

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0582- 05

铜溶剂萃取界面乳化物极限聚结机理^①

刘晓荣^{1, 2}, 邱冠周¹, 胡岳华¹, 徐 兢¹

(1. 中南大学 矿物工程系, 长沙 410083; 2. 上海应用技术学院 材料系, 上海 200233)

[摘 要] 为解决德兴铜矿生物浸出-溶剂萃取-电积铜生产的萃取界面乳化问题, 研究了界面乳化物的稳定性。实验结果表明: 界面乳化物陈化时产生极限聚结现象, 液滴平均粒径增加到极限值 13~ 14 μm 时不再变化, 聚结过程停止而使乳化物长期稳定性很高; 双电层作用使液滴界面区介质的介电常数远低于体相溶液的介电常数, 促使硫酸盐沉淀自乳化物连续相中析出, 并不断在液滴表面沉积使界面膜逐渐变厚, 同时界面效应也使连续相中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 胶体结构不断聚合, 使乳化物胶凝化, 液滴的聚结变得越来越难, 最终出现极限聚结现象。计算结果表明, 一些硫酸盐的界面溶解度比体相中的溶解度低近 10 倍。

[关键词] 生物浸出; 铜溶剂萃取; 界面乳化物; 稳定性; 极限聚结; 沉淀机制

[中图分类号] TF 111.3

[文献标识码] A

界面乳化现象是溶剂萃取过程中普遍存在的棘手问题, 给生产带来诸多不利影响^[1~ 3]。德兴铜矿采用生物堆浸-溶剂萃取-电积的湿法冶金技术回收尾废矿中的有价金属铜, 自 1997 年投产以来, 严重的萃取界面乳化现象使整个生物冶铜技术不能顺利实施。界面乳化至今仍然是生物浸出-溶剂萃取-电积技术中的难题^[4, 5]。为此, 作者对德兴铜矿萃取界面乳化现象进行了大量研究^[6~ 8]。作者将着重分析界面乳化物极限聚结的机理。

1 实验原料和方法

试验原料和乳化物样品均取自德兴铜矿堆浸厂, 萃原液为细菌浸出液, 稀释剂为 260[#] 煤油, 萃取剂为 Lix984N。按文献[6]的方法分离出陈化 6 个月的乳化物中的固体物质, 用原子吸收光谱分析其化学成分, 用 X 射线衍射仪分析其结晶物相组成, 采用 KYKY-2800 型扫描电镜进行乳化物显微形貌和微区成分能谱分析。

将细菌浸出液与不同体积分数的 Lix984N 有机相进行机械混合乳化, 用 Zetaplus Zeta 电位分析仪测定水相中 O/W 型乳液液滴的 ζ 电位。用日产 Nikon ECLIPSE E400POL 光电显微镜和 FDX-35 型相机进行乳液显微结构研究。采用显微计数法测定乳液液滴平均粒径。

2 结果和讨论

2.1 界面乳化物极限聚结现象

用染料法和稀释法鉴别界面乳化物为 O/W 型。显微观察发现, 随乳液液滴陈放时间的延长, 液滴平均粒径逐渐增加, 分布区间变得越来越窄, 乳化物稳定性逐渐提高。平均粒径增加到一定程度后不再变化, 逐渐趋于一极限值, 分布区间变得很窄, 出现 Wiley 所称的极限聚结现象^[9]。表 1 为不同存放时期界面乳液液滴平均粒径的变化, 平均粒径的缓慢增加表明液滴的聚结速度很慢, 当达到其极限粒径(约 13~ 14 μm)后, 聚结过程基本停止, 乳液液滴变得非常稳定, 放置 2 a 仍未破坏。

表 1 乳液液滴平均粒径随陈化时间的变化

Table 1 Change of average diameter of emulsion droplets with storage time

Storage time/d	35	90	240
Diameter/ μm	11.0	13.2	13.4

有机相中表面活性物质和体系中固体微粒是引起界面乳化物形成和稳定的主要因素, 其中, 微粒在液滴表面形成固体界面膜是其稳定乳化物的机制之一^[6], 液滴表面的固体界面膜如图 1, 2 所示。显微观察发现陈化过程中固体界面膜变得越来越厚实坚固, 乳化物外观逐渐变为半固体状凝块。

① [基金项目] 国家杰出青年科学基金资助项目(59925412)

[收稿日期] 2001- 03- 01; [修订日期] 2001- 07- 06

[作者简介] 刘晓荣(1962-), 女, 博士。

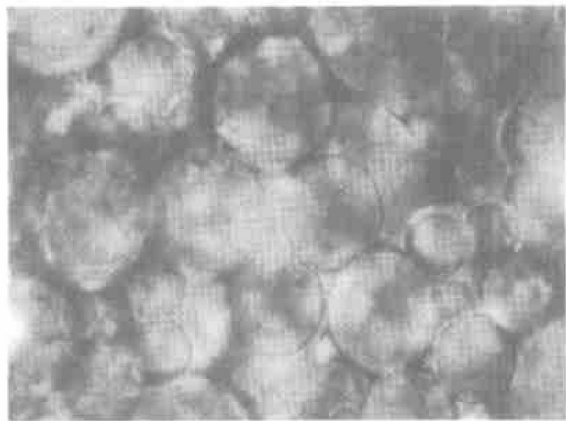


图 1 固体界面膜稳定的乳化液滴显微形貌

Fig. 1 Micromorphology of droplets stabilized by solid particle skin

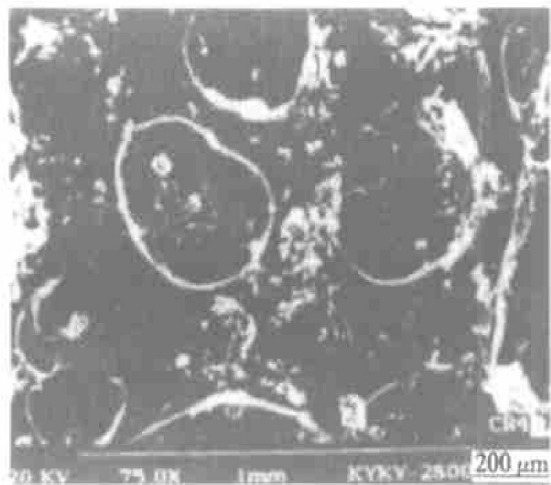


图 2 固体界面膜稳定的乳化液滴扫描电镜形貌

Fig. 2 SEM morphology of droplets stabilized by solid particle skin

2.2 乳化物中的沉淀现象

陈化乳化物中固体微粒的 X 射线衍射分析结果如图 3 所示, 可见其成分复杂, 除云母等硅酸盐外, 还含有大量 Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} 的硫酸盐或碱式硫酸盐结晶水合物。在图 2 的固体界面膜中随机选取 10 个点进行电子探针微区成分分析, 结果见表 2。点 4~10 的微区成分表明可能含有硫酸盐或碱式硫酸盐。表 3 所列为萃原液和乳化物分离出的水相的化学成分。可以看出, 在乳化物分离出的水相中, TFe 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SiO_2 和 Al_2O_3 的浓度明显低于其在萃原液中的浓度, Lix984N 是选择性很好的高效羟肟类萃取剂, 经萃取后除 Cu^{2+} 外其他金属离子的浓度不会明显降低。因此, 根据以上测试结果和分析, 乳化物固相中的硫酸盐或碱式硫酸盐应是在乳化物的陈化过程中产

生的。正是由于这些沉淀不断析出并在液滴表面沉积使界面膜逐渐变厚, 以及连续相中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 胶体结构不断发展使乳化物胶凝化, 才使液滴的聚结变得越来越难, 最终出现极限聚结现象。

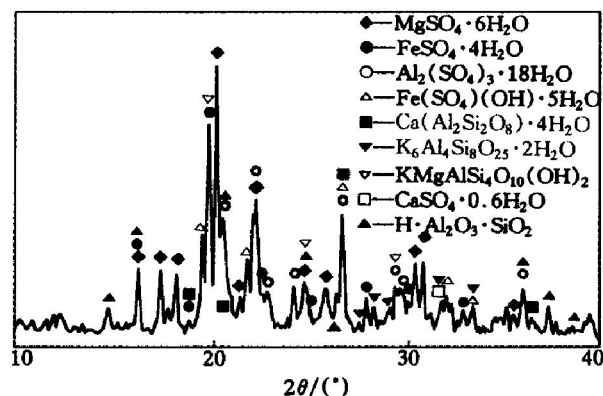


图 3 乳化物中固体微粒的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of solid particles in interfacial emulsion

2.3 乳化物极限聚结机理

体系中若存在外表面, 会有效地降低成核的表面能垒, 催化异相成核, 促进结晶过程。乳化物中存在大量的分散相液滴界面, 界面膜上吸附的固体微粒成为结晶活性中心, 为沉淀析出创造了极有利的条件。图 4 所示为水相中 O/W 型乳化液滴的 ζ 电位。在实际萃取条件下, Lix984N 体积分数为 1.5%, 此时 ζ 电位为 -43.5 mV 。在界面区域由于双电层电场存在, 介质的介电常数远低于体相溶液的介电常数, 更易发生吸附物质的优先沉淀。以下计算将说明硫酸盐的界面溶解度因受到界面电场的影响而降低。如 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度为 44.5 g (100 g 水中, 20°C)^[10], 根据溶液电中性及物质平衡原理可计算出萃原液 SO_4^{2-} 质量浓度为 19.2 g/L , 继而计算下列反应的平衡常数 K :



$$K = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 13.67 \text{ (用浓度近似代替活度)}$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

在界面区域, 考虑电场对标准自由能的影响^[11], 则

$$\begin{aligned} -G^\ominus = & -(G^\ominus(\text{Mg}^{2+}) + G'(\text{Mg}^{2+}) + \\ & G^\ominus(\text{SO}_4^{2-}) + G'(\text{SO}_4^{2-}) + G^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + \\ & G'(\text{H}_2\text{O}) - G^\ominus(\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) - \\ & G'(\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})) \end{aligned}$$

设 K_i 为反应 (1) 在界面进行的平衡常数, 由于

表 2 乳化物固相中微区成分分析

Table 2 Element composition of solid particles in interfacial emulsion (mole fraction, %)

Spot	Ca	Mg	Fe	Al	Si	S	K	Na
1		18.15	9.20	33.50	39.16			
2	0.59		1.13	0.25	97.21	0.45	0.37	
3	0.32	4.51	4.24	33.80	46.61	2.97	7.55	
4	27.96	1.22	7.88	16.31	18.82	27.81		
5	0.81	29.75	1.25	3.05	3.25	61.89		
6	1.17	16.20	11.36	20.50	11.45	39.32		
7	1.47	13.04	16.18	35.80	6.23	26.47	0.81	
8	58.91			0.67	0.02	40.25	0.15	
9	1.83	3.70	36.98	8.72	4.66	39.01	1.20	3.91
10	27.78	7.54	6.02	12.15	2.46	44.04		

表 3 萃原液和乳化物水相化学成分

Table 3 Chemical composition of aqueous feed and raffinate from emulsion($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

	Cu^{2+}	Fe	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SiO_2	Al_2O_3	Humic acids	pH
Aqueous feed	0.239	1.320	3.380	0.675	0.240	3.380	Trace	2.3~2.5
Raffinate from emulsion	0.011	0.816	2.000	0.510	0.146	2.600	Trace	2.6

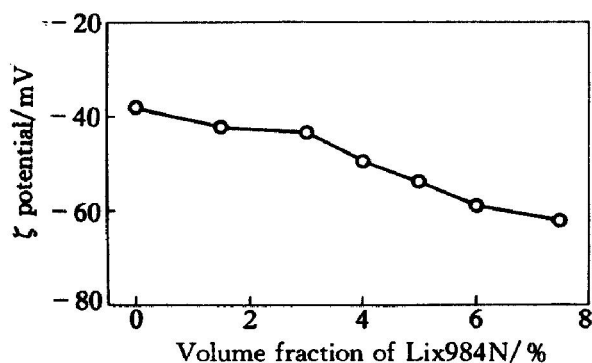
图 4 萃取 O/W 型乳液液滴的 ζ 电位

Fig. 4 Zeta potential of oil in water emulsion droplets created in extraction operation

电场对带电离子比对中性或极性物质作用强, $G^{\ominus}(\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $G^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ 可以忽略, 则

$$RT \ln K_i = RT \ln K - (G'(\text{Mg}^{2+}) + G'(\text{SO}_4^{2-}))$$

$$\lg(K/K_i) = (G'(\text{Mg}^{2+}) + G'(\text{SO}_4^{2-})) / (2.303RT)$$

$$G' = \frac{(ze)^2 N_A}{8\pi(r_i + 2r_w)\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_i} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) g(\theta)$$

式中 z 为离子价数, e 为电子电荷, N_A 为阿伏加德罗常数, r_i 为离子半径, r_w 为水分子半径, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_i 和 ϵ_b 分别为界面区域和水相溶剂的介电常数, $g(\theta)$ 为几何因子。取

$$\epsilon_0 = 1/36\pi \times 10^9 \text{ C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\epsilon_i = 20$$

$$\epsilon_b = 78.5$$

$$T = 293 \text{ K}$$

$$r(\text{Mg}^{2+}) = 0.65 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$r_w = 1.38 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$r(\text{SO}_4^{2-}) = 4 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$g(\theta) = 1/4$$

$$G'(\text{Mg}^{2+}) = 7577.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$G'(\text{SO}_4^{2-}) = 3822.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_i = 0.131$$

相当于溶解度降为 4.29 g(100 g 水中, 20 °C), 表明在界面区域金属盐的沉淀趋势大大增加。同理可计算出 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 等的界面溶解度(见表 4), 各硫酸盐在界面的溶解度均因电场的影响而降低。

离子在界面吸附与溶液达到平衡时, i 组分在界面的浓度 c_i^s 与溶液中的浓度 c_i 的关系为

$$c_i^s = c_i \exp[(\mu_i^{\ominus} - \mu_i^{\ominus,s}) / (RT)] = c_i \exp[-\Delta G_{\text{ads},i}^{\ominus} / (RT)]$$

由于 $\Delta G_{\text{ads},i}^{\ominus} < 0$, i 组分在界面的浓度大于在溶液中的浓度。从图 1 可见界面乳化物中液滴呈密堆积结构, 存在于液滴间隙中的水溶液绝大部分处于界面区域。因此, 乳化物中的高界面效应对沉淀析出有

表 4 乳化物中硫酸盐的界面溶解度

Table 4 Interfacial solubility of sulfates in interfacial emulsions

Sulfate	Solubility/ g	Cation radius/ nm	<i>K</i>	<i>K_i</i>	Interfacial solubility/ g
MgSO ₄ •6H ₂ O	44. 5(20 ℃)	0. 065	13. 67	0. 13	4. 290
CaSO ₄ •2H ₂ O	0. 2(30 ℃)	0. 099	2. 37× 10 ^{- 4}	3. 08× 10 ^{- 6}	0. 023
FeSO ₄ •7H ₂ O	26. 5(20 ℃)	0. 076	1. 74	1. 89× 10 ^{- 2}	2. 070
Al ₂ (SO ₄) ₃ •18H ₂ O	36. 4(20 ℃)	0. 050	48. 18	7. 56× 10 ^{- 3}	6. 210

显著的促进作用。同样, 界面效应也会使连续相中 Fe(OH)₃ 和 SiO₂ 胶体不断聚合并最终形成溶胶或凝胶, 使乳化物逐渐酪化。

3 结论

- 1) 德兴铜矿溶剂萃取界面乳化物在陈化过程中出现极限聚结现象。随着液滴平均粒径逐渐增加, 分布区间变得越来越窄, 分布均匀程度逐渐提高。当液滴平均粒径增加到 13~ 14 μm 后, 不再变化, 此时聚结过程基本停止, 乳化物非常稳定。
- 2) 乳化物陈化时会有硫酸盐或碱式硫酸盐自连续相中析出, 并不断在液滴表面沉积使界面膜逐渐变厚, 连续相中 Fe(OH)₃ 和 SiO₂ 胶体结构不断发展使乳化物胶凝化, 使液滴的聚结变得越来越难, 最终出现极限聚结现象。
- 3) 界面乳化物中连续相绝大部分处于界面区域。在界面区域介质的介电常数远低于体相溶液的介电常数, 易发生吸附物质的优先沉淀。因此, 乳化物中的高界面效应对沉淀析出有显著的促进作用。同样, 界面效应也会促使连续相中 Fe(OH)₃ 和 SiO₂ 胶体不断聚合并最终形成溶胶或凝胶, 使乳化物逐渐酪化。

[REFERENCES]

[1] Ritcey G M. The cause and treatment of crud in solvent extraction processes [J]. Hydrometallurgy, 1980, 5(2/ 3): 97- 107.

[2] Miller G M, Readett D J, Hutchinson P. Experience in operation the GIRILAMBONE Copper SX-EW Plant in changing chemical environments [J]. Minerals Engineering, 1997, 10(5): 467- 481.

[3] Smith D N, Hughes M A, Edwards H G M, et al. 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.

[4] 李祥人. 德兴铜矿堆浸厂萃取工艺生产现状及展望 [J]. 湿法冶金, 1998, 68(4): 24- 28.

LI Xiang-ren. The present situation and prospect of the copper-solvent extraction operotion in Heap-leaching Plant of Dexing Copper Mine [J]. Hydrometallurgy, 1998, 68(4): 24- 28.

[5] 吴西. 德兴铜矿堆浸厂萃取过程第三相影响因素及减缓措施研究 [J]. 有色冶炼, 1999, 28(2): 35- 37.

WU Xi. Research on factors affecting and measures for slowing down generation of third phase during extraction in Heap-leaching Plant of Dexing Copper Mine [J]. Non-ferrous Metallurgy, 1999, 28(2): 35- 37.

[6] 刘晓荣, 邱冠周, 胡岳华, 等. BL-SX-EW 工艺中萃取界面现象成因的研究 [J]. 矿冶工程, 2000, 20(4): 38- 42.

LIU Xiao-rong, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, et al. Research on the cause of interfacial emulsifying phenomenon in BL-SX-EW process [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2000, 20(4): 38- 42.

[7] LIU Xiao-rong, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, et al. Effect of diluent on interfacial emulsion in copper solvent extraction [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(Special): 97- 100.

[8] 邱冠周, 刘晓荣, 胡岳华, 等. 萃取有机相对浸矿细菌生长的影响 [J]. 中南工业大学学报, 2001, 32(3): 243- 246.

QIU Guan-zhou, LIU Xiao-rong, HU Yue-hua, et al. The effects of organic phases in solvent extraction on bioleaching bacteria [J]. J Cent South Univ, 2001, 32(3): 243- 246.

[9] Becher P. 乳状液理论与实践(第 2 版) [M]. 付鹰, 译. 北京: 科学出版社, 1978. 112- 113.

Becher P. Emulsions: Theory and Practice(Second edition) [M]. Translated by FU Ying. Beijing: Science Press, 1978. 112- 113.

[10] 李伯骥. 化学化工实验师手册 [M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1996. 80- 86.

LI Bai-ji. A Handbook for Experimentists in Chemistry and Chemical Industry [M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1996. 80- 86.

[11] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学 [M]. 长沙: 湖南科

技出版社, 1988. 138– 144.

WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution Chemistry of

Flotation [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988. 138– 144.

Mechanism of limited coalescence of interfacial emulsion in copper solvent extraction

LIU Xiao-rong^{1, 2}, QIU Guan-zhou¹, HU Yue-hua¹, XU Jing¹

(1. Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Material Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200233, China)

[Abstract] The serious interface emulsion created in the copper solvent extraction operation of Dexing Copper Mine influences adversely the whole bioleaching-solvent extraction-electrowinning process. To solve this problem the stability of interfacial emulsion was researched. It is discovered that limited coalescence of emulsion droplets takes place during the emulsion storage, which results in the stabilization of average diameter of droplets at 13~ 14 μm . Droplets can not coalesce and the emulsion can keep a long-term. Sulfate precipitation is promoted in interfacial region where the medium dielectric constant is relatively lower due to the effect of electrical double layer. The sedimentation of precipitates on droplet interface makes the interfacial skins become more and more thick and the coalescence become more and more difficult. Interfacial effects make the colloids of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and SiO_2 in aqueous phase polymerize continuously, so that the emulsion gels gradually. As a result limited coalescence of droplets takes place. Calculated interfacial solubility of some sulfates is lower by about 10 times than that in continuous body phase.

[Key words] bioleaching; copper solvent extraction; interfacial emulsion; stability; limited coalescence; precipitation mechanism

(编辑 陈爱华)