文章编号: 1004-0609(2009)04-0773-06

# 钒铬萃取分离过程中界面乳化物的形成行为

宁朋歌<sup>1,2</sup>,曹宏斌<sup>1</sup>,林 晓<sup>1</sup>,张 懿<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 过程工程研究所 绿色过程与工程院重点实验室,北京 100190;2. 中国科学院 研究生院,北京 100049)

**摘 要:**研究了初始 pH 值、萃取剂浓度、萃取剂类型、稀释剂类型、平衡时间和料液预处理方式等因素对界面 乳化物形成行为的影响,采用扫描电镜、X 射线能谱仪及 X 射线衍射等手段分析了界面乳化物中固体微粒的组成。 结果表明: 能够最大程度避免界面乳化物生成的工艺条件为初始 pH 值 4~6,以萃取剂为 LK-N21 且萃取剂浓度 15%(体积分数),稀释剂为正己烷,萃取时间 5 min;采用 0.22 μm 的滤膜对料液过滤两次再萃取,不出现界面乳 化物;界面乳化物的形成机制可能为在震荡混合萃取过程中,料液中的二氧化硅胶体等不溶性物质,在乳化液滴 表面形成致密的固体膜,稳定了乳化液;可溶性无机盐在乳化液界面结晶出来,进一步稳定了乳化液,形成比较 稳定的界面乳化物。

关键词:钒;铬;萃取;界面乳化物 中图分类号:TF111.3 文献标识码:A

# Behavior of interfacial crud produced in extraction separation of vanadium and chromium

NING Peng-ge<sup>1, 2</sup>, CAO Hong-bin<sup>1</sup>, LIN Xiao<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>

 Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The effects of initial pH, extractant concentration, extractant, diluent and equilibrium time on the formation behavior of the interfacial crud produced in extraction separation of V and Cr by primary amine was investigated. Both scanning electron microscopy with X-ray energy spectrum and X-ray diffractometry were used to characterize the solids in crud and elucidate the formation mechanism of crud. The initial pH value of 4–6, 15% (volume fraction) LK-N21, *n*-hexane as diluent and extraction time of 5 min are optimal conditions, which can eliminate the crud as much as possible. Moreover, no crud appears after filtering feed solution twice by 0.22  $\mu$ m fiber membrane. The insoluble particles in feed solution, such as SiO<sub>2</sub>, form a surface film by providing sterichindrance to drop-drop coalescence and stabilize the interfacial emulsion, which attribute to the crystallization of sodium sulfate. The crystal from insoluble particles increases the stabilization of emulsion again, and then the interfacial crud forms.

Key words: V; Cr; extraction; interfacial crud

在实际湿法冶金过程中,常出现的界面乳化物称 为第三相<sup>[1-2]</sup>。界面乳化物的产生不但会阻碍有机相和 水相之间的相互作用,严重延缓分层时间,且会因乳 化物的夹带作用造成萃取剂的大量流失,增加生产

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA06Z369); 中国科学院知识创新重要方向性资助项目(KZCX2-YW-412) 收稿日期: 2008-07-14; 修订日期: 2008-10-21 通讯作者: 曹宏斌,研究员,博士; 电话/传真: 010-62553559; E-mail: hbcao@home.ipe.ac.cn

成本,严重时甚至造成工厂的停产<sup>[3-4]</sup>。以往对界面乳 化物的研究多集中在萃取回收铀或铜的领域,具体的 解决办法有调节 pH 值、添加改性剂及机械抽提等, 可从某种程度上消除乳化。但界面乳化物成分复杂, 影响因素较多<sup>[5]</sup>,不同体系产生的乳化物原因不同, 甚至同一个体系不同时间的乳化物组分也不一样<sup>[6]</sup>。 因此,对特定体系需要找出特定的解决界面乳化的 方法。

中科院过程工程研究所在20世纪80年代采用伯 胺萃取钒分离钒铬,取得了卓有成效的结果<sup>[7]</sup>。近年 来,本文作者在此基础了针对钒铬分离做了大量的研 究工作<sup>[8]</sup>,并进行了工业化放大试验,但界面乳化问 题极大影响实验的正常运行,至今没有钒铬萃取过程 中界面乳化物的报道。本文作者通过考察萃取过程中 可能影响界面乳化物生成的各因素对界面乳化物生成 率的影响,以阐明界面乳化物的形成规律,分析乳化 物生成的原因,为乳化物的控制提供技术依据。

### 1 实验

#### 1.1 实验材料

实验原料由辽宁葫芦岛辉宏有色金属有限公司 提供,萃取原液为含铬钒渣浸出液除磷脱硅后的净化 液,其化学成分如表1所列。溶液中的pH值为8.15。

#### 表1 料液化学成分分析

 Table 1
 Chemical components of feed solution

Element	$\begin{array}{c} Concentration \\ /(g \cdot L^{-1}) \end{array}$	Element	$\begin{array}{c} Concentration \\ /(g \cdot L^{-1}) \end{array}$
Na	35.42	Ti	0.02
Al	0.04	V	12.04
SiO <sub>2</sub>	0.05	Cr	6.48
$\mathrm{SO_4}^{2-}$	27.40 <sup>1)</sup>	Fe	0.01
Cl	1.71 <sup>1)</sup>	Мо	0.05
Ca	0.01	Hf	0.03

1) Anions were determined by ion chromatography. Others were measured by ICP-OES.

实验所用萃取剂为伯胺 N1923 和 LK-N21。其中 N1923 为仲碳伯胺,由中国科学院上海有机所提供, 伯胺浓度大于 98%; LK-N21 为市售萃取剂为叔碳伯 胺。稀释剂为市售磺化煤油。改性剂为自制 LK-N21X。 其它试剂均为分析纯。采用体积比为 1:1 的稀硫酸或 NaOH 溶液调节水溶液的 pH 值。

#### 1.2 研究方法

萃取分离方法:将一定比例的萃取剂、改性剂和稀释剂配成有机相,采用双层定性滤纸过滤料液,并调 pH 值后作为水相,将有机相和水相按相比为 1:1 加入分液漏斗中,固定在康氏振荡器上震荡混合一定时间后,静止分层。

界面乳化物的取样方法:将萃取后静止 30 min 的 界面乳化物放入合适规格的量筒中,测量界面乳化物 的体积,然后计算界面乳化物的生成率。

界面乳化物中固体分析样品的制备方法:将界面 乳化物放入 50 mL 离心管中,室温条件下在高速离心 机中于 9 000 r/min 离心 1 h,然后取出固体,并加入 30 mL 丙酮,快速搅拌 5 min。将悬浮液转入干净的 50 mL 离心管中,室温下于 9 000 r/min 离心 1h,如此 重复 3 次。所得固体过滤后放入 105 ℃烘箱,烘烤 6 h 后备用。

#### 1.3 分析手段

采用 OPTIMA 5300DV (Perkin-Elmer, USA)型电 感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析料液及萃 余液中金属含量;采用 DIONEX 离子色谱(IC)分析料 液中阴离子含量;采用 JSM-6700F 型扫描电镜-X 射 线能谱仪分析界面乳化物的元素组成;采用 X'pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)分析固体的物相组成。

#### 1.4 界面乳化物的生成率

本研究的界面乳化物包含水、有机物和微细固体 颗粒。采用界面乳化物体积占初始水相和有机相体积 总和的质量分数 Y<sub>crud</sub>表示界面乳化物的生成率,可计 算为

$$Y_{\rm crud} = \frac{V_{\rm crud}}{V_{\rm o} + V_{\rm a}} \times 100\% \tag{1}$$

式中 V<sub>crud</sub>为界面乳化物的体积;V<sub>o</sub>为初始油相体积; V<sub>a</sub>为初始水相体积。

#### 1.5 模拟料液

采用分析级 NaCrO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 NaVO<sub>3</sub> 溶于超纯水 中,配成和表 1 中钒铬浓度相同的溶液,即钒为 12.04 g/L, 铬为 6.48 g/L。

### 2 结果与讨论

**2.1** 初始料液的 pH 值对界面乳化物形成行为的影响 将水相的 pH 值分别调为 2.02、3.01、4.02、5.05、 5.93、7.04、8.01,将体积分数为 15% 的主萃取剂 N1923 和体积分数为 5% 的改性剂 LK-N21X 与煤油 配成有机相,依次取等体积的不同水相和有机相混合 后萃取 15 min,所得钒铬萃取率和界面乳化物生成率 如图 1 所示。



**图 1** 初始水相 pH 值对界面乳化物生成率和钒铬萃取率的 影响

**Fig.1** Effect of pH value of initial aqueous on production rate of interfacial crud and extraction rate of V and Cr

由图 1 可以看出,随着初始水相 pH 值的增加, 界面乳化物生成率则逐渐减少,钒和铬萃取率也随之 降低;当水相中的 pH 值由 2 增加到 4 时,界面乳化 物的生成率则由 0.85% 减少至 0.20%;当水相中的 pH 值大于 7 时,不出现界面乳化物,说明酸性条件有利 于界面乳化物的生成。同时,界面乳化物生成率与钒 和铬的萃取率无直接相互关系。当初始料液 pH>4 时, 界面乳化物的生成率小于 0.2%;但当初始料液的 pH>6 时,钒的萃取率急速下降,不利于钒和铬的分离,因此 初始料液的 pH 值为 4~6 时萃取,在获得较好分离效 果的情况下,对界面乳化物的形成具有一定抑制作用。

#### 2.2 萃取剂浓度对界面乳化物形成行为的影响

配制改性剂 LK-N21X、萃取剂 N1923 和煤油的 有机溶液 6 个,其中萃取剂体积浓度分别为 5%、10%、 15%、20%、25%、30%,改性剂全部为 5%;将配好 的有机溶液分别与初始 pH=5.05 的水相混合萃取 15 min,界面乳化物生成率和钒铬萃取率随伯胺 N1923 浓度的变化趋势如图 2 所示。

由图 2 可看出,随着主萃取剂浓度增加,界面乳 化物生成率先减小,而后又显著增加,随后迅速减小 至接近零;钒的萃取率随萃取剂浓度增加而增加,当 萃取剂浓度大于 15%时,钒萃取率超过 92%,继续增



图 2 萃取剂浓度对界面乳化物生成率和钒铬萃取率的影响 Fig.2 Effect of extractant concentration on production rate of interfacial crud and extraction rate of V and Cr

加主萃取剂浓度,钒萃取率的增加不明显;铬的萃取 率在整个考察范围内稍有下降,但变化不明显。界面 乳化物在萃取剂浓度为 15%~20%间有一个较低的生 成区间。从经济的角度考虑,选择萃取剂浓度为 15% 比较合适。当萃取剂浓度为 30%时,界面乳化物的生 成率接近于零,但在体系中生成了一种不太均匀,经 观察流动较慢的液体,位于上层有机相和水相之间, 这可能是由于萃取剂浓度过大,出现了"囊效应"<sup>[9]</sup>。

# 2.3 不同萃取剂在有机相多轮循环中界面乳化物形成行为的变化

分别采用伯胺 N1923 和 LK-N21 和以这两种伯胺 按质量比为 1:1 混合的混合物作为主萃取剂进行实验, 配置 15%主萃取剂、5%改性剂 LK-N21X 和煤油的有 机相与初始 pH=5.05 的水相混合萃取 15 min。循环指 的是有机相萃取后经反萃后重复使用,每次实验结束 后,界面乳化物未排出。实验结果如表 2 所列。

表2 有机相循环轮数对萃取过程的影响

 Table 2
 Effect of cycle number of organic phase on extraction process

Cuala numbar	$Y_{ m crud}$ /%		
Cycle number	N1923	Mixed extractant	LK-N21
1	0.13	0.11	0
2	1.55	0.95	0.1
3	1.85	1.25	0.25
4	2.05	1.32	0.4
5	2.15	1.35	0.6

对于 3 种萃取剂来说,随着有机相循环次数的增加,界面乳化物的生成率也随之增加。N1923 作为萃取剂时,界面乳化物生成率为 0.13%,该有机相经过 5 次循环后,界面乳化物的生成率达到 2.05%;LK-N21 为主萃取剂,萃取过程无界面乳化物产生,但有机相循环萃取时,有少量的乳化物出现;混合萃取剂作为 主萃取剂,在相应的循环次数时,界面乳化物生成率 介于 N1923 和 LK-N21 间。但随着循环次数的增加, 界面乳化物的生成率并不成倍数增加,且增加的数值 没有明显的相关性。

以上结果可以解释为: N1923 黏度较大<sup>[10]</sup>,两相 间产生的乳化液更加稳定<sup>[11]</sup>,生成的界面乳化物较 多,而萃取剂 LK-N21 相应的界面乳化物生成率小得 多。这种现象在新鲜萃取剂萃取时并不十分明显,但 超过第二轮循环后,3 种萃取剂的结果差别非常显著, 因此,萃取剂 LK-N21 有利于抑制界面乳化物的生成。

#### 2.4 稀释剂对界面乳化物形成行为的影响

选用不同的稀释剂 TBP、正辛醇、正己烷、甲苯、 煤油与 15%(体积分数)的伯胺 N1923 和 5%改性剂 LK-N21X 配成有机相,与初始 pH=5.05 的水相混合萃 取 15 min,其结果如表 3 所列。

当 TBP 作稀释剂时,产生了 25 mL 粘稠状液体的 第三相,无界面乳化物出现,分相慢,这可能与 TBP 分子本身含有多个能与伯胺萃取剂形成氢键的官能团 有关。与 TBP 不同,正辛醇、甲苯、煤油做稀释剂时, 两相之间产生了少量的界面乳化物,而以正己烷为稀 释剂时,界面干净,无任何三相产生。

将 5 种稀释剂配成的有机相萃取时,钒萃取率都 大于 90%,但对铬的萃取率差别较大。除正辛醇外, 采用其他 4 种有机物做稀释剂时,平衡 pH 值为 7~8, 铬萃取率均较小,分离因子都超过 100,尤其是 TBP 的分离因子最高,达 4 451,但由于该体系产生液体第 三相,不利于有机相的循环利用,选用分离因子次大 的正己烷体系更合适,并且该体系有利于抑制界面乳 化物的产生。

#### 2.5 萃取时间对界面乳化物形成行为的影响

选用煤油与 15%的伯胺 N1923 和 5%改性剂 LK-N21X 配成有机相与初始 pH5.05 的水相混合萃取 不同的时间,时间范围 1~300 min。所得结果如图 3 所示。



图 3 萃取时间对萃取过程的影响

Fig.3 Effect of extraction time on extraction process

从图 3 中可看出,在很短的时间内(约 5 min),萃 取已基本达到了平衡,继续增加萃取时间,钒和铬萃 取率变化不明显,但界面乳化物的生成率显著增加, 且界面乳化物的生成率在 5 min 之前增加地较慢, 5 min 之后迅速增加;直到 180 min 后,界面乳化物生 成率增加速度才趋于缓慢。因此,选择平衡时间为 5 min 有利于萃取分离和减少界面乳化物。

#### 2.6 料液处理方式对界面乳化物形成行为的影响

初步实验结果表明,将料液进行一定处理后萃 取,界面乳化物生成率变化显著。采用 15%(体积分数) 伯胺 N1923 和 5%改性剂 LK-N21X 的煤油溶液,对初

表3 稀释剂对萃取过程的影响
----------------

 Table 3
 Effect of diluents on extraction process

Diluent	Equilibrium pH	Production rate of crud/%	Extraction rate of V/%	Extraction rate of Cr/%	Separation coefficient
TBP	7.90	-	94.06	0.35	4 451.00
<i>n</i> -octanol	8.11	0.10	91.82	12.41	79.26
<i>n</i> -hexane	7.33	0	93.91	3.03	493.50
Toluene	7.37	0.10	94.29	10.44	141.60
Kerosene	7.41	0.08	95.12	8.31	215.10

始 pH=5.05 水相萃取 15 min,结果如表 4 所列。其中 滤膜采用 0.22 μm 纤维膜。

实验结果表明:对料液不进行处理,所得界面乳 化物较多;当用滤纸过滤后,界面乳化物稍有减少, 但不显著;采用双层滤纸过滤两次,效果也并不明显; 但采用滤膜过滤后,界面乳化物的生成率显著减小至 原来的 1/3,将料液采用该种滤膜处理两次后萃取,不 出现界面乳化物。以上结果表明:产生界面乳化物的 主要原因在于水相中含有的不溶杂质,如表1中所列 的二氧化硅以及铝、铁的不溶性盐类等。

表4 料液处理方式对萃取过程的影响

 Table 4
 Effect of feed solution on extraction process

Pretreatment of feed solution	$Y_{\rm crud}$ /%
Without pretreatment	0.13
Filtration once on double-filter paper	0.12
Filtration thrice on double-filter paper	0.12
Filtration once by cellulose membrane	0.04
Filtration twice by cellulose membrane	0

#### 2.7 界面乳化物形成机制的探讨

伯胺萃取分离钒铬过程中出现的界面乳化物包 含油相、水相和中间细微的固体颗粒。通过对界面乳 化物形成行为的研究,可以初步确定料液中不溶性微 细颗粒是造成界面乳化物形成的主要原因,但水相的 pH 值、有机相成分及萃取时间等条件对其形成过程有 严重影响。

#### 2.7.1 界面乳化物中固体粒子的表征

为了进一步研究界面乳化物的形成机理,对界面 乳化物做了扫描电镜-X 射线能谱分析,扫描电镜结 果如图4所示,其相应的组成分析如表5所列。由图 4中可看出,微区1和2为任意点分析结果。微区3所 示为面分析结果。由表5可知,固体颗粒主要由Si、 Al、O和V等元素组成,其中大部分是Si和O,且



图 4 界面乳化物的 SEM 像 Fig.4 SEM image of interfacial crud

表 5	图 4 中各微区的成分分析

 Table 5
 Components of micro-areas in Fig.4

Flomont		Mass fraction/%	)
Element	1	2	3
0	65.34	66.10	58.76
Si	30.72	24.01	31.95
Al	3.94		5.78
V		9.89	3.51

含少量 Al 和 V。且两点分析结果不同,面分析结果与 点分析结果不同,说明界面乳化物的固体中各元素含 量不均匀。

将界面乳化物按照 1.2 节的研究方法进行操作, 所得样品进行 XRD 分析,其结果如图 5 所示。实验 采用 15%伯胺 N1923 和 5%改性剂 LK-N21X 稀释于煤 油中萃取不同 pH 的料液,萃取时间为 15 min。图 5 中 S2、S3、S4、S5、S6 分别代表料液初始 pH 为 2.05、 3.03、4.03、5.06 和 6.01 时所得样品。XRD 结果表明, 界面乳化物的固体中含有硫酸钠晶体,S5 和 S6 中含 有部分二氧化硅,其他在微区分析中检测到的元素并 没有分析出来,这可能是由于其他元素形成的不是晶 体,或者所占份额太小,无法对 XRD 响应。而从表 5 的结果中没有得出硫酸钠晶体,可能是所选微区较小, 界面污物中固体成分含量不均匀所致。

#### 2.7.2 界面乳化物形成机理分析

从表 1 结果可知,净化后料液含 50 mg/L SiO<sub>2</sub>,含 Al、Fe 元素的总和为 50 mg/L,在弱酸性或碱性溶液中,Al 和 Fe 会以相应的氧化物或氢氧化物沉淀存在,因此,料液中固体颗粒含量超过 50 mg/L。按照固体微粒对乳化液的稳定机理<sup>[5]</sup>,溶液中固体微粒含量超过 50 mg/L 时,这种微细的固体粒子便会在乳化





液滴周围形成一层致密的固体膜,从而有效地阻止乳 状液液滴间的聚并,形成稳定的乳化液<sup>[12]</sup>。且二氧化 硅通常以网状的结构铰链在一起,类似于最初的絮凝 状态,对乳化液的稳定作用最明显<sup>[13]</sup>。而在酸性条件 下,二氧化硅的铰链更加严重<sup>[14]</sup>,对乳化液的稳定作 用更强,酸性条件本身也更有利于乳化液的生成<sup>[12]</sup>。 因此,当料液初始 pH 值较低时,界面乳化物生成率 更大,这个结论己由图 1 证实。除不溶性粒子外,料 液中还含有大量的盐类,如硫酸钠,但这些完全溶解 在水溶液中的物质,在乳化界面的溶解度会大大降 低<sup>[15]</sup>,从溶液中结晶出来。

由此可以推断,界面乳化物的形成不仅与原料液 中可能形成固体的元素有关,还与其中含有的大量盐 (硫酸钠)有关。可能的形成机制为:萃取料液中含有 二氧化硅胶体等不溶性物质,在萃取过程中,在乳化 液滴表面形成了致密的固体膜,稳定了乳化液,使溶 液中大量的盐在乳化界面结晶出来,形成了更加稳定 的界面乳化物。

## 3 结论

 1) 钒铬萃取分离过程中在油水界面出现界面乳 化物,界面乳化物形成的主要原因是由于在料液中形 成了不溶性微粒和易形成不溶性盐的金属阳离子。

2) 溶液 pH 值、伯胺萃取剂的种类和萃取剂浓度、 萃取时间等萃取条件对界面乳化物的生成率产生重大 影响,但它们仅仅影响萃取过程中界面乳化物的形成 过程,并不能从根本上消除界面乳化物。

 改变稀释剂类型或者对料液用滤膜过滤,可以 从根本上消除界面乳化物的生成。

#### REFERENCES

- [1] SMITH D N, EDWARDS H G M, HUGHES M. A, COURTNEY B. Odorless kerosene degradation and the formation of interfacial deposits during the alkaline solvent wash in the PUREX process[J]. Separation Science and Technology, 1997, 32(17): 2821–2849.
- [2] 陈 靖. 乏燃料后处理萃取过程中的界面污物[J]. 原子能科 学技术, 2004, 38(4): 343-349.
   CHEN Jing. Crud in the solvent extraction process for spent fuel reprocessing[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2004, 38(4): 343-349.
- [3] RITCEY G M. Crud in solvent extraction processing —A review of causes and treatment[J]. Hydrometallurgy, 1980, 5(2/3): 97–107.
- [4] SPERLINE R P, SONG Y, MA E, FREISER H. Organic constituents of cruds in Cu solvent extraction circuits. I.

Separation and identification of diluent-soluble compounds[J]. Hydrometallurgy, 1998, 50(1): 1–21.

- [5] ZHENG Qi, RUAN Ren-man, WEN Jian-kang, SONG Yong-sheng, DONG Qing-hai, WU Ming-lin, YAO Guo-sheng. Influences of solid particles on the formation of the third phase crud during solvent extraction[J]. Rare Metals, 2007, 26(1): 89–96.
- [6] 刘晓荣, 邱冠周, 胡岳华, 杨俊和, 金鸣林. 铜溶剂萃取 O/W 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.
- [7] YU Shu-qiu, MENG Xiang-sheng, CHEN Jia-yong. Solvent extraction of vanadium(V) from aqueous solutions by primary amines[J]. Science of China (Series B), 1982, 25(2): 113–123.
- [8] 林 晓,曹宏斌,张 懿. 伯胺萃取 Cr(VI)的光谱学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(7): 1518-1521.
   LIN Xiao, CAO Hong-bin, ZHANG Yi. Spectroscopy study on extraction of Cr(VI) by primary amine[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(7): 1518-1521.
- [9] 李雪梅,杨永会,邵 华,孙思修,刘兆平,钟红梅. 伯胺
   N1923 萃取铁的囊效应[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1):
   59-62.

LI Xue-mei, YANG Yong-hui, SHAO Hua, SUN Si-xiu, LIU Zhao-ping, ZHONG Hong-mei. The pocket effect of extraction of iron (III) from sulfuric acid solution with primary amine N1923[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(1): 59–62.

[10] 朱 屯. 溶剂萃取与离子交换[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 12.

ZHU Tun. Solvent extraction and ion exchange[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 12.

- [11] OTHMAN N, MAT H, GOTO M. Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 282(1/2): 171–177.
- [12] SJOBLOM J. Emulsions and emulsion stability[M]. Trondheim: CRC Press, 2006: 101–120.
- [13] LUCARSEN-REYNDERS E H, Van den TEMPEL M. Stabilization of water-in-oil emulsions by solid particles[J]. Journal of Physical Chemistry, 1963, 67(4): 731–734.
- [14] 殷 馨, 戴媛静. 硅溶胶的性质、制法及应用[J]. 化学推进剂 与高分子材料, 2005, 3(6): 27-41.
   YIN Xin, DAI Yuan-jing. Characteristics, manufacture and application of silica sol[J]. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2005, 3(6): 27-41.
- [15] 刘晓荣, 邱冠周, 胡岳华, 徐 競. 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 Jin. Mechanism of limited coalescence of interfacial emulsion in copper solvent extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 582-586.

(编辑 李艳红)