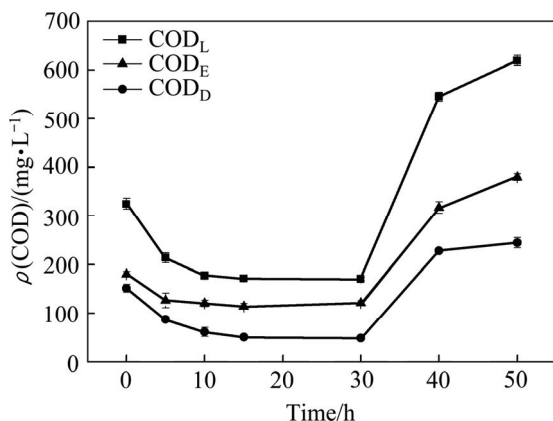
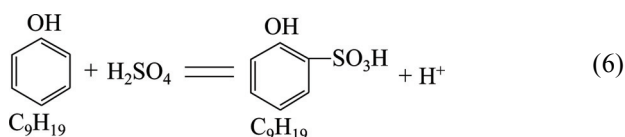


图5 LIX984N 酸降解对萃余液中有机相流失的影响

Fig. 5 Effect of LIX984N degradation on lost organic solvent in raffinate (LIX984N ϕ =2.5%, extract solution pH=2.0, O/A=1:1, t =10 min, θ =25 °C)

萃余液中夹带的有机相以 O/W 型乳化液滴的形式存在, 乳化液的稳定性与其中所含表面活性成分密切相关。LIX984N 中的 2-羟基-5-十二烷基水杨醛肟、2-羟基-5-壬基苯乙酮肟和改质剂壬基酚均为表面活性物质, 萃取剂和煤油中还存在少量极性杂质成分, 如 LIX984N 中的苯酚、1-(2-羟基苯) 乙酮、2-乙基己酸, 煤油中的甲基萘、环氧壬烷、环氧癸烷、2-十二烷基硫醇等, 它们均具有表面活性。当有机相与硫酸溶液接触, 其中许多杂质成分会发生亲电取代的磺化反应, 如在本实验条件下强硫酸与壬基酚可能发生式(6)的磺化反应^[11]:



此外, 苯酚可能磺化生成邻羟基苯磺酸、甲基萘可能磺化生成甲基萘磺酸等, 由于温度及硫酸浓度低磺化反应缓慢进行, 磺化产物的水溶性和表面活性均较高, 它们逐渐溶于硫酸溶液而使有机相中所含极性成分逐渐减少, 当有机相取样稀释进行萃取时, 萃余液 COD_D 也相应逐渐降低; 而当有机相与浓硫酸溶液接触 30 h 以后, LIX984N 开始明显降解, 生成的极性两亲物质如 2-羟基-5-壬基苯甲醛、2-羟基-5-壬基苯甲酮等积累在两相界面, 导致萃余液表面张力急剧降低(见图 6), 有机液滴平均粒径减小, 稳定性提高, 使萃余液中夹带和溶解的有机相量均明显增加, 有机相流失现象加重; 同时, 液滴稳定性提高使萃取后分相困难, 分相速率明显降低(见图 4)。

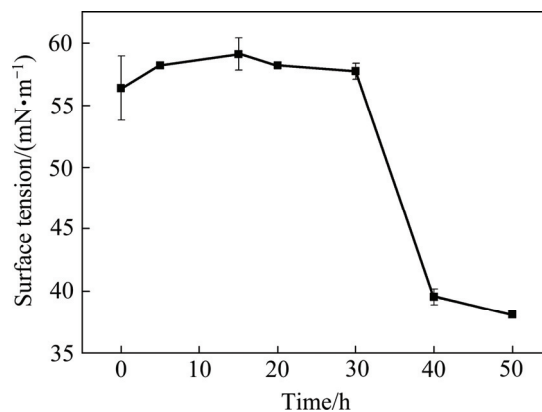


图6 表面张力随有机相与酸接触时间的变化

Fig. 6 Changes of raffinate surface tension with contact time (O/A=1:1, extract solution pH=2.0, LIX984N ϕ =2.5%, t =10 min, θ =25 °C)

3 结论

1) 羟肟萃取剂与无机酸的反应是降解的主要原因之一, 酸降解使肟基结构破坏, 生成许多相对分子量较小的物质。水解是羟肟萃取剂降解的途径之一, LIX984N 中两种有效成分降解分别生成 2-羟基-5-壬基苯甲醛、2-羟基-5-壬基苯甲酮。

2) 羟肟萃取剂降解对萃取分相、萃余液中有机相流失等性能产生不利影响。随有机相与浓硫酸接触时间增加, 萃取分相速率降低, 混合 30 h 后分相速率降低尤为明显, 且萃余液中有机相夹带量、溶解量及流失总量均显著增加。夹带是萃余液中有机相流失的主要形式, 接触 50 h 时夹带量在有机相流失总量中占 61%。

3) 有机相与硫酸溶液接触 30 h 后羟肟萃取剂降解明显, 萃余液表面张力从 56.38 mN/m 降至 38.1 mN/m, 降解生成表面活性物质是使分相速率降低、有机相在萃余液中的流失现象加重的重要原因。

REFERENCES

- [1] 刘晓荣, 邱冠周, 胡岳华, 杨俊和, 金鸣林. 铜溶剂萃取 O₂W 型乳化液的结构稳定性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(6): 929-932.
LIU Xiao-rong, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, YANG Jun-he, JIN Ming-lin. Framework-dependent stability of oil-in-water emulsions[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2005, 36(6): 929-932.
- [2] 刘晓荣, 邱冠周, 胡岳华, 徐 兢. 铜溶剂萃取界面乳化物极限聚结机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 582-586.
LIU Xiao-rong, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, XU Jing. Mechanism of limited coalescence of interfacial emulsion in copper solvent extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 582-586.
- [3] 申君辉, 刘晓荣, 李 慧, 刘妍君, 盛赵旻. 铜溶剂萃取萃余液夹带行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(6): 1772-1777.
SHEN Jun-hui, LIU Xiao-rong, LI Hui, LIU Yan-jun, SHENG Zhao-min. Organic phase entrainment in aqueous raffinate coming from copper solvent extraction[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(6): 1772-1777.
- [4] 李晓晖, 周桂英, 黄松涛, 温建康, 丁建南. 硫化镍钴矿微生物浸出液萃取除杂过程中界面乳化物的形成[J]. 中国有色金
属学报, 2015, 25(4): 1086-1092.
LI Xiao-hui, ZHOU Gui-ying, HUANG Song-tao, WENG Jian-kang, DING Jian-nan. Interfacial crud formation in extraction process of nickel and cobalt sulfide ore bioleaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4): 1086-1092.
- [5] 周桂英, 阮仁满, 温建康. 铜溶剂萃取过程降解产物对界面乳化物形成的作用机理[J]. 金属矿山, 2009(11): 47-49.
ZHOU Gui-ying, RUAN Ren-man, WEN Jian-kang. Effect mechanism of degradation product on the formation of interfacial emulsification during copper solvent extraction[J]. Metal Mine, 2009(11): 47-49.
- [6] WHEWELL R J, FOAKES H J, HUGHES M A. Degradation in hydroxyoxime solvent extraction systems[J]. Hydrometallurgy, 1981, 7(1/2): 7-26.
- [7] SPERLING R P, SONG Y, MAEAL E. Organic constituents of cruds in Cu solvent extraction circuits. I. Separation and identification of diluents-soluble compounds[J]. Hydrometallurgy, 1998, 50(1): 1-12.
- [8] SPERLING R P, SONG Y, MAEAL E. Organic constituents of cruds in Cu solvent extraction circuits. II. Photochemical and acid hydrolytic reactions of alkaryl hydroxyoxime reagents[J]. Hydrometallurgy, 1998, 50(1): 23-38.
- [9] HALEY M F, YATES K. The photochemistry of carbon-nitrogen multiple bonds in aqueous solution. 1. Aromatic oximes, oximer ethers and nitriles[J]. J Org Chem, 1987, 52(9): 1817-1824.
- [10] HALEY M F, YATES K. The photochemistry of carbon-nitrogen multiple bonds in aqueous solution. 2. o-Hydroxy-substituted aromatic oximes and oximer ethers[J]. J Org Chem, 1987, 52(9): 1825-1830.
- [11] LIU X R, QIU G Z, HU Y H. Degradation of LIX984N and its effect on interfacial emulsion[J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(6): 668-672.
- [12] BARNARD K R, URBAN M D. The effect of temperature on hydroxyoxime stability in the LIX63-Versatic 10-tributyl phosphate synergistic solvent extraction system under synthetic nickel laterite conditions[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(3/4): 245-251.
- [13] TURNER N L, BARNARD K R. The effect of individual complexed metals on hydroxyoxime stability in the LIX63-Versatic10-tributyl phosphate synergistic solvent extraction system under synthetic nickel laterite extract conditions[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117/118: 79-85.
- [14] 徐志刚, 邹潜, 汤启明, 李 建, 王朝华. 硝酸根和高锰酸根对铜萃取剂降解作用的影响[J]. 湿法冶金, 2014, 33(3): 199-202.
XU Zhi-gang, ZHOU Qian, TANG Qi-ming, LI Jian, WANG

- Chao-hua. Influence of nitrate and permanganate on degradation of copper extractants[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(3): 199–202.
- [15] LIU Xiao-rong, LI Hui, LIU Yan-jun, SU Chang, SAND W. Impact of entrained and dissolved organic chemicals associated with copper solvent extraction on *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2015, 157(1): 207–213.
- [16] 郝瑞霞, 梁 鹏, 赵 曼. 壬基酚初级生物降解产物的辨认[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 1077–1081.
- HAO Rui-xia, LIANG Peng, ZHAO Man. Recognition and analysis on primary metabolites of nonylphenol[J]. Environmental Science, 2008, 29(4): 1077–1081.

Degradation of oxime extractants LIX984N under impact of acid solution and phase disengagement of copper solvent extraction

LIU Xiao-rong¹, SHEN Jun-hui¹, LIU Yan-jun², ZHU Yan-hao¹, ZHANG Hao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

(2. School of Engineering Innovation, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: The degradation of oxime extractants is triggered once contacted with sulfuric acid solution in copper solvent extraction practices. The degradation of LIX984N and its impacts on the phase disengagement in copper solvent extraction were investigated. The results show that the molecular structures of both oximes in LIX984N are broken due to degradation. The 5-nonyl salicylaldehyde oxime and 2-hydroxy-5-nonyl acetophenone oxime degrade to 2-hydroxy-5-nonyl benzaldehyde and 2-hydroxy-5-nonyl acetophenone, respectively. The surface tension of the raffinate decreases from 56.4 mN/m to 38.1 mN/m, and the phase disengagement speed drops down obviously when the organic phase is mixed with the strong sulfuric acid solution for more than 30 h. Meanwhile, the levels of the entrainment and dissolution of organic chemicals in the raffinate increase largely. As a result, the more organic chemicals loses during the course of solvent extraction. It is found that entraining is the main way for the losses of organic chemicals in the raffinate. The amount of organic chemicals loses by entrainment accounted for 61% for the total losses in 50 h.

Key words: copper solvent extraction; oxime extractant; degradation; disengagement; entrainment

Foundation item: Project(51474150) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-03-11; **Accepted date:** 2016-06-23

Corresponding author: LIU Xiao-rong; Tel: +86-21-60873439; E-mail: xrlu@sit.edu.cn

(编辑 何学锋)