

# 降低在浆萃取 Au(III)过程中的萃取剂损失<sup>①</sup>

赵兵 卢立柱 林平 江莉

(中国科学院化工冶金研究所)

## 摘 要

N,N-二仲辛基乙酰胺(N503)盐酸体系溶剂在浆萃取Au(III)过程中,由于Si, Fe, Mg, Al, Ca等元素形成了溶剂污物,造成了萃取剂的大量损失。在表面化学分析的基础上分别研究了体系酸度、温度以及搅拌速度对溶剂污物形成的影响,结果表明搅拌速度及酸度是影响溶剂污物形成的主要因素,温度的升高亦有利于降低萃取剂损失。此外还研究了在萃取剂中加入调整剂及利用絮凝剂和表面活性剂对矿浆进行预处理,结果表明矿浆预处理后萃取剂损失能明显降低。

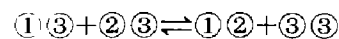
**关键词:** 溶剂在浆 溶剂污物 萃取剂损失

溶剂在浆萃取由于不需要矿浆澄清和过滤,大大降低了生产成本,缩短了工艺流程,因而日益受到人们的重视。早期的溶剂在浆萃取工作主要是在各种接触器中进行铀矿的处理,但矿浆同溶剂接触造成了溶剂的严重污染和损失,有时甚至影响设备的正常操作,损坏设备<sup>[1]</sup>。溶剂在浆萃取过程中形成溶剂污物的原因很多,如物料及溶剂的性质、设备类型及操作方式等,其中物料性质起着尤为重要的作用,这是因为(1)溶剂能吸附矿浆中的微细矿粒(这是形成溶剂污物的主要因素);(2)矿浆中的胶体硅化;(3)矿物中含有某些有机组份,如腐植酸及木质素;(4)矿浆中的细菌及真菌的存在和生长<sup>[2]</sup>。减少溶剂在浆萃取中的污染损失是在浆萃取成功应用的关键。

## 1 溶剂污物形成的表面化学

矿浆萃取过程中,微细矿粒同萃取剂之间

形成溶剂污物的过程可以看成是一个准化学反应。如果分别用①、②表示分散相质点微细矿粒及有机溶剂,用③表示连续相质点水,则溶剂污物的形成过程可以表示为:



其势能的变化 $\Delta\Phi$ 为:

$$\Delta\Phi = \Phi_{12} + \Phi_{33} - \Phi_{13} - \Phi_{33} \quad (1)$$

Hamaker 常数亦存在如下关系:

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (2)$$

这说明异质分散质点间产生的范德华力取决于介质中异质分散质点与连续相 Hamaker 常数的相对大小。若  $A_{11}$ 、 $A_{22}$  均同时小于或大于  $A_{33}$ , 则异质分散质点间范德华力产生一个净引力,此时利于两异质质点的附着团聚,因为此时  $A_{132} > 0$ ; 相反,若  $A_{11}$  或  $A_{22}$  小于  $A_{33}$ , 则  $A_{132} < 0$ , 即两异质质点间排斥力超过吸引力,此时两异质质点不能附着团聚。

①国家自然科学基金资助项目; 1992年10月24日收到初稿

取连续相水  $A_{33}=0.35 \text{ eV}$ ，由于矿石微粒中大部分为  $\text{SiO}_2$ ，故取  $A_{11}=0.4 \text{ eV}$ ，由(2)式可计算在不同萃取剂的 Hamaker 常数  $A_{22}$  下，矿石微粒同有机溶剂之间附着团聚的可能性(图1)。

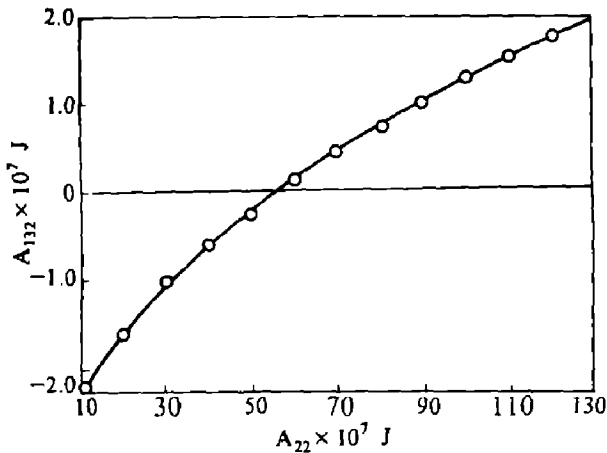


图1 有机相 Hamaker 常数  $A_{22}$  对添加剂污物形成的影响

可以根据下式计算 Hamaker 常数

$$A = \frac{4\pi}{1.2} v^d d^2 \quad (3)$$

式中  $v^d$  是表面张力的色散成分;  $d$  是质点间的中心距。对于连续相中单分散质点的计算可以说明连续相这一效应的大小<sup>[3]</sup>。

当两个质点由于无序运动彼此相遇时，排斥与吸引之间的定量比较将决定分散相质点的行为。如果排斥大于吸引，质点碰撞后分开;如果吸引大于排斥，质点碰撞后附着在一起，表现为单个质点。质点间的吸引力主要来自范德华力，而排斥力主要是由质点在介质中形成的双电层所引起的。假定质点间的双电层作用类似于平板电容，则质点之间排斥及吸引势能相抵消后净势能为

$$\Phi_{\text{净}} = \frac{64n_o K T v_o^2}{k} \exp(-kD) - \frac{A}{12\pi} D^{-2} \quad (4)$$

式中  $n_o$ —电解质浓度;  $K$ —Boltzmann 常数;  $k$ —反映双电层厚度的常数;  $A$ —Hamaker 常数;  $T$ —绝对温度;  $D$ —两双电层之间的距离;

$$v = v_o / \exp(-kx) \quad (5)$$

$$v = [\exp(ze\psi / 2KT) - 1] / [\exp(ze\psi / 2KT) + 1];$$

且  $\psi$ —Stern 电势;  $z$ —离子价数;  $e$ —电子电荷。

图2直观地表明质点净势能随质点间距离的变化而变化。质点表面的电势越高，质点的双电层各处的电势就越高，从而质点间的排斥势能就越大;在离表面距离较近时，不相干的电解质对排斥势无显著影响。Hamaker 常数越大，即宏观物体间的引力亦越大。

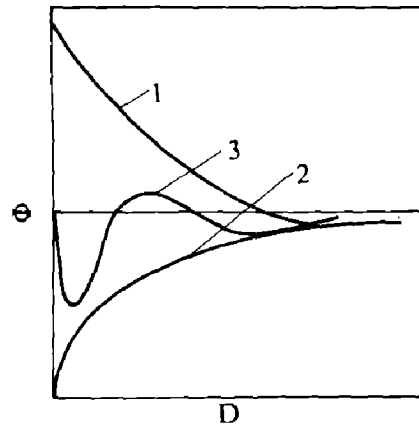


图2 微细矿粒同有机相液滴之间势能对距离的示意图

1—双电层排斥势能 2—范德华引力势能 3—净势能

由此可见，要阻止矿石微粒同有机相之间的附着团聚，可以通过水相减少矿石微粒同有机相液滴之间的范德华力，亦可以通过增加矿石微粒表面电势，增加与有机相之间的排斥势能，所以考虑对矿浆通过调整酸度、温度，并加入絮凝剂和表面活性剂进行预处理，同时在有机相中加入适当的调整剂，以达到减少溶剂污物生成，降低萃取剂损失的目的。

## 2 实验及结果讨论

### 2.1 实验

实验采用的石英脉型氧化金矿的组成如表1所示。

萃取剂: N.N-二促辛基乙酰胺(N503)

稀释剂: 煤油

调整剂: 磷酸三丁酯(TBP)

絮凝剂及表面活性剂为: 阴离子型聚丙烯酰胺(PAA<sup>-</sup>), 分子量  $> 3 \times 10^6$ ; 水解酪蛋白

(csn), B.R.; 十二烷基磺酸钠(STS), C.R.。

采用可调加磁力搅拌器搅拌加热。

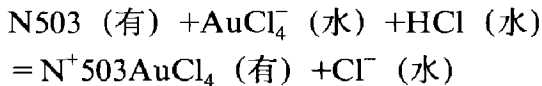
表1 金矿元素组成

元素	Au	SiO <sub>2</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含量 / %	6.6g / t	53.19	10.47	16.73
元素	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P
含量 / %	0.16	0.55	3.44	0.148
元素	S	As	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
含量 / %	0.027	0.44	3.76	0.04

## 2.2 结果及讨论

N503 是一种稳定性高, 挥发性低, 选择性良好且无毒的优良萃取剂,

在酸性介质中, 碳基氧原子产生质子化(而叔氮原子则不产生质子化)形成带正电荷的阳离子, 静电作用下与 Au(III)的齿络离子形成离子缔合物, 从而达到萃取 Au 的目的, 其反应式如下:



用过量的草酸作反萃剂, 可以使金以海绵金(III)的形式析出<sup>[4,5]</sup>。

实验所采用的有机调整剂为 TBP, 从表 2 看出有机调整剂的加入能减少萃取剂的损失, 但有机调整剂的选用需进一步研究, 其作用机理尚不清楚。

表2 调整剂的作用

萃取剂组成	30%N503 +70%煤油	30%N503+30% TBP+40%煤油	20%N503+5% TBP+75%煤油
萃取剂损失	35%	30%	31%

实验条件: 金矿石 20 g, 0.1 mol / L HCl 80mL, 搅拌速度 500 r / min, 时间 5 min, 加入 13.5 mL 萃取剂后继续搅拌 15 min, 澄清 20 min, 倾析分离; 加水 80 mL 洗涤, 澄清 20 min, 倾析分离, 过滤分相, 分别测定萃取剂的损失及污物重量(下同)

随着酸度的增加, 矿浆中所含 SiO<sub>2</sub>, Fe、Mg、Al、Ca 等元素的影响可能会减弱, 阻止了有机相污物的形成, 降低了萃取剂损失。同时, 酸度增加使萃取剂 N503 碳基更容易发生质子化, 形成更多的阳离子, 从而使

其双电层电势增加, 萃取剂液滴同微细矿粒之间的排斥势能亦增强, 阻止了有机相液滴同微细矿粒之间的附着团聚。

表3 酸度的作用

[H <sup>+</sup> ] / mol · L <sup>-1</sup>	0	0.1	0.3	1.0
萃取剂损失 / %	22.2	18.5	14.8	13.3

实验中均加入 2 mL 絮凝剂(0.05%PAA<sup>-</sup>+0.5%CSN), 其余同表 2

温度对萃取剂损失的影响如表 4 所示

表4 温度对萃取剂损失的影响

温度 / °C	25	35	45	55	65
萃取剂损失 / %	17.0	13.9	11.9	10.4	13.3

[H<sup>+</sup>]=0.1mol / L, 其余同表 3

随着温度升高有机相损失减少, 说明矿石微粒同萃取剂之间的附着团聚过程可能是放热过程, 这与萃取 Au (III) 的过程是吸热反应刚好相反。从(4)式可以看出温度的影响, 亦即, 随着温度增加, 矿石微粒同有机相之间的排斥力增加, 从而减少了矿石微粒同有机相之间的附着团聚。同时温度对矿浆及有机相的粘度, 水-固, 油-固, 油-水界面张力等存在影响。

搅拌速度对萃取剂损失的影响十分明显。其主要原因在于搅拌速度的高低直接影响萃取剂分散于矿浆中的液滴大小。搅拌速度越高, 有机相液滴越小, 单位体积有机相表面积越大, 萃取时传质效率越高, 但微细矿粒同有机相接触面积增大, 微细矿粒沉降时吸附点带有机相增加, 萃取剂损失增加, 所以溶剂在浆萃取中选择适当的搅拌速度对减少溶剂的损失十分有益。

表5 搅拌速度的影响

搅拌速度 / rpm	280	370	480	700	980
萃取剂损失 / %	5.5	7.4	22.2	29.6	44.4

注: 实验温度 20°C, 其余同表 4

阴离子型聚丙烯酰胺 PAA<sup>-</sup>与水解酪蛋白共同作用能有效地阻止微细矿粒同有机相液滴之间的附着团聚。 (下转第 92 页)

却的铝渣落入破碎单元，在这个破碎单元里铝渣因与破碎滚筒的边壁和自身的撞击而被磨碎。然后磨碎的铝渣被送到同处于机器外层的筛分滚筒。粒度不同的铝渣从两个不同的出料口被排出。在机器上还装有冷渣加入口，冷铝渣只需直接加入破碎滚筒中。整台设备封闭很好。滚筒中产生的粉尘全部被抽往除尘系统，每小时有 3 600 m<sup>3</sup> 含尘气体被送去除尘。这样就使铝冷却和破碎时产生的热量和粉尘不再污染周围环境。

铝渣处理机分离出的粗金属渣粉含铝 90 wt.-% 可直接用感应炉重熔，细金属渣粉含铝 70~75 wt.-%，可以用盐浴转炉重熔。由除尘系统排出的灰尘中仍含有 10 wt.-% 的金属

铝，这种细粉可以用来做发热材料(例如：铸造行业的保温冒口材料)。这样，铝渣就百分之百地重复利用，而不需要任何工业废物处理了。铝渣可以严重污染地下水，所以不能做为一般工业垃圾处理。这种集成铝渣处理工艺不仅仅出于使铝渣全部回收的经济性和封闭系统的高科技性，更重要的是日益被人们重视的环境保护的紧迫性。

参考文献

- 1 Klimits L. Journal Aluminium 1986, 4: 267-296.
- 2 Scheider K. Die Verhuttung von Aluminiumschrott, 3rd edn. Berlin: metall-Verlag GmbH, 1984. 35~40.

(上接第 89 页)

在矿浆中加入絮凝剂后引起了微细矿粒的团聚，减少了矿浆中微细矿粒组分，同时由于絮凝剂自身电荷的影响，絮凝剂同微细矿粒作用后直接影响其表面电荷的分布及其双电层电势的强弱，改变了微细矿粒同有机相液滴之间吸引势能及排斥势能的平衡，使前述准化学反应向稳定分散的方向进行。

表 6 絮凝剂及表面活性剂的影响

絮凝剂组成	0.05%PAA <sup>-</sup>		0.05%PAA <sup>-</sup>		0.5%csn	0.05%PAA <sup>-</sup>
	0	+0.1%STS	+0.5%csn	+0.4%csn		
萃取剂损失 / %	25	70	20	10	13	15

注：搅拌速度 450r / min，絮凝剂量 2mL，其余同表 5

### 3 结语

在 N503 矿浆萃取 Au(III)的过程中，酸度越高，萃取剂损失越少，矿石微粒同萃取剂

液滴之间的附着团聚在 25~55 °C 可能是一个放热过程。搅拌速度对萃取剂的损失起着重要影响，从 370 r / min 到 480 r / min 有一个临界转速，使萃取剂损失从 7.4% 猛增到 22.2%。矿浆萃取中选择适当的搅拌速度对减少萃取剂损失尤为重要。利用絮凝剂和表面活性剂对矿浆进行预处理是防止溶剂污物形成，减少萃取剂损失最有效的途径之一。

参考文献

- 1 Ritcey G M, Ashbrook A W. Solvent Extraction: Principles and Application to Process Metallurgy, Part II. New York: 1979. 558-586.
- 2 Ritcey G M. Hydrometallurgy, 1980, 5(1): 97-107.
- 3 Paul C Hiemenz 著, 周祖康, 马季铭译. 胶体与表面化学, 北京: 北京大学出版社, 1986. 418-463.
- 4 薛光著. 金的分析化学. 北京: 宇航出版社, 1990. 128-173.
- 5 王耐冬, 顾建惠, 朱妙琴. 化学试剂, 1984, 6(6). 361-364.