

制革污泥淋滤液中 Fe 和 Cr 溶剂萃取分离机制

摘要

本文以磷酸二(2-乙基己基)酯(D2EHPA)、磷酸三丁酯(TBP)和十二胺(RNH₂)为萃取剂,研究了溶剂萃取法萃取分离制革污泥淋滤液中的 Cr³⁺与 Fe³⁺的工艺条件,并对磷酸二(2-乙基己基)酯(D2EHPA)萃取 Fe³⁺的萃合物形态进行了详细分析。

以 D2EHPA、TBP、RNH₂ 为萃取剂,煤油为稀释剂的萃取体系,考察了模拟废水体系中萃取剂浓度、溶液 pH 值、溶液中阴离子种类对萃取平衡的影响。结果表明,以 TBP 和 D2EHPA 为萃取剂萃取分离 Cr³⁺与 Fe³⁺时,由于 TBP 的加入降低了 D2EHPA 的有效浓度,使 Fe³⁺的萃取率随之降低。在 pH=2.2 时,采用 5%D2EHPA-煤油萃取体系,Fe³⁺的萃取率达到 99%,可有效分离 Fe 和 Cr。在此基础上考察了 HCl、H₂SO₄ 和 NaOH 等多种反萃剂对 Fe³⁺反萃的效果,结果表明,以 TBP 和 D2EHPA 为负载有机相时,TBP 阻碍了萃取物分子和反萃剂的接触,也同时降低了 Fe³⁺反萃率。最终确定的反萃工艺条件为:采用 5 mol/L 的盐酸作为反萃剂反萃以 5%D2EHPA-煤油负载有机相,20min 时的反萃率可以达到 90%左右。

在确定 D2EHPA 萃取分离 Fe 和 Cr 工艺条件的基础上,应用配位化学理论并结合 MINTEQA2 程序,讨论了 D2EHPA 浓度、溶液的 pH、NO₃⁻、Cl⁻和 SO₄²⁻的浓度对萃合物结构的影响,获得了 D2EHPA 萃取 Fe³⁺的萃合物结构。结果表明,在 NO₃⁻介质中,萃合物的结构为 FeA₃(HA)₃。在低 Cl⁻浓度的介质中,萃合物的结构为 FeA₃(HA)₂(H₂O),而高 Cl⁻浓度的介质中,萃合物的结构为 FeClA₂(HA)₃。在 SO₄²⁻浓度的介质中,萃合物的结构为 FeSO₄A(HA)₂(H₂O)₂和 Fe₂SO₄(OH)₂A(HA)₂。

上述工艺用于实际污泥淋滤液时,产生了絮状物。为消除絮状物的产生,选择了以 RNH₂ 为萃取剂,正辛醇为改良剂,煤油为稀释剂的萃取体系,综合考察了萃取过程中的各种影响因素。萃取和反萃取条件分别为:在 pH=2 左右,采用 10%RNH₃Cl-10%正辛醇-正己烷萃取体系,Fe³⁺的萃取率达到 99%;以 1mol/L 的盐酸作为反萃剂反萃负载有机相,单级反萃率可以达到 90%左右。破乳条件为:80℃,NaCl 的浓度 15g/L,两相在 10min 即可分层。

通过对 D2EHPA 和 RNH_2 的萃取效果的对比, 得出 D2EHPA 和 RNH_2 萃取分离金属离子的适宜条件: (1) D2EHPA 萃取金属离子的浓度范围广, 可以作为萃取较低浓度的萃取剂; 但是, 反萃取相对较难, 需要高浓度的盐酸进行反萃, 而且萃取与反萃过程的间隔时间也有要求。(2) RNH_3Cl 可以有效地从 Cl^- 浓度很高的水溶液中萃取分离低浓度金属离子。但是, 金属离子浓度较高时, 采用 RNH_3Cl 作为萃取剂容易产生乳化, 需要破乳。反萃取非常容易, 用水或者稀盐酸就可以反萃出金属。

关键词: 络合萃取, Fe^{3+} , Cr^{3+} , 磷酸二(2-乙基己基)酯, 磷酸三丁酯, 十二胺

SOLVENT EXTRACTION OF IRON AND CHROMIUM FROM LEACHATE DERIVED FROM TANNERY SLUDGE

ABSTRACT

The treatment condition of extracting chromium and iron from leachate wastewater by Bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid(D2EHPA), tributylphosphate (TBP) and 1-docananamine (RNH₂) has been studied. And the different extraction structure of extraction process were discussed in nitrate, chloride and sulfate solutions.

D2EHPA and TBP have been chosen as extractant and kerosene as diluents through consulting a large amount of documents and a certain experiments. A model solution for leachate treatment by solvent extraction has been investigated through single factor method. Various influence factors such as original concentration of extractants and aqueous equilibrium acidity on equilibria of extraction were discussed. The results indicated that completely removal of Fe(III) from the leachate could be achieved by 5% D2EHPA at equilibrium pH 2.2. TBP could increased removal efficiency of Fe(III) and decreased Cr(III) extraction when TBP concentration exceeded 10%. The recovery of Cr and Fe loaded in D2EHPA and TBP was also examined by using HCl as a stripping solution. It was found that recovery of 90% was achieved in 5mol/LHCl solution after stripping 20 min. However, TBP counteracted the recovery efficiency because it surrounded D2EHPA and isolated their contact if TBP added.

According to the determination of optimum process conditions for extraction of Fe(III) and Cr(III), discuss the dependencies of extraction species structure on the D2EHPA concentration in organic phase, pH, NO₃⁻, Cl⁻ and SO₄²⁻ concentration in aqueous. So we can get the structure of extracted species. The results show that the structure of extracted specie is FeA₃(HA)₃ in nitrate solution. And in the low and high concentration of Cl⁻, we can get FeA₃(HA)

$2(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{FeClA}_2(\text{HA})_3$, respectively. Then two structures can be got as $\text{FeSO}_4\text{A}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\text{A}(\text{HA})_2$ in sulfate solution.

There were some woolly materials during extraction real leachate. 1-docananamine (RNH_2) was been chosen as extractant and kerosene as diluents through consulting a large amount of documents and a certain experiments. Various influence factors were discussed. Such as mulsifying between two phases(water and oil). The optimum process conditions for extraction and back extraction were determined: Fe(III) extraction of 99% by 10% RNH_3Cl -10% n-octanol-n-hexane was obtained at equilibrium pH values of 2. The recovery of Cr and Fe loaded in RNH_3Cl was also examined by using $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl as a stripping solution. The results showed recovery of 90% was achieved by once contact. demulsifying condition as follow: 80°C , concentration of NaCl 15g/L. The two phases can be separated at 10min.

Suitable conditions of extraction metals can be got by contrasting the efficiency of extraction using D2EHPA and RNH_2 , : (1) D2EHPA can extract various concentrations of the metal ions, and can extract metals of low concentration well; However, the stripping process is more difficult relatively. It need high concentration acid for stripping and the intervals between extraction and stripping process have been requested. (2) RNH_3Cl can effectively extract metals of low concentration from the high concentration of chloride aqueous. However, solution will emulsifying when RNH_3Cl extracting metal ions of higher concentration, and need demulsify. It is very easy to strip metals using water or hydrochloric acid.

KEY WORDS: solvent extraction, iron, chromium, bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, tributyl phosphate, 1-Docananamine

原创性声明及关于学位论文使用授权的声明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 李冬雪 日期： 2007年5月

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解陕西科技大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权陕西科技大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名： 李冬雪 导师签名： 马彦瑞 日期： 2007年

1 绪论

1.1 引言

溶剂萃取是利用物质由一个液相（通常为水相）转移到另一个基本不相混溶的液相（有机相）实现分离的。无机物萃取时，水相中的被分离的物质部分或几乎全部转移到有机相。被萃取物进入有机相后，一般需使其重新返回水相，此时可把负载有机相与反萃剂（一般为酸或碱的水溶液）接触，使被萃取物转入水相，这一过程相当于萃取的逆过程，故称为反萃取。反萃取后，通过分相，分出的水相成为反萃液，有机相可看作再生有机相，重新返回萃取。实验表明，在多数情况下，如果仅由惰性溶剂（例如煤油、四氯化碳和苯等）构成的有机相不能萃取无机离子化合物，需在有机相中添加可与被萃取物发生化学结合的有机试剂-萃取剂才能达到萃取的目的^[1-2]。

在溶剂萃取应用于生产实际的过程中，给萃取化学提出了许多研究课题。如研制新型萃取剂。萃取剂的结构与萃取性能的关系这一课题的研究是探求研制新的高效萃取剂的有效途径。萃取剂的结构与萃取性能关系的研究既有理论意义，也有实际意义，它有助于指导人们科学地选择与研制新的高效萃取剂，推动萃取化学的发展^[1]。

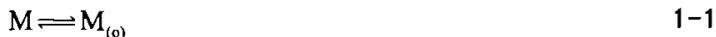
萃取机理研究也是萃取化学中一个相当活跃的领域，他研究的主要内容是确定萃合物的组成和萃取反应的平衡常熟。萃取机理研究的化学方法一般均采用分配比法^[2]。

1.2 溶剂萃取的基本理论

1.2.1 溶剂萃取的基本概念

1.2.1.1 分配系数与分配比

在萃取过程中被萃取物在水相与有机相之间的转移是一种可逆过程，进行到一定程度便达到平衡状态。



M 、 $M_{(o)}$ 分别表示水相中与有机相中的被萃取物。如果被萃取物在两相中分子形式相同，则达到萃取平衡时，被萃取物在互不相溶的两相中的浓度比值为一常数。即

$$\frac{[M]_{\text{org}}}{[M]} = K_d \quad 1-2$$

在大多数萃取过程中，除被萃取物的浓度一般较大外，往往还伴随有离解、缔合和络合等化学反应，从而使被萃取物在两相中存在的分子形式不完全相同，并使其在两相中的平衡浓度的比值不为常数。为此引入分配比（D）的概念：

$$\text{分配比 (D)} = \frac{\text{有机相中被萃取物的总浓度}}{\text{水相中被萃取物的总浓度}} \quad 1-3$$

分配比是溶剂萃取中的一个重要的实验参数。被萃取物的分配比越大，表明该物质越易被萃取。分配比数值的大小除与被萃取物的本性有关外，还与萃取条件有关，如水相中被萃取物浓度、酸度、共存的其它物种，有机相中萃取剂的种类和浓度，稀释剂的种类以及萃取时的温度等等因素有关^[3-4]。

1.2.1.2 萃取率

在溶剂萃取中，除用分配比来表示被萃取的难易程度外，还常用萃取率（E）来表示：

$$\text{萃取率 (E)} = \frac{\text{有机相中被萃取物的量}}{\text{两相中被萃取物的量}} \times 100\% \quad 1-4$$

显然萃取率越高，表明该物质越易被萃取，或说萃取越完全。用萃取率来表示物质被萃取的完全程度比用分配比表示更加直观。

萃取率与分配比之间有定量关系。若令 $[M]$ 、 $[M]_{\text{org}}$ 分别表示被萃取物在水相及有机相中的浓度， V 、 V_0 分别表示水相及有机相的体积。根据式，得

$$E = \frac{[M]_{\text{org}}V_0}{[M]_{\text{org}}V_0 + [M]V} \times 100\% \quad 1-5$$

将上式分子与分母同除以 $[M]V_0$ ，则

$$E = \frac{D}{D + V/V_0} \times 100\% \quad 1-6$$

式中 V/V_0 俗称水油比，而 V_0/V 俗称油水比，也称相比，习惯上用 R 表示。这样式可以写成

$$E = \frac{D}{D+1/R} \times 100\% \quad 1-7$$

在相比恒定的条件下，萃取率随分配比增大而升高。在相比已知时，根据实验测出的分配比便可算出萃取率^[1]。

1.2.1.3 分离系数

在溶剂萃取中，分离系数是表示两种物质分离难易程度的实验参数。若令 D_A 、 D_B 分别表示 A、B 两物质在相同的萃取条件下的分配比，则 A、B 两物质的萃取分离系数为：

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \quad 1-8$$

若 $\beta=1$ ，则在这种萃取条件下，A、B 两物质不能萃取分离。 β 值越大于（或小于）1 时，两物质萃取分离效果越好。

萃取分离的效果不仅与 β 值即 D_A/D_B 的比值大小有关，并且也于 D_A 、 D_B 本身的数值大小有关^[5]。

1.2.1.4 萃取体系的组成

萃取体系一般由基本互不相溶的两相—水相和有机相组成。

水相即为被萃取物的水溶液。有时由于萃取的需要水相中还添加有络合剂、盐析剂等。络合剂是指在水相中可与被萃取物形成配合物的配位体，根据络合剂在萃取中所起的作用分为助萃络合剂与抑萃络合剂。萃取化学中所谓盐析剂是指溶于水相不被萃取也不与金属离子络合。而能提高萃取率的无机盐。盐析剂能提高萃取率是由于盐析剂的水合作用结合了一部分自由水分子，使被萃取物在水相中的浓度相对提高，因而有利于萃取。

有机相通常是由萃取剂与稀释剂组成。萃取剂是指萃取过程中能与被萃取物发生化学结合，形成易溶于有机相而难溶于水相的萃合物这样一类有机试剂。稀释剂是指萃取过程构成连续有机相的液体，它与被萃取物不发生化学结合。

为了防止在萃取或反萃取过程中产生乳化现象或形成第三相^[6-8]，可在有机相中加入一定量的高碳醇或其它有机物，以增大萃取剂及萃合物在有机相中的溶解度。起这种作用成为改质剂。

1.2.1.5 萃取剂及有关的溶剂

萃取剂是指被萃取物有化学结合而又能溶于有机相的有机试剂。萃取冶金工业中的萃取剂是一种能通过络合化学反应将金属离子从水相选择性地萃入

有机相，又能通过某种化学反应使金属离子从有机相反萃取到水相，借以达到金属的纯化与富集的有机化合物。

根据质子理论对有机化合物酸碱性的区分，将萃取剂分为中性、酸性、碱性萃取剂，另外有一类萃取剂其多数为质子酸，但通常表现为螯合剂的性质，归属于螯合萃取剂。

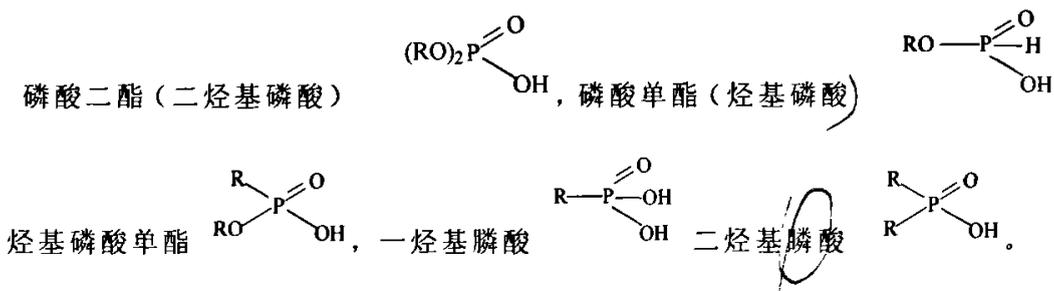
1) 中性萃取剂^[9-11]

这是一类中性有机化合物，如醇、醚、酮、酯、酰胺、硫醚等。其中的酯包括羧酸酯和磷酸酯。它们在水中一般显中性。其中中性含磷萃取剂是指正磷酸分子中三个羟基完全被酯化或被取代后的化合物。被萃取物是中性分子，萃取剂也是中性分子，二者通过络合反应成中性络合物进入有机相及溶剂化萃取机理。



2) 酸性萃取剂^[12]

这是一类有机酸，如羧酸、磺酸和有机磷酸等。它们在水中一般显酸性，可电离出氢离子。其中酸性含磷萃取剂可看成是磷酸分子中一个或两个羟基被酯化或被羟基取代后的产物。由于分子中尚含有羟基，因此仍具有酸性，故将这类萃取剂称为酸性含磷萃取剂。它们的结构：



作用机理：主要靠试剂分子中羟基上的活泼氢与金属阳离子发生交换作用，但条件不同作用的方式也不一样，有时还有磷酰氧配位共存。

3) 碱性萃取剂^[13-15]

这是一类有机碱，通常包括伯胺、仲胺、叔胺和季铵等。反应机理主要是

阴离子交换及加成机理，主要是伯、仲、叔胺及季铵盐。前三者属于中等强度的碱性萃取剂，它们一般必须与强酸作用生成铵(RNH_3^+ , R_2NH_2^+ , R_3NH^+)阳离子后，才能萃取金属络合阴离子，而季铵盐属于强碱性萃取剂，本身含有 NH_4^+ 阳离子，能够直接和阴离子缔合。

4) 螯合萃取剂

这是一类在萃取分子中同时含有两个或两个以上配位原子（或官能团）可与中央离子形成螯环的有机化合物。

1.2.2 影响萃取的主要因素

用溶剂萃取法从水溶液中提取、分离金属时，提取、分离效果受多种因素的影响。

1.2.2.1 萃取过程中的化学平衡

1) 金属配合物的萃取平衡

用酸性萃取剂（用 HA 表示）萃取金属离子 M^{n+} 时，金属离子与萃取剂阴离子形成中性配合物被萃入有机相，萃取平衡的简单表达式：



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MA}_n]_{\text{org}}[\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}][\text{HA}]_{\text{org}}^n} \quad 1-10$$

在简单的萃取体系中，可认为水相中的金属组份为 M^{n+} ，有机相中的金属组分为 MA_n ，因此金属的分配比为 $D = \frac{[\text{MA}_n]_o}{[\text{M}^{n+}]}$ ，则

$$D = K_{\text{ex}}[\text{HA}]_o^n[\text{H}^+]^n \quad 1-11$$

2) 金属离子缔合物的萃取平衡

用碱性萃取剂从酸性溶液中萃取金属时，金属离子通常以络阴离子形式与萃取剂阳离子结合形成离子缔合物被萃入有机相。胺类萃取剂萃取金属时，由于有机相中胺的聚合，水相中电解质浓度一般较大，以及其它的无机阴离子也可能参与萃取交换反应，因此用一个通式定量地描述萃取平衡往往有困难，需是通过实验才可确定较能真实地反映萃取平衡的化学反应方程式。

3) 金属溶剂化物的萃取平衡

中性萃取剂与中性无机盐可通过形成溶剂化物将金属萃入有机相。金属溶剂化物的萃取平衡一般可表示为：



式中 L-表示无机阴离子, S 表示中性萃取剂。

1.2.2.2 水相酸度的影响

采用酸性萃取剂萃取金属离子时, 水相 pH 值对萃取影响显著。对式 1-11 两边取对数可得:

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [HA]_o + npH \quad 1-13$$

由上式可以看出, 水相平衡 pH 值对分配比的影响规律, 即当 $[HA]_o$ 等条件恒定, 水相平衡 pH 值每增加 1 个单位, 一价金属离子的分配比增加 10 倍, 二价的增加 100 倍, 三价的增加 1000 倍。但是, 在实际萃取过程中某些副反应的发生, 增加的倍数不一定如此有规律。

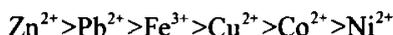
若用萃取率对水相平衡 pH 值作图, 在萃取率为 50% 处作一平行于 pH 轴的直线与萃取曲线相交, 由交点可求得金属萃取率为 50% 时的水相平衡 pH 值。如果相比 $R=1$, 则可知分配比 $D=1$, 该 pH 值被称为金属在这种条件下的半萃取 pH 值, 用 $pH_{1/2}$ 或 $pH_{0.5}$ 表示。

$$pH_{1/2} = \frac{1}{n} \log K_{ex} - \log [HA]_o \quad 1-14$$

上式表明, $pH_{1/2}$ 值与萃取平衡常数及萃取剂的浓度有关。而萃取平衡常数与萃取剂以及金属离子的种类等有关。因此, 若相同的萃取条件下, 不通萃取剂萃取同一金属离子时, 其 $pH_{1/2}$ 值不同。可以判断同一种萃取剂不同金属被萃取的难易程度, $pH_{1/2}$ 越小, 表明 K_{ex} 值越大, 因而萃取越容易。也可以预测分离不同金属的难易程度, $pH_{1/2}$ 的差别越大, 萃取分离越容易^[16]。

1.2.2.3 金属离子的影响

金属离子的本性是影响其分配比的重要因素, 它影响萃合物的稳定性和溶解性等。一般说来, 由于过渡金属离子形成配离子的能力比主族金属离子的强。因此, 在相同的萃取条件下, 过渡金属离子的分配比往往大于主族金属离子的分配比。金属离子在水相中形成络阴离子的能力对萃取的影响不可忽视。例如下列几种金属离子与 Cl^- 离子形成络阴离子的能力按下列顺序减弱^[17]:



因此, 用胺类萃取剂从酸性氯化物溶液中萃取这些金属时, 其分配比的大小

顺序一般是：

$$D_{Zn} > D_{Pb} > D_{Fe} > D_{Cu} > D_{Co} > D_{Ni}$$

金属离子的浓度对分配比也有影响^[10]。随着水相金属浓度的增大，金属的萃取率和分配比降低。这种现象的产生是由于随着有机相中被萃入的金属量增多，自由萃取剂浓度降低，因而萃取率和分配比下降。若水相中金属离子浓度降低，而有机相中萃取剂相对过量，则分配比和萃取率与金属浓度无关。主要是由于：一是在金属浓度很低时，可认为分配比即是热力学分配系数；二是因萃取剂相对过量，可认为有机相中自由萃取剂的浓度基本不变，故对金属的分配比无明显影响。

在金属浓度很高的萃取条件下，由于被萃取物自身的盐析效应和竞争萃取的影响，分离系数也可能随料液中的金属浓度的升高而增大。

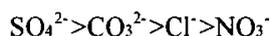
1.2.2.4 盐析剂的影响

用中性或碱性萃取剂萃取时，水相中常添加一定量的盐析剂来提高金属的分配比或增大分离系数，其效果比较显著。用酸性萃取剂萃取时，一般是通过调节水相平衡 pH 值来提高金属的分配比和分离系数，若添加盐析剂对萃取也同样有明显影响。

盐析剂的加入可提高分配比的主要原因是：1.盐析剂离子的水化作用使水相中自由水分子数减少，从而提高了被萃取物在水相中的有效浓度；2.盐析剂阴离子的同离子效应，有利于萃取平衡向生成萃合物的方向移动。盐析效应的大小主要与盐析剂的阳离子电荷数和半径大小有关。一般说来，电荷越多，盐析效应越大；电荷相同时，半径越小，盐析效应越大。这是由于离子的水化作用的强弱与离子的电荷和半径有关。在实际应用中，选用哪种无机盐作盐析剂，首先应考虑不影响下一步的分离或分析，并应考虑盐析剂在水中的溶解度以及价廉易得等因素。

1.2.2.5 水相组成的影响

水相组成的影响是指水相中阴离子种类和浓度对分配比或萃取率的影响。金属的分配比随共存的其它阴离子浓度的增大而减小，其原因可能是由于这些共存的阴离子与金属离子之间的络合作用，形成了不被萃取的物种。不同的阴离子络合能力不同，故影响程度不一样。用 D2EHPA 萃取金属离子时，常见的几种阴离子对萃取影响的大小顺序是：



在某种情况下,水相中离子浓度对分配比和萃取率的影响十分明显。例如用 TOA 萃取 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属离子时,随水相中 Cl^- 离子浓度的升高金属离子的萃取率显著增大。当水相中 Cl^- 离子浓度低于 250g/L 时, Ni^{2+} 几乎不被萃取,而 Co^{2+} 的萃取率却很高。因此,利用这种差异可用 TOA 萃取分离钴镍^[18-19]。

水相阴离子种类和浓度对萃取影响的一般规律是:如果水相中某种阴离子可与金属离子形成配合物,那么随阴离子浓度的增大和配合物稳定性的增强,对萃取的影响越明显。对于中性络合物萃取体系,形成可萃取的稳定性高的中性配合物有利于分配比的提高;对于离子缔合萃取体系,则形成可萃取的稳定性高的络阴离子有利于分配比的提高;对于酸性络合(或螯合)萃取体系,水相配合物的形成对萃取一般是不利的。

1.2.2.6 萃取剂和稀释剂的影响

稀释剂的极性对中性及碱性萃取剂萃取能力的影响较为显著。这可能是由于在有机相中稀释剂与萃取剂的分子发生缔合形成缔合物,从而降低了自由萃取剂浓度的结果。稀释剂效应中主要有两个起作用的因素:一是稀释剂分子与萃取剂分子之间的相互作用;二是稀释剂分子与萃合物分子之间的相互作用。如果稀释剂分子之间以同样的方式相互作用,那么这些作用相互牵制,稀释剂对萃取分配比影响不大。反之,其影响会表现得相当显著。

1.2.2.7 温度的影响

温度的改变可使萃取平衡发生移动,改变萃取平衡常数,因此,随着温度的变化,金属的分配比和分离系数都会发生变化。例如,萃取分离钴镍时,温度的变化对钴的分配比及钴镍的分离系数影响较大,但对镍的分配比影响不大。因此,升高温度可有效地提高钴镍的分离效果^[13, 20]。

1.2.3 萃取机理的研究方法

近十余年来,萃取机理研究也是萃取化学一个相当活跃的领域。它研究的主要内容是确定萃合物的组成和萃取反应的平衡常数^[21]。

1.2.3.1 饱和容量法

萃取实验表明,当用含有一定量萃取剂的有机相从水相萃取某物种时,其萃取容量有一个最大值。此值被称为在该萃取条件下有机相的饱和容量。理论上认为此时有机相中的萃取剂几乎全部与被萃取物结合,形成了具有一定组成的萃合物。因此,根据有机相中萃取剂摩尔数与被萃取物摩尔数的比值,可以确定萃合物的组成。

1.2.3.2 等摩尔系列法

等摩尔系列法又称连续变化法,是一种确定萃合物组成简便快速的方法。

此法与饱和容量法相似，适用于所研究的体系只生成一种萃合物的场合。

等摩尔系列法是在水相中被萃取物初始摩尔浓度与有机相中萃取剂摩尔浓度之和保持恒定的前提下，连续改变萃取体系中被萃取与萃取剂的摩尔比进行萃取。当萃取反应达到平衡后，分析有机相中被萃取物的浓度，然后以有机相中被萃取物的浓度对水相中被萃取物的初始浓度或有机相中萃取剂的浓度作图，从图中曲线的极大值所对应的有机相中被萃取物浓度与有机相中萃取剂浓度的比值求出萃合比，由此确定萃合物的组成。

1.2.3.3 斜率法

在萃取机理的研究中，斜率法应用较广。这种方法适用于研究比较复杂的萃取体系。

1.2.3.4 标准曲线拟合法

标准曲线拟合法是一种求算待定常数的图解法。它从实验曲线出发，选择一条相同，渐近线的斜率相等的标准曲线与之拟合，通过两条曲线的最佳拟合，找出实验曲线的两条渐近线交点坐标位置，从交点的坐标值求算出待定常数。这种方法在溶剂萃取化学中也常用来求算与萃取有关的某些常数。

1.2.3.5 两相滴定法

两相滴定法适用于弱酸性萃取剂组成的螯合萃取体系以及螯合与中性络合协同萃取体系的萃取机理研究。这是由于弱酸性萃取剂在萃取金属离子的过程中，伴随有氢离子的释放，因此会引起水相平衡 pH 值的改变。所以，通过测定水相中 pH 值的变化，可以了解萃取进程和萃取过程的机理。

1.2.4 MINTEQ 程序的概述

MINTEQ 程序是美国环保局阿森斯实验室开发的一系列地球化学热力学平衡模型，该程序可用于模拟人工配制的溶液和天然水体中的金属化学形态，预测沉淀的形成，也能预测金属的吸附和金属有机络合物的形成。它可以模拟 70 多种组分、500 多种水溶液形态、400 多种矿物质、16 种气体形态和 21 种氧化还原反应。MINTEQ 常被用来分析溶液中金属^[22]或稀土元素^[23]的分布形态。本文利用 MINTEQ 分析溶液中 Fe³⁺的分布形态，进而推出萃合物可能的结构式。

1.3 溶剂萃取的应用

从近况来看，溶剂萃取法主要用于如下几个方面：

- 1) 从矿石的浸出液中提取、富集有价金属。如从铀矿石、铜矿石等的浸出液中提取、富集铀、铜等金属^[24-28]。

2) 分离化学性质相近的金属离子。如分离钴镍以及稀土金属等^[29-32]。

3) 净化工业溶液和处理工业废水。如从镍电解液净化除去铜、铁，处理含重金属离子或有机物的废水等^[33-36]。

4) 无机化合物的制备与纯化。如硝酸钾、磷酸的制备与纯化等。

工业应用表明，溶剂萃取法与其他分离法如沉淀法、离子交换法相比，具有提取与分离效率高、生产能力大、分离效果好、回收率高、试剂耗量少、设备简单且生产过程易于实现自动化与连续等优点。因此溶剂萃取具有广阔的工业应用前景。

1.4 溶剂萃取用于淋滤液中 Fe 和 Cr 分离的可行性

1.4.1 污泥淋滤液中 Cr 的危害

工业的迅速发展，为世界经济的进步和人类生活水平的提高作出了巨大的贡献，同时也给人类赖以生存的环境带来了新的威胁。制革工业所面临的最大问题就是所产生的污染和对资源的巨大浪费，在制革工程中所排放出来的废物造成的污染日益严重，其中最主要的就是铬污染^[37-38]。如何有效回收利用制革废物中有用的铬资源，深受制革工业及相关研究者关注，因此，从制革废液中铁、铬的回收和再利用具有重要的现实意义^[39-40]。

1.4.2 制革含 Cr 废水处理方法的概况

1.4.2.1 碱沉淀法

碱沉淀法^[41-47]是最初回收铬采用的一种方法，始于 60 年代。其原理是：向废铬液中加入碱调节 pH 值，使铬以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式沉淀下来，用板框式压滤机压滤，过滤后，滤液含铬量可降至 0.1mg/L 。碱沉淀法的缺点是：需板框压滤机，设备投资高，沉淀周期长，加碱沉淀和加酸溶解又会造成新的环境污染。但因该法操作简便，我国仍有企业采用。

碱沉淀法分离方法为利用铬和铁的 pH 值差异分离两种金属的方法。实验我们采用氢氧化钠进行了 3 次重复实验，其实验结果如表 2 所示。通过方法一，铁的去除效果较好，达到 99% 以上，但制革鞣制废水中的铬的回收效率只能达到 40% 左右，难以达到有效回收的目的。

采用氢氧化物沉淀分离时，由于铬开始沉淀的 pH 值为 4.60，沉淀完全的 pH 值为 5.60，铁金属离子离子开始沉淀的 pH 值为 1.81，沉淀完全的 pH 值为 2.81，理论上可使用碱沉淀法分开。但是氢氧化物开始沉淀和沉淀完全时产生共沉淀现象，导致分离效果的不明显，因此难以利用碱沉淀法进行有效的分离^[47]。

表 1-2 铁铬金属的分离回收效率^[47]

Table 1-2 The removal efficiency of iron and chromium

批次	试验前 Cr 离子浓度 (mg/L)	试验前 Fe 离子浓度 (mg/L)	试验后 Cr 离子浓度 (mg/L)	试验后 Fe 离子浓度 (mg/L)	Cr 回收 率 (%)	Fe 去除 率 (%)
1	1978	1983	591	未检出	30%	99%
2	1978	1983	793	未检出	40%	99%
3	1978	1983	745	未检出	38%	99%

1.4.2.2 循环法

此法^[10]在国外的制革厂得到普遍推广,而在我们国家坚持制革废水的循环利用的制革厂并不多,国内有许多这方面的报道均提到使用循环法取得理想的效果。日本的皮革厂铬鞣废液全部采用循环使用技术,并收集挤水和静置时的废液。对于猪皮一直循环,对于牛皮循环15次后,加碱沉淀,上层清液进入综合污水厂,下层交污泥厂处理。国内的3514厂在1977年开始这项研究的,通过技术改造,在黄牛反绒革上首先进行了实验,并获得了成功,该厂20余年的生产实践证明:废铬液的循环切实可行。其循环工艺^[48]为:

废铬液 → 过滤器 → 储液池 → 调节池 → 回收的铬鞣液或废铬液

↓

固体废物

但是该循环法不能完全使用前次铬鞣废液,并且能用于直接循环的只有转鼓排出的废液。

1.4.2.3 萃取法

卫亚菲^[49]等曾对萃取法回收铬用于制革生产的一些问题作过研究,该法是将制革废水泵入萃取设备(萃取罐)中,与萃取剂逆流多级反应,使水中铬离子进入萃取设备中进行反萃,反萃液为硫酸铬,萃取剂用氢氧化钠再生。这种方法对萃取剂的要求过高,既要有良好的选择性又要易于回收和再生,同时要求有热稳定性,毒性和粘度要小,还要有一定的化学稳定性,另外 Cr^{3+} 在萃取剂与铬鞣废液中的分配系数需要通过试验测定,操作难度较大。

1.4.2.4 吸附法

该法^[50,51]是近几年发展起来的一种方法,它是将废铬液用适当吸附剂吸附,然后脱附出铬回用的方法。据林波等报道,铬鞣废液经初滤除去机械杂质后,用恒温泵泵入装有吸附剂 R 的吸附柱,控制适当流速,废水流入吸附层,

铬被吸附在吸附剂 R 上,流出液为无色透明的澄清液,经测定 Cr^{3+} 含量达标后,排入综合废水中。吸附达饱和时,加入 1%-20%的 H_2SO_4 溶液即可将铬脱出,脱附剂可用碱液再生。试验表明:上述方法处理含铬废水,铬去除率达 99.99%,铬回收完全,处理后废水含铬量小于国家一级排放标准(0.5mg/L 吸附剂 R 对铬的吸附量大,适宜 pH 范围宽,易于再生。

1.4.2.6 离子交换法

采用树脂与废铬液反应,树脂上的正价离子与铬离子交换,使废液中的铬离子交换与树脂中,树脂再生时的再生液为硫酸铬,返回鞣制工段。这种方法^[52]去除率高,但设备复杂,操作技术要求高且在离子交换中,高价金属离子易为树脂所吸附,再生是难于把它洗脱下来,结果会降低树脂交换性能。

1.4.3 溶剂萃取应用于金属分离的现状

溶剂萃取是分离性质相似的金属离子的重要方法。可逆络合反应萃取分离的工艺过程是:溶液中的待分离溶质与含有络合剂的萃取溶剂相接触,络合剂与待分离溶质反应形成络合物,使其转移到萃取溶剂相内达到分离目的。第二步则是通过温度变化或 pH 值变化等方式使反应逆向进行,从而萃取溶剂再生循环利用,溶质得以回收。萃取体系的范围很广,被萃取物从周期表的 I A 族到 VIII B 族。随着萃取化学的发展针对不同的萃取对象,研究使用的萃取剂种类也愈多。其中胺类物质^[53-55]、有机磷是重要的络合剂,包括酸性有机磷和中性有机磷萃取剂萃取体系;目前,胺类物质萃取剂、有机磷萃取剂已开始应用于工业上^[56-60]。

1.4.3.1 有机磷萃取剂在萃取分离金属的应用

有机磷萃取技术在湿法冶金分离、重金属回收方面已有诸多利用^[1],并且目前,很多研究集中在采用有机磷萃取剂处理含金属工业废水,其中,磷酸二(2-乙基己基)酯(D2EHPA)和磷酸三丁酯(TBP)等受到广泛重视,并在 Cr、Fe、Cu、Zn 等重金属分离上得到了广泛研究和应用^[61]。磷酸二(2-乙基己基)酯(D2EHPA)广泛应用于萃取含 Fe^{3+} 的工业废水处理中^[38-41]。

工业废水中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等常见的阴离子,对 D2EHPA 萃取 Fe^{3+} 有一定地影响。在硝酸介质中, Fe^{3+} 常被认为以 $\text{FeA}_3 \cdot 3\text{HA}$ 形式被萃取^[42]。Yukio 则认为在硫酸盐介质中,萃合物为 $\text{FeA}_3 \cdot 2\text{HA}$ ^[21]。在较高 HCl 介质中,Biswas 得到了 $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})\text{A}_2$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot \text{A} \cdot (\text{HA})_2 \cdot (\text{HA} \cdot \text{HCl})_2$ 两种萃合物结构^[18]。

有文献报道^[58],D2EHPA 萃取 Fe^{3+} 时,调节 pH 值到 2 左右, Fe^{3+} 的萃取率可达到 90%以上。同时 D2EHPA 萃取 Cr^{3+} 溶液,pH 值到 2 左右时, Cr^{3+} 的萃取率只有 15%左右,直到 pH 值升到 5 左右时, Cr^{3+} 的萃取率才会达到 90%。

所以根据式 1-14, Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 是可以采用 D2EHPA 萃取分离的。

1.4.3.2 胺类萃取剂在萃取分离金属的应用

胺类萃取剂同时含有亲水基团和疏水基团, 具有较强的表面活性, 易于形成乳状液, 可以作为一种液膜分离技术, 是萃取分离金属的一种有效萃取剂^[53,57]。其萃取的反应机理已被广泛研究^[62]。胺类是从氯化物和硫酸盐介质中萃取铁的有效萃取剂之一。铁的萃取常受胺的类型、溶液 pH、铵盐的性质、稀释剂等因素的影响^[32-35]。从硫酸盐介质中萃取铁的一般规律是萃取能力依伯、仲、叔胺的顺序递减。对于同一种胺类萃取剂, 铁的萃取率则随氯离子浓度的增加而增加。并且研究表明铁在溶液中优先于大多数其他金属而被萃取^[36-38]。胺类萃取剂是可以通过控制溶液的酸度实现 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的分离。

1.5 萃取体系的选择

大量研究表明, 分离重金属的萃取剂选择有以下几个基本原则:

- 1) 选择性好。对要分离的一种或几种物质, 其分离系数 $\beta_{A/B}$ 或 $\beta_{C/A}$ 要大。
- 2) 萃取容量要大。单位体积或单位重量的萃取剂所能萃取物质的饱和容量要大, 这就要求萃取剂具有较多的功能基和适宜的分子量。
- 3) 易于反萃或分离。要求萃取时对被萃取物的结合能适当, 当该改变萃取条件时能较容易地将被萃取物从萃取相中反萃到另一液相内, 或易于用蒸馏或蒸发等方法将萃取剂相与被萃取物分开。
- 4) 萃取剂可以回收利用, 在一定程度上降低溶剂的费用。

1.5.1 有机磷类萃取剂的选择

当利用溶剂萃取法分离污泥淋滤液中的 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 时, 要求萃取 Fe^{3+} 的同时, 尽量多的 Cr^{3+} 留在溶液中, 这样水相中剩下的是 Cr^{3+} , 而有机相为 Fe^{3+} 的萃合物。从而达到 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 分离的目的。然后再通过对负载有 Fe^{3+} 的有机相进行反萃, 把 Fe^{3+} 还原到水相中, 从而萃取剂可以循环使用。这就要求萃取剂能够优先萃取 Fe^{3+} , 此类萃取剂包括酸性磷类萃取剂, 例如磷酸二(2-乙基己基)酯 (D2EHPA), D2EHPA 和所有酸性萃取剂一样, 各种金属阳离子的萃取平横 pH 值不同, 因此可以通过控制水相的实现有关金属的分离^[63-66]。研究表明, D2EHPA 是酸性最强的有机磷酸, 在萃取 Fe^{3+} 时, 既能萃取羟基铁又能萃取 Fe^{3+} 。而其它酸性有机磷类萃取剂, 例如 Cyanex 272 (二(2, 4, 4-三甲基戊基)次磷酸) 的酸性较弱, 只能萃取羟基铁^[67]。并且 D2EHPA 价廉易得, 应用广泛, 故有“万能萃取剂”之称。

磷酸三丁酯(TBP)是一种应用最广泛中性含磷的萃取剂。研究表明在用

D2EHPA从硫酸溶液中萃取铀时，发现在有机相中添加适量的TBP时，可使铀的分配比增大很多倍。所以选择单独的D2EHPA萃取体系和D2EHPA、TBP混合萃取体系进行对比研究。为优化D2EHPA的分离效果提供另一种方式，考察TBP的加入对分离污泥淋滤液中的影响。

1.5.2 胺类萃取剂的选择

对于部分 Cl^- 浓度过高的污泥淋滤液，有机磷作为萃取剂受到溶液中阴离子 Cl^- 的影响，减小铁的萃取率，如果萃取液中含有的 Cl^- 过多，将会产生大量的絮状物，影响整个萃取的进程。而十二胺作为萃取剂时，溶液中的 Cl^- 会加大溶液的萃取率^[40]，同时其他阴离子对萃取的影响很小^[46]。同时利用有机磷作为萃取剂萃取后的反萃过程中，需要较高浓度的硫酸或者盐酸（一般都得需要 5 mol/L 的浓度的 H_2SO_4 或 HCl ）作为反萃剂，而用胺类作为萃取剂其反萃得过程中对反萃剂的浓度要求不高，据有的报道^[25]称只要在纯水中加入少量的盐酸或者硫酸作为介质就可以很好地把铁从其有机相中反萃出来。因此，本课题选用十二胺作为萃取剂来分离皮革废水中的铁、铬金属，以及用稀盐酸从有机相中反萃出铁来从而达到分离铁铬的目的^[46]。

1.5.3 Cl^- 对胺类萃取剂的影响

由于十二胺作为萃取剂的时候， Cl^- 的浓度对 Fe^{3+} 的萃取率有很大的影响： Cl^- 的浓度越高， Fe^{3+} 的分离系数越大， Fe^{3+} 的萃取率也就越大，而且含有较高 Cl^- 的浓度时，易于反萃，甚至可以用水直接进行反萃。同时由于用十二胺作为萃取剂的时候，一大缺点就是容易产生一些乳化现象，而 KCl 是较好的抗乳化剂，提前加入一定量的 KCl 与水相溶解，是为了防止乳化现象的产生，有利于萃取。综上所述，加入一定量 KCl 的目的是：在一定程度上提高 Fe^{3+} 的萃取率 E ，同时减轻乳化现象^[68-74]。

1.6 本课题提出的理论依据及研究的重要内容

1.6.1 本课题提出的依据

制革废液和污泥淋滤液中有大量的 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} ，只有有效分离后才能进行会用，因此 Cr^{3+} 的回收利用成为了重要的研究课题。利用 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的沉淀 pH 值差异使 Fe^{3+} 先沉淀，而 Cr^{3+} 后沉淀来分离，分离效果并不太理想， Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 并没有达到较好的分离， Fe^{3+} 形成沉淀的同时 Cr^{3+} 也有大量的沉淀。有机磷分离制革废液中的金属离子是种新思路，本实验是要选出最佳的萃取体系和在此萃取体系下的最佳萃取 pH 值，并弄清萃取分离过程中的各种影响因素以及萃合物的结构等。在利用“摆动效应”，进行反萃取和溶剂再生，使萃取剂

循环使用^[32]。

1.6.2 研究的重要内容

1) 萃取剂的选择

2) 萃取剂浓度的选择

对于不同的萃取水相，选择出最佳的萃取剂浓度，使金属达到最大的萃取率的同时，具有最好的分理效果。

3) 萃取最佳的 pH 值

各种萃取剂萃取分离金属水相时，达到最大萃取率及最佳分离系数时的 pH 值。

4) 萃取过程中的其它参数的确定

由萃取过程中金属的浓度的变化和 pH 之间的关系，进一步确定萃取率、萃取的反应平衡常数、分配比、分离系数以及萃合物结构等参数。

5) 萃取的影响因素

萃取水相组成 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 等)、金属浓度以及金属本身的性质等因素对萃取率和分理效果的影响。

6) 反萃取的条件

针对不同的萃取体系，合适的反萃剂种类以及达到最大反萃率时的所需反萃剂浓度，反萃的反应时间等。

1.7 本课题的目标、意义及创新之处

1.7.1 目标

通过对单一 Fe^{3+} 溶液、 Cr^{3+} 溶液， Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 模拟污泥淋滤液和污泥淋滤液的萃取试验，从而寻找到一种非常合适的萃取剂体系和最佳萃取率的 pH 值，从而利用调节水相中的 pH 值，使制革废水和污泥淋滤液中的 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 达到最大的分离效果。

本研究分别采用盐酸等溶液对负载溶质的溶剂进行反萃取实验，以确定工业应用的可行性。希望最终能建立起适合的工业萃取的工艺和装置，通过对整个工艺、装置的应用可以使分离的 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 直接应用于皮革鞣制中。并且结合实验得到 D2EHPA 萃取 Fe^{3+} 的萃合物结构。可以为以后处理含铁的不同阴离子废水选取适合的萃取剂提供理论依据。

采用十二胺—正辛醇—正己烷—盐酸体系作为萃取剂进行萃取铁的试验和利用稀盐酸溶液对负载溶质的溶剂进行反萃取实验，通过萃取效果和反萃效果的研究，以确定工业应用的可行性，从而通过实验所得能为建立起适合的工业

萃取的工艺和装置创造条件。通过对整个工艺、装置的应用可以直接使分离出 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} ，同时将反萃的直接 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 应用于皮革鞣制中，而且还大大的降低制革废水和污泥淋滤液对环境的污染^[25]。

1.7.2 意义

本课题通过研究了不同重金属浓度的溶液的萃取试验，使用不同萃取剂体系、不同 pH 值的以及萃取机理的研究，不仅可以解决制革废水和污泥淋滤液的排放问题，还解决了重金属的分离回收利用的问题，具有实际意义。此外，这种溶剂萃取的方法也可以用于重金属的微量萃取，这也给环境水样中的重金属分析方法提供了一种新思路，还有待于进一步的研究应用。

1.7.3 创新之处

1) 本研究采用 D2EHPA 和 RNH_3Cl 两种萃取剂萃取污泥淋滤液，基本分离了淋滤液中的 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 。其中留在淋滤液中的 Cr^{3+} 可以循环利用，且通过反萃可以回收 Fe^{3+} ，基本实现了污泥淋滤液的资源化。

2) 利用配位理论和 MINTEQA2 程序相结合，分析 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 以及 OH^- 对 Fe^{3+} 的络合作用。并且结合实验得到 D2EHPA 萃取 Fe^{3+} 的萃合物结构。可以为以后处理含铁的不同阴离子废水选取适合的萃取剂提供理论依据。

采用络合萃取法萃取时，其二次污染小，络合萃取剂可以回收循环使用，从而大大降低试验试剂费用和操作费用，更重要的是能够很好的利用到工业生产中，从而达到资源的合理利用。

2 实验部分

2.1 实验材料与仪器设备

2.1.1 实验材料

实验所用的萃取剂二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)分子量为322.43, 密度为0.9699 g/cm³; 磷酸三丁酯(TBP)分子量为266.37, 密度为0.8766 g/cm³; 十二胺(C₁₂H₂₇N)分子量为185.36, 密度为0.8015g/cm³。

2.1.2 实验仪器设备

表 2-1 实验用主要仪器设备

Table 2-1 Main instruments and apparatus used for experiment

仪器名称	型号	生产厂家
新型恒温振荡器	ZHWY-110X	上海智城分析仪器制造有限公司
电子天平	DJ-200B	亚太电子天平厂
离心机	TDL-40B	上海市安亭科学仪器厂
原子吸收分光光度计	AA320	岛津制造
数显 pH 计	PHS-25	上海精密科学仪器有限公司

2.2 D2EHPA 萃取分离 Fe³⁺、Cr³⁺可行性的研究

研究表明^[34]在相同的萃取条件下, 不同萃取剂萃取同一金属离子时, 其 pH_{1/2} 值不同。可以判断同一种萃取剂不同金属被萃取的难易程度, pH_{1/2} 越小, 表明 K_{ex} 值越大, 因而萃取越容易。也可以预测分离不同金属的难易程度, pH_{1/2} 的差别越大, 萃取分离越容易。

分别对 Fe³⁺、Cr³⁺进行萃取实验, 得出 pH 值和萃取率的关系, 根据式 1-14 计算 Fe³⁺和 Cr³⁺的 pH_{1/2} 的值和反应的 K_{ex} 值, 由此预测出采用 D2EHPA 作为萃取剂萃取分离 Fe³⁺和 Cr³⁺的可能性及萃取的难易程度。

2.2.1 D2EHPA 萃取 Fe³⁺实验参数的确定

Fe³⁺的萃取实验 pH 值的调节原则: pH 值一般设置在 2.3 以下, 由于有机相和 Fe³⁺发生反应, 水相中的大部分的 Fe³⁺已转移到有机相中, 水相中 Fe³⁺的浓度很低, 沉淀和萃取存在竞争作用, 使开始沉淀 pH 值升高。但当 pH 值达到一定的值, 就产生了沉淀, 使萃取平衡向逆反应方向移动, 不利于萃取。

D2EHPA 萃取剂: 取 50mL 的 D2EHPA 到 1000mL 的容量瓶中, 加入煤油定容, 配制成浓度为 0.15mol/L 的有机相: 待用。用 Fe₂(SO₄)₃·6H₂O 配制 Fe³⁺

浓度为 2.02g/L 的溶液 (1[#]溶液)。

表 2-2 不同金属的 K_{SP}

离子	开始沉淀的 pH 值	沉淀完全的 pH 值
	$C(M^{n+})=0.010\text{mol/L}$	$C(M^{n+})=0.010\text{mol/L}$
Fe^{3+}	1.81	2.81
Cr^{3+}	4.60	5.60

将 20mL 上述的有机相和等体积的水相置于编号为 1[#]~7[#]50mL 分液漏斗中,振荡 10min 后,分别采用 0.1mol/L 的稀硫酸和氨水调节 pH 值分别为:0.59, 0.83, 0.98, 1.15, 1.38, 1.62, 1.99。静置分层后,采用原子吸收光谱测定萃取余水相中 Fe^{3+} 的浓度。利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度。根据式 1-5 算出 Fe^{3+} 的萃取率,并对 E 与 pH 作图。

2.2.2D2EHPA 萃取 Fe^{3+} 的最大负载实验

用 D2EHPA 萃取剂萃取分离 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} , 主要是通过 D2EHPA 最大限度的把 Fe^{3+} 萃取到有机相中,同时大部分的 Cr^{3+} 留在水相中,达到分离的目的。所以要确定出的 D2EHPA 浓度和对 Fe^{3+} 浓度之间的关系。即一定浓度的 D2EHPA 最多 Fe^{3+} 的浓度。

配制浓度为 0.15mol/L 的 D2EHPA 作为萃取剂;用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制一系列 Fe^{3+} 浓度分别为 0.0089, 0.0357, 0.0625, 0.0714, 0.0804, 0.0893, 0.0982, 0.134, 0.161mol/L 的溶液作为水相。按照上述的萃取方法进行萃取并测定萃取余水相中 Fe^{3+} 的浓度,利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度。对水相中的 Fe^{3+} 的浓度—有机相中的 Fe^{3+} 的浓度作图。

2.2.3D2EHPA 萃取 Cr^{3+} 实验参数的确定

Cr^{3+} 的萃取实验 pH 值的调节原则: pH 值一般设置在 5.2 以下,由于有机相和 Cr^{3+} 发生反应,水相中的大部分的 Cr^{3+} 已转移到有机相中,水相中 Cr^{3+} 的浓度很低,沉淀和萃取存在竞争作用,使开始沉淀 pH 值升高。但当 pH 值达到一定的值,就产生了沉淀,使萃取平衡向逆反应方向移动,不利于萃取。

采用 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成 Cr^{3+} 浓度为 3.058g/L 的溶液 (2[#]溶液)。取 20mL 0.15mol/L D2EHPA 萃取剂与等体积的 2[#]溶液置于 1[#]~6[#]50mL 的分液漏斗中,振荡 10min 后,分别采用 0.1mol/L 的稀硫酸和氨水调节 pH 值为: 1.10, 1.80, 3.12, 3.65, 4.34, 5.19., 静置分层后,测定萃取余水相中 Cr^{3+} 的浓度,利用差减法得出有机相中 Cr^{3+} 的浓度。同样按照 1-5 算出 Cr^{3+} 的萃取率,并对 E 与 pH 作图。

2.2.4 模拟污泥淋滤液中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 萃取分离

称取 18.96g 的 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 4.58g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，溶于 500mL 蒸馏水中，配制成表 2-3 中的模拟污泥淋滤液。取上述 $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D2EHPA 20ml 与等体积的水相置于 1#~7#50mL 的分液漏斗中，振荡 10min 后，采用 0.1mol/L 的稀硫酸和氨水到两相中调节 pH 值分别为：0.54，0.89，1.05，1.41，1.68，2.16，2.49。分离有机相和水相并测定萃余水相中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的浓度。按照 1-5 分别计算出 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的萃取率，并对 E 与 pH 作图。

表 2-3 模拟污泥淋滤液的组成

Table2-3 The metal contents in simulated solution

金属离子	浓度 (mg/L)
Cr^{3+}	3418
Fe^{3+}	2020

2.3 萃取分离 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的影响因素

2.3.1 萃取剂的浓度及类型的影响

分别以单独的 D2EHPA 萃取剂以及 D2EHPA+TBP 的混合萃取剂萃取模拟污泥淋滤液，比较 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的萃取率和分离效果，从而得到萃取分离效果最好的萃取剂。

配制萃取剂浓度分别为：5%D2EHPA，10%D2EHPA，5%D2EHPA-2%TBP，5%D2EHPA-10%TBP 萃取剂。

分别取上述萃取剂 20mL 和等体积的模拟污泥淋滤液溶液置于 1#~5#50mL 的分液漏斗中，振荡 10min 后，分别用 0.1mol/L 的稀硫酸和氨水调节到 pH 值如表 2-4 中所示。

表 2-4 溶液萃取 pH 值的设置

Table2-4 The pH of extraction in solution

萃取剂浓度 (%)	pH 值的设置				
5%D2EHPA	1.35	1.46	1.86	2.46	3.71
10%D2EHPA	1.31	1.64	2.44	2.94	3.12
5%D2EHPA-2%TBP	1.51	1.70	2.11	3.11	3.61
5%D2EHPA-10%TBP	1.54	1.81	2.18	3.15	3.64

静置分层后，测定萃余水相中的和 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的浓度，利用差减法得出有

机相中 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的浓度。同样按照 1-5 算出 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的萃取率，并对 E 与 pH 作图。

2.3.2 稀释剂的影响

以 D2EHPA 为萃取剂，煤油、正己烷、四氯化碳为稀释剂，配制 D2EHPA 的浓度为 5%、10% 的有机相。取 20mL 1[#] 溶液，加入等体积的有机相。振荡 5min 到达萃取平衡后，分离有机相和水相，测定萃余水相中 Fe^{3+} (Cr^{3+}) 的浓度。

2.3.3 溶液中阴离子的影响

2.3.3.1 溶液中 NO_3^- 对 Fe^{3+} 的萃合物结构的影响

1) 实验采用 D2EHPA 浓度固定不变时， Fe^{3+} 的分配比及其萃合物结构随着水相的 pH 值的变化情况。

水相的准备：称取 3.13g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 6.22g NaNO_3 配制成 Fe^{3+} 浓度为 0.00895mol/L、 NO_3^- 的浓度为 0.1mol/L 的溶液 (3[#] 溶液)。

配制 300ml 0.05 mol/L 的 D2EHPA 煤油萃取剂作为有机相。取 3[#] 溶液 20ml，加入等体积的有机相到 1[#]-5[#] 50ml 的分液漏斗中，振荡 10min 后，分别采用 0.1mol/L 的稀硫酸和氨水调节 pH 值，分别为 0.87, 1.07, 1.22, 1.38, 1.62。静置分层后，测定萃余水相中 Fe^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度。按照式 1-3 计算出 Fe^{3+} 的分配比并对 logD 与 pH 作图。

2) 调节水相中 pH 值为恒量时， Fe^{3+} 的分配比及其萃合物结构随着 D2EHPA 浓度的变化情况。

有机相的准备：分别配制浓度为 0.01mol/L, 0.015mol/L, 0.025mol/L, 0.05mol/L 的 D2EHPA 煤油萃取剂各 300 ml。

分别取上述 20ml 有机相和等体积的 3[#] 溶液置于 1[#] 到 5[#] 50ml 的分液漏斗中，振荡 10min 后，调节 pH 值为 1.5 左右，再振荡 5min 到达萃取平衡。静置分层后，测定萃余水相中 Fe^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度。计算 Fe^{3+} 的分配比并对 logD 与 log[D2EHPA] 作图。

2.3.3.2 溶液中 Cl^- 对 Fe^{3+} 的萃合物结构的影响

1) 水相组成：称取 2.42g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1g NaCl 配制成 Fe^{3+} 浓度为 0.00895mol/L、 Cl^- 的浓度为 0.0285mol/L 的溶液 (4[#] 溶液)。在萃取过程中，水相中 Cl^- 浓度始终保持不变。

a) 水相中 D2EHPA 的浓度为恒量时， Fe^{3+} 的分配比及其萃合物结构随着水相的 pH 值的变化情况。

有机相的准备：分别配制浓度为 0.2mol/L 和 0.05mol/L 的 D2EHPA 煤油萃取剂各 300mL。

取 4[#]溶液 20mL, 加入等体积的 0.2mol/L(0.05mol/L)有机相到 1[#]~5[#]50mL 的分液漏斗中充分振荡后, 分别滴加 0.1mol/L 的稀硫酸和氨水到两相中, 再振荡 5min 到达萃取平衡后, 分别测定萃余水相中 pH 值及 Fe³⁺ 的浓度, 利用差减法得出有机相中 Fe³⁺ 的浓度。按照式 1-3 计算出 Fe³⁺ 的分配比并对 logD 与 pH 作图。

b) 调节水相中 pH 值为恒量时, Fe³⁺ 的分配比及其萃合物结构随着 D2EHPA 浓度的变化情况。

有机相的准备: 分别配制浓度为 0.05mol/L, 0.1mol/L, 0.15mol/L, 0.2mol/L 和 0.4mol/L 的 D2EHPA 煤油萃取剂各 300mL。

分别取上述 20ml 有机相和等体积的 4[#]溶液置于 1[#]~5[#]50mL 的分液漏斗中, 充分振荡后, 调节 pH 值为 1.5 (1.68) 左右, 再振荡 5min 到达萃取平衡。静置分层后, 分别测定萃余水相中 Fe³⁺ 的浓度, 利用差减法得出有机相中 Fe³⁺ 的浓度。计算 Fe³⁺ 的分配比并对 logD 与 log[D2EHPA] 作图。

2) 水相组成: 称取 2.42gFeCl₃·6H₂O 配制成 Fe³⁺ 浓度为 0.00895mol/L 的溶液 (5[#]溶液)。在萃取过程中, 水相中 Cl⁻ 浓度会有变化。

a) 实验采用 D2EHPA 浓度固定不变时, Fe³⁺ 的分配比及其萃合物结构随着水相的 pH 值和 Cl⁻ 浓度的变化情况。

有机相的准备: 分别配制浓度为 0.2mol/L, 0.1mol/L 和 0.05mol/L 的 D2EHPA 煤油萃取剂各 300mL。

取 5[#]溶液 20ml, 加入等体积的 0.2mol/L(0.05mol/L)有机相到 1[#]~5[#]50mL 的分液漏斗中充分振荡后, 分别利用 0.1mol/LHCl 调节溶液的 pH 值, 再振荡 5min 到达萃取平衡后, 分别测定萃余水相中 pH 值及 Fe³⁺ 的浓度, 利用差减法得出有机相中 Fe³⁺ 的浓度。按照式 1-3 计算出 Fe³⁺ 的分配比并对 logD 与 pH 作图。

b) 调节水相中 pH 值和 Cl⁻ 浓度为恒量时, Fe³⁺ 的分配比及其萃合物结构随着 D2EHPA 浓度的变化情况。

设置一组有机相 D2EHPA 的浓度分别为: 0.05mol/L, 0.1mol/L, 0.2mol/L 和 0.4mol/L。分别取上述 20mL 有机相和等体积的 5[#]溶液置于 1[#]~5[#]50mL 的分液漏斗中, 充分振荡后, 采用 0.1mol/L 的 HCl 调节 pH 值为 1.62 和 2.1, 再振荡 5min 到达萃取平衡。静置分层后, 分别测定萃余水相中 Fe³⁺ 的浓度, 利用差减法得出有机相中 Fe³⁺ 的浓度。计算 Fe³⁺ 的分配比并对 logD 与 log[D2EHPA] 作图。

c) 固定 D2EHPA 浓度不变进行萃取, 同时调节水相的 pH 值为定值, Fe³⁺

的分配比及其萃合物结构随着 Cl^- 浓度的变化情况。

有机相中萃取剂 D2EHPA 的浓度为 0.1mol/L 时，将 20mL 的有机相和等体积的 5[#] 溶液置于 50mL 的分液漏斗中，充分振荡后，滴加 0.1mol/L 的 HNO_3 调节 pH 值分别为：1.62 和 2.1。分别再用 0.1mol/L 的 NaCl 调节溶液的 Cl^- 浓度。待反应达到平衡后，分别测定萃余水相中 Fe^{3+} 的浓度并对 $\log D$ 与 $\log[\text{Cl}^-]$ 作图。

2.3.3.3 溶液中 SO_4^{2-} 对 Fe^{3+} 的萃合物结构的影响

1) 实验采用 D2EHPA 浓度固定不变时， Fe^{3+} 的分配比及其萃合物结构随着水相的 pH 值的变化情况。

水相的准备：称取 $4.566\text{gFe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成 Fe^{3+} 浓度为 0.00895mol/L 的溶液（6[#] 溶液）。

配制 $300\text{mL} 0.3\text{mol/L}$ 和 0.6mol/L 的 D2EHPA 煤油萃取剂作为有机相。取 6[#] 溶液 20mL ，加入等体积的有机相到 1[#]~5[#] 50mL 的分液漏斗中充分振荡后，调节 pH 值并测定萃余水相 Fe^{3+} 的浓度，同样对 $\log D$ 与 pH 作图。

2) 调节水相中 pH 值为恒量时， Fe^{3+} 的分配比及其萃合物结构随着 D2EHPA 浓度的变化情况。

有机相的准备：分别配制浓度为 0.03mol/L ， 0.075mol/L ， 0.15mol/L ， 0.3mol/L 和 0.6mol/L 的 D2EHPA 煤油萃取剂各 300mL 。

分别取上述 20mL 有机相和等体积的 6[#] 溶液置于 1[#]~5[#] 50mL 的分液漏斗中，充分振荡后，调节 pH 值为 1.00 和 1.78，再振荡 5min 到达萃取平衡。静置分层后，测定萃余水相中 Fe^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度。计算 Fe^{3+} 的分配比并对 $\log D$ 与 $\log[\text{D2EHPA}]$ 作图。

2.4 反萃取条件的选择

2.4.1 不同反萃剂的萃取效果

2.4.1.1 5% D2EHPA 萃取后的负载有机相的反萃

实验以 5% D2EHPA—煤油萃取体系萃取模拟污泥淋滤液，调节萃取平衡 pH 值为 2.1 左右时，达到萃取平衡，分离出有机相。再分别以 5.0mol/LHCl 、 8.0mol/LHCl 、 $5.0\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$ 、 $8.0\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$ 作为反萃剂，两相体积比为 1:1 进行反萃取实验。振荡 20min 到达萃取平衡。分离有机相和水相，测定萃余水相中金属离子的浓度。由此算出反萃率。

2.4.1.2 5% D2EHPA-10% TBP 萃取后的负载有机相的反萃

实验以 5% D2EHPA—10% TBP—煤油萃取体系萃取模拟污泥淋滤液，调节萃取平衡 pH 值为 2.1 左右时，达到萃取平衡，分离出有机相。其它反萃步骤

同实验 2.4.1.1。

2.4.2 反萃时间对反萃率的影响

反萃率的大小不仅与反萃剂的种类、浓度有关，还与反萃时间有很大的关系，并不一定是反萃时间越长反萃效果越好。通过实验得出反萃率最高的反萃时间。

实验分别以 5%D2EHPA—煤油和 5%D2EHPA-10%TBP—煤油两个萃取体系萃取模拟污泥淋滤液，调节萃取平衡 pH 值为 2.1 左右时，达到萃取平衡，分离出有机相。再 5.0mol/LHCl 作为反萃剂，两相体积比为 1:1 进行反萃取实验。分别振荡 5min, 10min, 20min, 60min, 120min 到达萃取平衡。分离有机相和水相，测定萃余水相中金属离子的浓度。

2.4.3 溶剂的回收利用

取 20mL 的模拟污泥淋滤液，用实验采用 5%D2EHPA—煤油按体积比 1:1 进行萃取，调节萃取平衡 pH 值为 2.1 左右。振荡到达萃取平衡后，静置分层，测定萃余水相中 Fe^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度。取负载有机相 20mL 和等体积的 5.0mol/LHCl (反萃剂) 混合，振荡 20min，静置分层后，测定萃余水相 Fe^{3+} 的浓度，并且收集有机相。

萃取剂的再生：采用 0.5mol/L 的 NaOH 溶液调节收集的有机相的 pH 值，当 pH=3 时，表示碱洗过程已基本完成；pH<3，碱洗不彻底，影响有机相的萃取能力；pH>3，有机相的萃取能力没有多大改善，碱的消耗量却明显增加。为了使 pH=3，当 NaOH 浓度一定时 (即 0.5mol/L)，可通过调节 NaOH 和有机相接触的相比来进行控制。取再生过的有机相作为萃取剂萃取模拟污泥淋滤液，重复上述过程。

2.5 D2EHPA 萃取剂在实际污泥淋滤液中的应用

污泥淋滤液的预处理：由于淋滤过程中产生了大量的硫化物，并使淋滤液中含有一定悬浮物及可溶性有机物，因此在测定和使用淋滤液前，需对其进行曝气处理。本实验采用微量压缩气泵连续曝气 2d，曝气结束后，使淋滤液无明显异味，并使大量悬浮物聚沉，使液体接近清澈。再经 TDL-40B 型离心机离心 (离心时转速为：5000r/min，时间：40min) 后，再用 0.45 μ m 醋酸纤维滤膜过滤，得到澄清的溶液。

2.5.1 污泥淋滤液组分的分析

2.5.1.1 污泥淋滤液中金属离子的测定

取上述处理后的淋滤液 50mL, 采用 3:2 的 HNO_3 - HClO_3 混和酸消解, 采用 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤, 采用 ICP-AES 电感耦合等离子体发射光谱仪(法国 JY 公司 JY-38plus) 确定淋滤液中的多金属成分及其含量。

2.5.1.2 污泥淋滤液中 Cl^- 浓度的测定

前处理柱管一般由滴定管改制而成, 上层填充吸附树脂 (型), 下层填充离子交换树脂 (型), 吸附树脂在装柱前按以下步骤净化: 丙酮侵洗→抽干→甲醇盐酸溶液 (1:1) 浸泡→过滤→甲醇洗→去离子水洗; 阳离子交换树脂在装柱前按以下步骤净化: 丙酮侵洗→抽干→甲醇洗→去离子水洗。

在装柱时应先装阳离子交换树脂, 再在柱顶端加一小团聚丙烯纤维, 再装吸附树脂。用去离子水冲洗预处理柱, 直至流出液无氯离子为止, 分析污水试样时, 先去定量试样使其流过预处理柱, 再用去离子水冲洗, 洗液体积应大于柱体积的 5 倍以上, 收集样品溶液和洗液, 定容后进行色谱分析, 预处理柱可以连续处理试样。

样品溶液前处理: 用注射器吸取 30mL 样品溶液, 用直径 $25\text{mm}0.65\mu\text{m}$ 滤膜处理, 取处理液 10mL, 使其流过预处理柱, 再用去离子水冲洗, 洗液体积应大于柱体积的 5 倍以上, 收集样品溶液和洗液, 用 100 mL 容量瓶定容后进行色谱分析, 按离子色谱仪器操作条件测样, 用引进模板进行分析, 找出套峰位置, 再定量分析中选择多点, 在定量结果中计算, 即得到被测分析离子的浓度(mg/L)。

2.5.2 淋滤液中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的萃取分离

配制浓度为 0.15mol/L 的 D2EHPA 萃取剂, 稀释剂为煤油。取 20mL 经过预处理的污泥淋滤液和等体积的有机相置于 $1^\# \sim 8^\#$ 50mL 的分液漏斗中, 分别采用 0.1mol/L 的稀硫酸和氨水调节水相的 pH 值为: 0.98, 1.09, 1.38, 1.68, 1.82, 1.97, 2.17, 2.4。静置分层, 分别收集有机相和水相待用。用 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤萃余水相, 并采用原子吸收分光光度计测定水相 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的浓度, 利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的浓度。由结果算出 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的萃取率, 并对 E 与 pH 作图。

2.5.3 负载有机相的反萃取

2.5.3.1 以 HCl 为反萃剂

负载有机相的萃取条件: 0.15mol/L D2EHPA 和处理过的污泥淋滤液进行萃取, 萃取时间为 10min, 萃取 pH 值为 2.1 左右。取上述萃取条件下中负载有机相 20mL, 加入到等体积的 5.0mol/L HCl 溶液 (反萃剂) 中, 充分振荡 20min, 到达萃取平衡。静置分层, 分离有机相和水相, 并测定萃余水相中金属离子的

浓度。

2.5.3.2 以 NaOH 为反萃剂

以 NaOH 为反萃剂作为反萃剂是一种沉淀反萃取法-是在沉淀剂的作用下进行反萃，反萃取后金属以难溶或微溶的盐或氢氧化物的形式析出。

实验的反萃剂为 0.036, 0.072, 0.09, 0.102, 0.105, 0.136, 0.14, 0.18mol/L 的 NaOH 溶液。取 20mL 不同浓度的 NaOH 溶液与将上述的负载有机相等体积萃取，振荡 10min，到达萃取平衡。静置分层，分离水相和有机相，过滤水相的沉淀，烘干直至恒重，称量。

2.5.4 絮状物成因分析

在实际淋滤液萃取的过程中在水、油两相的界面产生了絮状物，分离并提取出此絮状物，它不溶于水和有机物，可溶于酸。絮状物的存在导致水相和有机相分离困难，萃取参数的确定也会受到一定的影响，增加了萃取的难度。由于污泥淋滤液是一个复杂的体系，其中含有可溶性有机物、各种金属离子以及大量的阴离子。下面采用排除法分析絮状物可能产生的原因。

2.5.4.1 淋滤液中有有机物的影响

将污泥淋滤液中有有机物进行消解，然后萃取消解后的水相，若萃取过程还有絮状物的存在则说明絮状物的形成与有机物无关。

水相的准备：取上述处理后的淋滤液 250ml，采用 3:2 的 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_3$ 混和酸消解，采用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤，得到澄清的溶液并调节其 pH 值分别为 0.58, 0.89, 1.21, 1.47, 1.92。将这 5 组溶液作为萃取水相。有机相为 0.15mol/L 的 D2EHPA 煤油萃取体系。分别取等体积的 5 组溶液和有机相置于分液漏斗中，充分振荡 10min 后，达到萃取平衡。观察是否有絮状物生成。

2.5.4.2 淋滤液中其它金属离子的影响

主要是通过碱沉淀的方法分离出污泥淋滤液中金属离子，考虑其对絮状物形成的影响。方法：向污泥淋滤液中加入过量的碱，沉淀出淋滤液中的金属离子并离心分离。调节 pH 值使沉淀溶解，并用 D2EHPA 萃取溶解后溶液。

取经过预处理的淋滤液 250mL，加入过量的 5%NaOH 溶液。将沉淀置于 TDL-40B 型离心机离心（离心时转速为:5000 r/min，时间：40min）中进行离心分离。过滤并烘干沉淀后，加入稀 H_2SO_4 调节 pH 值为：0.61, 0.9, 1.19, 1.53, 1.76，沉淀完全溶解，得到澄清的溶液作为萃取的水相。分别取上述溶液和等体积 0.15mol/LD2EHPA 置于 50mL 的分液漏斗中，充分振荡 10min 后，达到萃取平衡。观察是否有絮状物生成。

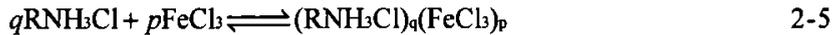
2.5.4.3 淋滤液中无机阴离子的影响

综合 2.5.4.1 和 2.5.4.2 结果, 分析能够形成絮状物的因素可能是淋滤液中的阴离子。污泥淋滤液中的阴离子主要是 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 配制不同初始浓度的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的 Fe^{3+} 溶液, 采用 D2EHPA 萃取溶液中 Fe^{3+} , 观察实验现象。

萃取水相的准备: 配制成阴离子只有 $\text{Cl}^-(\text{SO}_4^{2-})$ 的溶液进行萃取实验。采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{NaCl}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 配制成 Fe^{3+} 浓度为 0.036mol/L , $\text{Cl}^-(\text{SO}_4^{2-})$ 浓度分别为 0.108mol/L , 0.54mol/L , 0.72mol/L , 1.08mol/L , 1.8mol/L 的溶液; 有机相为 0.15mol/L 的 D2EHPA 煤油萃取体系。取等体积的水相和有机相置于分液漏斗中, 振荡 10min 达到萃取平衡。观察是否有絮状物生成。

2.6 RNH₂ 萃取实验

Fe^{3+} 在水溶液中可与无机酸阴离子形成络阴离子或中性络合物, 因此伯胺可以从不同的酸性介质中按阴离子交换或加成反应历程萃取 Fe^{3+} 络阴离子或中性络合物 (如式 2-4, 2-5, 2-6)。介质的酸度及不同阴离子的存在将对的萃取行为产生重要影响^[8]。



伯胺作为萃取剂萃取金属离子时, 一般将其转化成相应的铵盐^[80]。十二胺 (RNH_2) 作为萃取剂时, 先加入正辛醇溶解, 再加入过量的盐酸 (比与萃取剂十二胺完全反应的量多加 0.5mL) 进行酸化, 最后采用正己烷定容。即实验的萃取体系为: 盐酸酸化过的 RNH_2 作为萃取剂 (以下实验中所指的萃取剂即为酸化过的 RNH_2), 正辛醇作为溶剂和改良剂, 正辛烷为稀释剂。其中正辛醇的作用: 由于十二胺和正己烷互溶性不好, 所以采用正辛醇作为助溶剂; 同时正辛醇也是十二胺作为萃取剂萃取铁的改良剂, 在一定程度上有助于提高铁的萃取率。

2.6.1 十二胺萃取 Fe^{3+} 的影响因素

2.6.1.1 萃取剂浓度对 Fe^{3+} 的萃取率的影响

实验选取不同浓度的 RNH_2 萃取剂对 Fe^{3+} 进行萃取, 从而得出 RNH_3Cl 萃取剂浓度和 Fe^{3+} 的萃取率的关系。

有机相的制备: 称取一定量 RNH_2 溶于 10% (溶剂体积比) 正辛醇中, 待完全溶解后加入过量的浓 HCl 酸化, 然后用正己烷定容待用。配制 RNH_2 的浓度分别为: 0.018mol/L , 0.036mol/L , 0.054mol/L , 0.072mol/L , 0.09mol/L , 0.1186mol/L , 0.16mol/L 。水相的制备: 采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3g/L 的 KCl 配制成 Fe^{3+} 浓度为 0.036mol/L 的溶液 (7# 溶液)。

将 20mL 的有机相和等体积的水相置于 50mL 的分液漏斗中，充分振荡 10min。在 50℃ 水浴中加热并记录完全破乳的时间。静置分层后，测定萃余水相中 Fe^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度。计算出 Fe^{3+} 的萃取率并对萃取剂浓度作图。

2.6.1.2 水相 pH 值对 Fe^{3+} 的萃取率的影响

配制浓度为 0.1mol/L 的 RNH_2Cl 萃取剂。取 20mL 的有机相和等体积的 7[#] 溶液置于 50mL 的分液漏斗中，振荡 10min 后，分别滴加 0.1mol/L 的稀硫酸和氨水到两相中，调节 pH 值为 0.35, 0.78, 0.99, 1.26, 1.42, 1.64, 2.01, 再振荡 10min 到达萃取平衡。静置分层后，测定萃余水相中 Fe^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度。计算出 Fe^{3+} 的萃取率并对 pH 值作图。

2.6.1.3 氯离子浓度对 Fe^{3+} 的萃取率的影响

实验过程中萃取剂浓度，平衡水相 pH 值保持不变，研究 Fe^{3+} 的萃取率随 Cl^- 浓度的变化关系。

水相的制备：用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成 Fe^{3+} 浓度为 0.036 mol/L 的溶液。将其分成 5 等份分别置于编号为 1[#]~5[#] 瓶中，再分别加入 5g/L, 10g/L, 15g/L, 20g/L, 25g/L 的 NaCl。有机相为 0.1mol/L RNH_2Cl -10% 正辛醇-正己烷萃取体系。将 20mL 的水相和等体积的有机相置于 1[#]~5[#] 瓶中，充分振荡 10min。调节各个水相的 pH 值为 2 左右。在 50℃ 水浴中加热并记录完全破乳的时间。静置分层后，测定萃余水相中 Fe^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度。计算出 Fe^{3+} 的萃取率并对 Cl^- 浓度作图。

2.6.2 RNH_3Cl 萃取分离模拟污泥淋滤液中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+}

在 50ml 的分液漏斗中分别加入 20mL 的 1[#] 溶液（模拟污泥淋滤液）和等体积的浓度为 0.1mol/L RNH_3Cl 萃取剂。充分振荡 10min，滴加 0.1mol/L 的稀硫酸和氨水到两相中，调节 pH 值为 0.75, 0.92, 1.15, 1.51, 1.58, 1.90, 再振荡 10min，平衡后静置分层。采用原子吸收光谱测定萃余水相中 Fe^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 的浓度并计算萃取率。

2.6.3 淋滤液中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 初始浓度对萃取的影响

2.6.3.1 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 初始浓度较高的污泥淋滤液的萃取

有机相为 10% RNH_3Cl -10% 正辛醇-正己烷萃取体系；水相经过处理的污泥淋滤液。将 20mL 的有机相和等体积的水相置于 50mL 的分液漏斗中，充分振荡 10min，调节 pH 值分别为：0.75, 0.92, 1.15, 1.51, 1.58, 1.99。分离有机相和水相，采用原子吸收光谱测定萃余水相中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的浓度，利用差减法得出有机相中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的浓度。由结果算出 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的萃取率

及分离系数，并对 $\log D$ 与 pH 作图。

2.6.3.2 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 初始浓度较低的污泥淋滤液的萃取

有机相为 2% RNH_3Cl —10% 正辛醇—正己烷萃取体系，水相为稀释一倍的经过处理的污泥淋滤液。将 20mL 的有机相和等体积的水相置于 50mL 的分液漏斗中，充分振荡 10min，调节 pH 值分别为：0.67，0.82，1.05，1.38，1.46，1.75，1.89。测定萃余水相中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的浓度，算出 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的萃取率及分离系数，并对 $\log D$ 与 pH 作图。由结果对比不同浓度的污泥淋滤液萃取条件的差异。

2.6.4 反萃剂浓度对反萃取的影响

以 RNH_3Cl 为萃取剂萃取金属后，负载有机相很容易被反萃。实验主要考察反萃剂的浓度对反萃率影响。

配制反萃剂(水相)的浓度分别为 0mol/LHCl、0.05mol/LHCl、0.3mol/LHCl、1mol/LHCl、1.5mol/LHCl、2mol/LHCl。负载有机相为 RNH_3Cl 负载金属离子，萃取的条件：0.1mol/L RNH_3Cl 萃取剂；萃取平衡 pH 值为 2 左右。将 20mL 的负载有机相和等体积的反萃剂置于 50mL 的分液漏斗中，充分振荡 10min 到达萃取平衡。静置分层，测定萃余水相中金属离子的浓度。并计算反萃率。

2.6.5 RNH_3Cl 萃取过程中的乳化和破乳

2.6.5.1 NaCl 浓度对破乳的影响

首先将模拟污泥淋滤液分成等体积(20mL)的 5 组，分别与浓度为 0.1mol/L 的 RNH_3Cl 萃取剂混合置于 50mL 的量筒中，充分振荡 10min。分别调节 pH 值为 2 左右，常温下测定乳状液的体积。然后再分别向 5 个量筒中加入分别加入 5g/L，10g/L，15g/L，20g/L，25g/L 的 NaCl，摇匀静置 10min，分别测量乳状液的体积。比较乳状液的体积和 NaCl 加入量的关系。

将模拟污泥淋滤液分成等体积(20mL)的 5 组，分别与有机相(十二胺的浓度为 0.1mol/L 的萃取体系)混合置于 50mL 的量筒中，充分振荡 10min。分别调节 pH 值为 2 左右，常温下测定乳状液的体积。然后分别加入 5g/L，10g/L，15g/L，20g/L，25g/L 的 NaCl，在 80℃ 下摇匀静止 10min，分别测量乳状液的体积。

2.6.5.3 破乳时间对破乳的影响

将模拟污泥淋滤液分成等体积(20mL)的 5 组，分别与有机相(十二胺的浓度为 0.1mol/L 的萃取体系)混合置于 50mL 的量筒中，充分振荡 10min。分别调节 pH 值为 2 左右，常温下测定乳状液的体积。然后分别加入 15g/L 的 NaCl 到量筒中，在 80℃ 下摇匀静止，分别测量乳状液的体积及其时间。进而

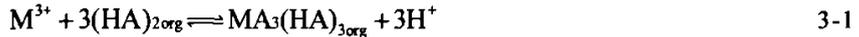
得出最佳破乳时间。

3 结果与讨论

3.1 有机磷萃取分离 Fe³⁺、Cr³⁺可行性的研究

3.1.1 D2EHPA 萃取 Fe³⁺、Cr³⁺实验参数的确定

D2EHPA 在稀释剂煤油中，一般是以二聚体的形式存在的。D2EHPA 的萃取金属的机理主要是金属阳离子 M³⁺与 H⁺的进行交换^[77-78]。假设金属在水中不发生水解且生成的是单一的萃取物为 MA₃·(HA)₃ 时，反应式可表示为：



$$\log D = \log K_{ex} + 3\log[(HA)_2] + 3pH \quad 3-2$$

D—金属在有机相和水相分配系数，K_{ex}—萃取反应常数

$$\log K_{ex} = -3\log[(HA)_2] - 3pH_{1/2} \quad 3-3$$

D2EHPA 通过 H⁺的交换萃取金属阳离子 M³⁺，可用 K_{ex}（萃取平衡常数）及 pH_{0.5}（萃取率 E 为 50% 时的 pH）来判断 D2EHPA 萃取不同种金属离子的难易程度，不同 M³⁺的 K_{ex}和 pH_{0.5}的差别越大，萃取分离越容易^[8]。

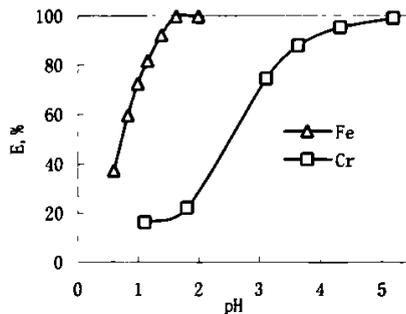


图 3-1 不同 pH 下 5%D2EHPA 分别对 Fe³⁺、Cr³⁺溶液的分选效果影响

Figure3-1 Effect of pH on the extraction of Cr³⁺ and Fe³⁺ in their solutions

图 3-1 为用 5%D2EHPA-煤油分别对 Fe³⁺和 Cr³⁺溶液的萃取率与 pH 的关系。由图中可以看出 Fe³⁺和 Cr³⁺的萃取率均随 pH 值的增加而增大，而 Fe³⁺的萃取率增幅较大，在 pH 值为 2 左右时，已经达到了最大值。相对而言 Cr³⁺的萃取率是缓慢增加的，在 pH 值为 2 左右时，Cr³⁺的萃取率只有不到 30%，这说明二者分离的可能性。由图可以进一步得到 Fe³⁺的 pH_{0.5}=0.72，根据式 3-3，可以算出 logK_{ex}=1.08，同样可得 Cr³⁺的 pH_{0.5}=2.25，logK_{ex}=-2.9，比较二者的 pH_{0.5}，表明 Fe³⁺比 Cr³⁺更容易被萃取。同时由于 Fe³⁺和 Cr³⁺的 pH_{0.5}相差较大，说明 D2EHPA 可以作为萃取剂分离 Fe³⁺和 Cr³⁺。

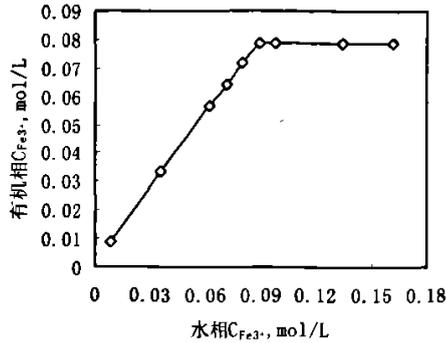
图 3-2 5%D2EHPA 萃取不同浓度的 Fe^{3+} 溶液

Figure3-2 The extraction of Fe^{3+} by 5%D2EHPA in different concentration solutions

图 3-2 为用 5%D2EHPA 萃取剂分别对 Fe^{3+} 的不同浓度的溶液的萃取，水相中 Fe^{3+} 的浓度和有机相中 Fe^{3+} 的浓度的关系。由图可以看出有机相中 Fe^{3+} 的浓度随着水相中 Fe^{3+} 的浓度升高而增大，但当水相中 Fe^{3+} 的浓度增大到 0.089mol/L 左右时，有机相中的 Fe^{3+} 的浓度保持不变。这一现象说明了在此萃取剂浓度下，D2EHPA 已经达到了萃取的最大限度即最大负载，再增加水相中的 Fe^{3+} 的浓度，有机相中 Fe^{3+} 的浓度不变，就会导致 Fe^{3+} 的萃取率下降(式 1-4)。通过上述萃取最大负载的实验可以看出对于 5%D2EHPA-煤油的萃取体系萃取 Fe^{3+} 时， Fe^{3+} 的浓度必须在 0.089 mol/L 以下才可以取得较大的萃取率。通常情况下，D2EHPA 的最大负载容量会随着萃取剂中 D2EHPA 含量增高而增大，但是只为了获得较大的负载容量就增加 D2EHPA 的含量，不仅会造成资源的浪费，萃取过程也会因为萃取剂含量过高增大有机相粘度，不利用工业的萃取^[61]。因此对于金属含量不同的溶液选择相应 D2EHPA 的浓度萃取是十分必要的。

3.1.2 模拟污泥淋滤液中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 萃取分离

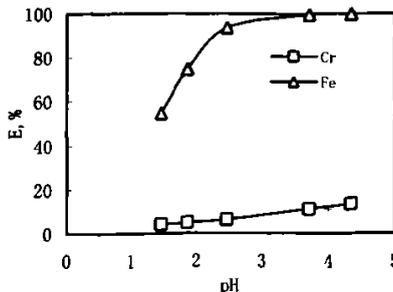
图 3-3 不同 pH 下 5%D2EHPA 对 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 混合溶液的分离效果的影响

Figure3-3 Effect of pH on the extraction of Cr^{3+} and Fe^{3+} in simulation solution

本实验通过萃取模拟污泥淋滤液选出 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 分离效果最合适的萃取剂浓度。图 3-3 为用 5%D2EHPA-煤油萃取模拟污泥淋滤液时, Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 的萃取率与 pH 的关系。当 D2EHPA 萃取 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 混合的溶液时, 由于对 Fe^{3+} 的优先萃取, 所以在相同的 pH 下 (对比图 3-1 和图 3-3 中 Cr^{3+} 的萃取率), 相当于抑制了 D2EHPA 对 Cr^{3+} 的萃取, 此时 Cr^{3+} 的萃取率会低于单独 Cr^{3+} 溶液中的萃取率。如图 3-3 所示, 在 pH \approx 2.4 左右, Fe^{3+} 的萃取率达到了 99%, 而 Cr^{3+} 的萃取率只有 7%, 比单独调整 pH 分离效果差异显著, 此时的溶液中 Fe^{3+} 的残留浓度只有 1.34mol/L, 实现了水相中 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 的分离。同时根据溶液中 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的浓度比例的差异, 想要取得最好分离效果, 这时的 pH 值也会有相应的变化。

3.2 萃取分离 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的影响因素

为了考察各种因素对萃取平衡的影响程度, 实验采用模拟污泥淋滤液的单因素试验方法考察它们对萃取率的影响, 而淋滤液中已经含有大量的电解质杂质, 因此盐析剂的影响在此暂时不予考虑, 本部分实验分别考察水相 pH 值、有机相萃取剂浓度和水相中初始金属离子的浓度、溶液中阴离子的种类等因素对萃取率的影响程度。

3.2.1 萃取剂的浓度及类型的影响

3.2.1.1 D2EHPA-TBP 与 D2EHPA 萃取分离效果比较

图 3-4 和 3-5 分别为 D2EHPA-TBP 混合萃取剂和单一的 D2EHPA 萃取剂萃取 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 时, 萃取率随着 pH 值的变化。显然对于单一的萃取剂 D2EHPA 而言, 萃取剂浓度的增加, Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的萃取率都相应的增大。而比较混合萃取剂 D2EHPA-TBP 和单一的 D2EHPA 萃取剂萃取 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 时, TBP 加入后单位体积萃取剂的 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 萃取率明显降低, 并且 TBP 的加入对萃取 Cr^{3+} 的影响大于 Fe^{3+} 。

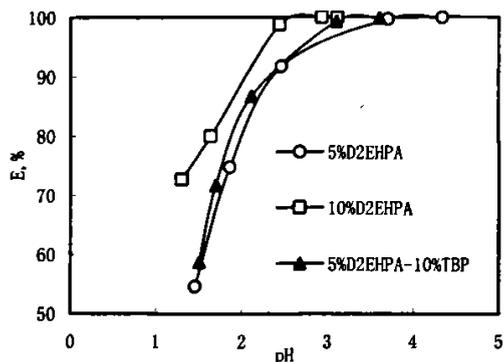


图 3-4 pH 对 Fe³⁺ 萃取率的影响

Figure3-4 Effect of pH on the extraction of iron

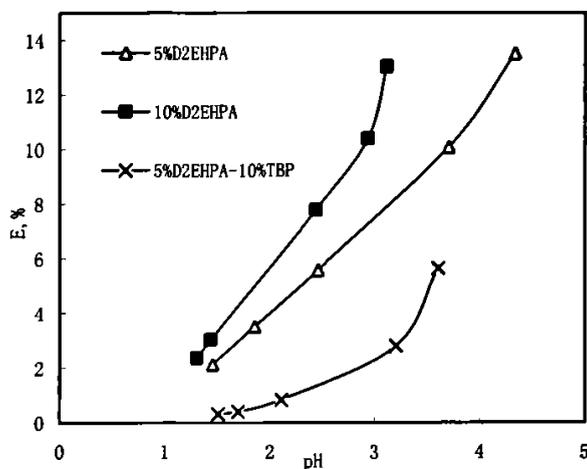


图 3-5 pH 对 Cr³⁺ 萃取率的影响

Figure3-5 Effect of pH on the extraction of chromium

3.2.1.2 萃取剂的有效浓度对萃取分离 Fe³⁺和 Cr³⁺的影响

表 3-1 对 5%D2EHPA-2%TBP, 5%D2EHPA -10%TBP 等不同萃取体系萃取 Fe³⁺、Cr³⁺的效果进行了比较, 并计算了不同萃取体系的分离系数 β (式 1-8)。由表可知, D2EHPA-煤油萃取体系中增大 D2EHPA 浓度, β 值增大 1 倍以上。体系中加入 2%的 TBP 对 Fe³⁺和 Cr³⁺的分离效果并没有明显改善, 而当 TBP 增至 10%时, 其 β 分别比 5%D2EHPA 和 10%D2EHPA 增加 3 倍和 1.25 倍。

表 3-1 不同萃取剂对 Fe³⁺、Cr³⁺的分离系数的影响

Table3-1 Effects of extraction solutions on separation ratio of Fe³⁺ and Cr³⁺

萃取剂浓度, %	pH	E _{Cr} , %	E _{Fe} , %	$\beta = D_{Fe}/D_{Cr}$
5%D2EHPA	2.19	11.09	99.7	2658

10%D2EHPA	2.22	13.02	99.9	6660
5%D2EHPA-2%TBP	2.18	9.98	99.7	3021
5%D2EHPA -10%TBP	2.21	5.65	99.8	8317

通过表 3-1 还可以看出, 对于总的萃取剂浓度不变的情况下 (D2EHPA+TBP 的浓度和单独的 D2EHPA 的浓度相比较), TBP 的加入都降低了两种金属离子的萃取率, 但是对萃取的 Cr^{3+} 影响比 Fe^{3+} 萃取率的影响要大。因此 TBP 的加入虽然在一定程度上降低了两者萃取率, 却增大了二者的分离系数, 更有利于 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的分离。

3.2.2 稀释剂的影响

在一般情况下, 惰性溶剂类稀释剂对分配比的影响不大。但具有极性的稀释剂对分配比有一定的影响。D2EHPA 和 TBP 在萃取金属过程形成的萃取物, 粘度较大, 萃合物出现粘壁现象, 降低了萃取过程的流动性和混合性。因此需在有机相中加入一定量的稀释剂, 以避免萃合物粘壁现象, 减少萃取剂的损失。根据文献报道^[19,28,29], 本实验选用二甲苯、四氯化碳和煤油为稀释剂作对比试验, 以确定最佳稀释剂。

表 3-2 稀释剂对 Fe^{3+} 分配比的影响

Table3-2 Diluent influence on separation ratio of Fe^{3+}

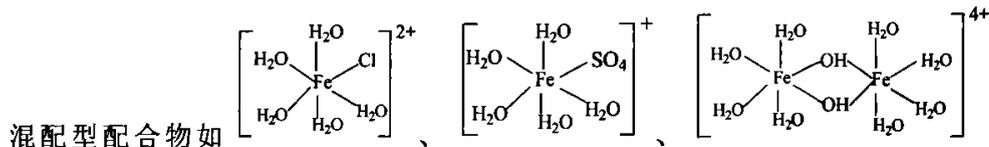
稀释剂 D2EHPA(%)	煤油		四氯化碳		正己烷	
	[Fe] _o	[Fe] _w	[Fe] _o	[Fe] _w	[Fe] _o	[Fe] _e
2	1.616	0.404	1.618	0.40	1.615	0.405
5	1.818	0.202	1.819	0.2	1.817	0.203
10	1.939	0.08	1.941	0.072	1.939	0.081

从表 3-2 可以看出单从萃取效果讲, 三种稀释剂基本相当, 但是煤油和正己烷对环境的影响小, 煤油相对来说容易得到且价格低廉, 因此选择煤油作为本研究的稀释剂。

3.2.3 溶液中阴离子的影响

酸性磷酸酯 (D2EHPA) 的基本特征是分子内形成氢键的倾向很小, 而分子间形成氢键的倾向很大。通常在溶液中发生二聚或多聚, 常表示为 H_2A_2 的形式。

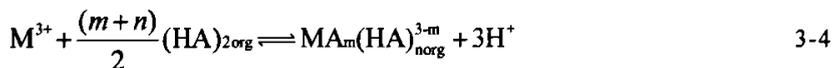
Fe^{3+} 在水溶液一般水合离子的形式存在, 均一型配位化合物 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和



等都有反位效应和反位影响。所谓相互影响即指反位影响，主要是指混合配合物内界配位体的反位效应（当然有邻位效应，但主要是反位效应）。所谓反位效应是指在混配型配合物内界，配位体和中心离子形成的键，往往受到处于反位（即对位）不同配体的影响而减弱或松弛，而影响取代速度，取代速度一般是加快^[73-74]。

这种处于对位的配体的键被减弱或松弛的能力（反位影响）大小不一，受很多因素的影响。一般来说，中心离子和配位体相互极化作用的强弱，就决定其反位效应的强弱。例如阴离子的反位效应， $\text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ ，因此，大致与其极化能力次序相当。

Fe^{3+} 的取代顺序为： $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{O}$ 。在这序列中，位于前面的配位体可以取代它后面的配位体。萃取反应的实质就是 D2EHPA 取代 Fe^{3+} 在水相中存在的配位体的取代反应，取代配位体的种类和取代的量与萃取剂浓度、水相中金属与配体的络合常数等因素有关^[11]。



对式 3-4 两边取对数可得

$$\log D = \log K_{ex} + \frac{(m+n)}{2} \log[(\text{HA})_2] + mp\text{H} \quad 3-5$$

式中 D—分配比， K_{ex} —为萃取平衡常数

3.2.3.1 溶液中 NO_3^- 对 Fe^{3+} 的萃合物结构的影响

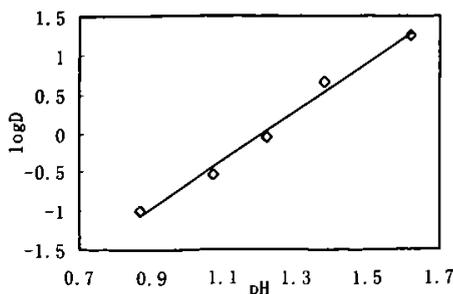


图 3-6 pH 对分配系数的影响

Figure 3-6 Effect of pH on log D

图 3-6 给出的是水相中的阴离子为 NO_3^- ，其浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，萃取剂为 D2EHPA 时，pH 和分配系数的关系。由图可见， Fe^{3+} 的分配系数随着水相中 pH 值的升高而增大。

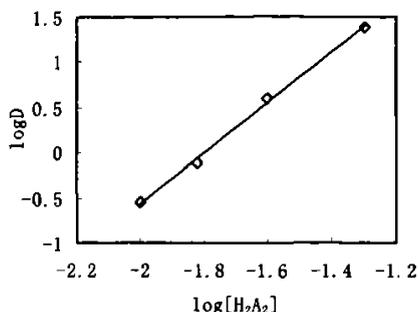


图 3-7 萃取剂浓度对分配系数的影响

Figure3-7 Effect of extractant concentration on $\log D$

当保持萃取剂浓度为 0.05mol/L 不变时，对 $\log D - \text{pH}$ 作图，直线的斜率为既为式 3-5 中的 m 值。由图可以得到直线的斜率为 3，即 m 值为 3。在其它条件都相同的情况下，再保持 pH 不变，对 $\log D - \log[\text{H}_2\text{A}_2]$ 作图。图中直线的斜率为式 3-5 中的 $m+n$ 值，如图 3-13 所示，当 $\text{pH}=1.5$ 时，直线的斜率为 6，可知 $m+n$ 值为 6，则 n 值为 3。

应用 MINTEQA 得到 Fe^{3+} 在水相中的各种离子形态的摩尔分数如图 3-8 中所示（省略了 H_2O ）。由图可以看出，在实验条件下， Fe^{3+} 主要以 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的形式存在，与张铭让等报道的 Fe^{3+} 在 NO_3^- 溶液存在的形式相同。结合实验结果，则萃取物的分子式为 $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ ，其结构可能为图 3-9 所示。此时反应方程式为：

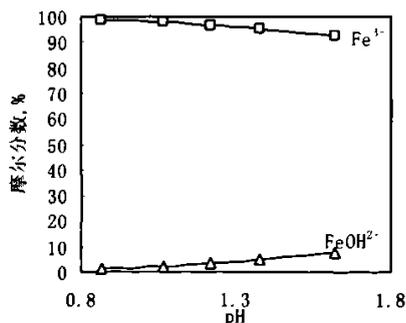
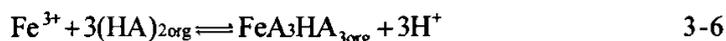


图 3-8 pH 对 Fe^{3+} 在水相中的离子形态的影响

Figure3-8 Effect of Cl^- concentration on the structure of Fe^{3+} in aqueous

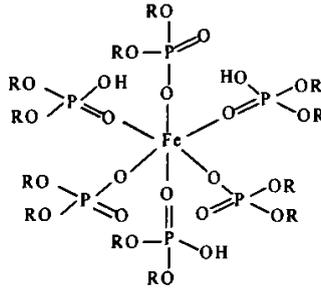


图 3-9 $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ 的推测结构

Figure3-9 Structure of $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$

3.2.3.2 溶液中 Cl^- 对 Fe^{3+} 的萃合物结构的影响

1) 较低 Cl^- 浓度下萃取 Fe^{3+}

图 3-10 中给出的是萃取剂浓度分别为 0.2mol/L 和 0.05mol/L，水相中 Cl^- 浓度 0.0267mol/L 时，pH 对分配系数的关系。当萃取剂浓度为 0.2mol/L 时，图中直线的斜率为 3，这说明 Fe^{3+} 通过置换 3 个 H^+ 形成的萃合物。当萃取剂浓度低于 0.05mol/L 时，图中直线的斜率为 2.5，这说明形成的萃合物结构至少有两种，一个是通过置换 3 个 H^+ 形成的，另一个是通过置换 2 个 H^+ 形成的。这时表明，有一个 OH^- 在萃合物的结构中。综上所述，m 值应为 2 和 3。

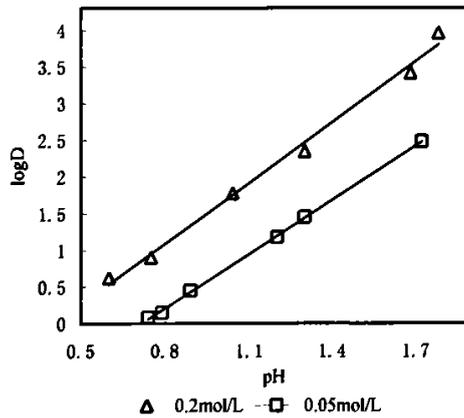


图 3-10 pH 对分配系数的影响

Figure3-10 Effect of pH on logD

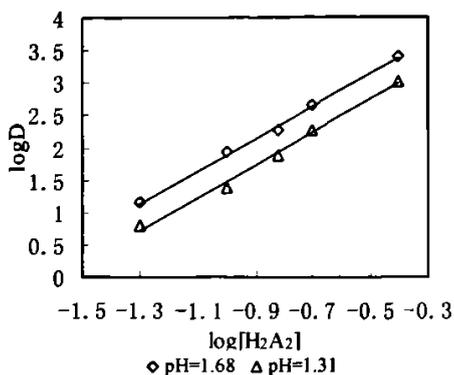


图 3-11 萃取剂浓度对分配系数的影响

Figure3-11 Effect of extractant concentration on logD

图 3-11 给出的是在 pH 分别为 1.68 和 1.31 时，萃取剂浓度和分配系数的关系。由图可得直线的斜率为 2.5。根据以上结果及式 3-5，我们得到 m+n 值为 5，则 n 值为 3 和 2。在 Cl⁻ 浓度较低的溶液中，Fe³⁺ 在溶液中的存在形式为 Fe³⁺ 和 FeOH²⁺（省略了 H₂O）^[10]。萃合物可能的结构是 FeOHA₂(HA)₃ 和 FeA₃(HA)₂，其推测的结构式如图 3-12 和 3-13 中所示。又根据配位饱和原理（若配合物中心离子未达到最高配位数，当有其它配体存在时，其它配体很容易加上去，形成更稳定的配合物），所以，FeA₃(HA)₂ 可能以 FeA₃(HA)₂(H₂O) 的形式存在。其中萃合物中的 H₂O 可能和 D2EHPA 形成氢键，把 H₂O 包围在萃合物内，一起萃取到有机相中。所以，在较低 Cl⁻ 浓度存在的情况下，萃合物的结构与溶液中 Cl⁻ 无关。这与 Biswas 的研究结果一致。

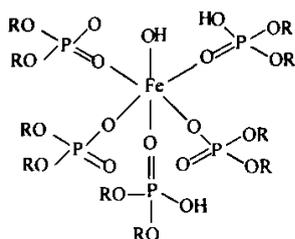
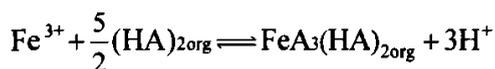
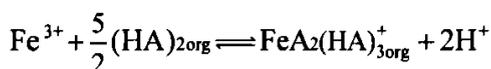


图 3-12 FeOHA₂(HA)₃ 的推测结构

Figure3-12 Structure of FeOHA₂(HA)₃

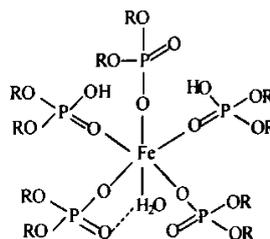


图 3-13 FeA₃(HA)₂(H₂O) 的推测结构

Figure3-13 Structure of FeA₃(HA)₂(H₂O)

2) 较高 Cl⁻ 浓度下萃取 Fe³⁺

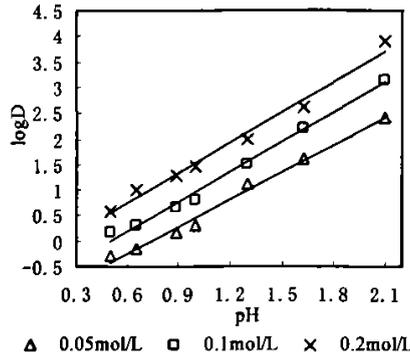


图 3-14 pH 对分配系数的影响

Figure3-14 Effect of pH on logD

萃取反应中 Fe^{3+} 的 $\log D$ 随 pH 的变化结果如图 3-14 所示。萃取剂浓度分别为 0.05mol/L、0.1mol/L 和 0.2mol/L 时，直线的斜率为 2。结合式 3-5 可以得到 m 值为 2。为了使萃合物的电荷呈中性，至少还有一个阴离子在萃合物的结构中。

图 3-15 给出的是 Fe^{3+} 的 $\log D$ 和萃取剂浓度的关系。在 pH1.62 和 2.1 下，斜率都是 2.5，根据式 3-5 的结果可得，m 和 n 之和为 5，而 m 为 2，则 n 的值为 3。

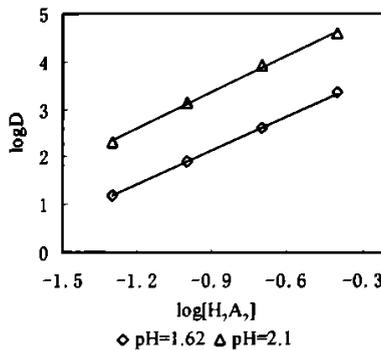


图 3-15 萃取剂浓度对分配系数的影响

Figure3-15 Effect of extractant concentration on logD

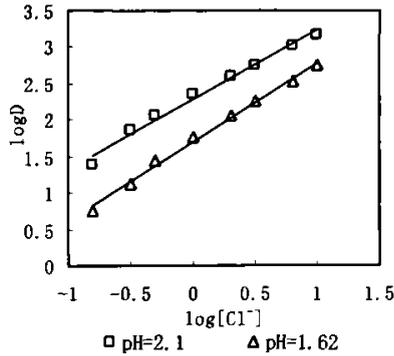
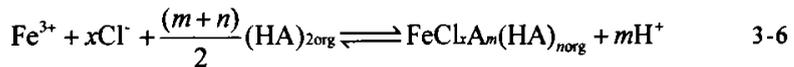


图 3-16 Cl⁻浓度对分配系数的影响

Figure 3-16 Effect of Cl⁻ concentration on log D

又由图 3-16 可以看出在 Cl⁻的达到一定浓度时，Cl⁻的浓度对 Fe³⁺的分配系数也有一定的影响。应用 MINTEQA 得到 Fe³⁺在水相中的各种离子形态的摩尔分数如图 3-17 中所示（省略了 H₂O）。由图可以看出，在实验条件下，Fe³⁺主要以 FeCl²⁺的形式存在，同时结合实验结果和根据电中性原理，反应方程式 3-4 可以写成为：

假设 $[Fe^{3+}]_{\text{总}} = [Fe^{3+}] + [FeCl^{2+}] = [Fe^{3+}](1 + \beta_1[Cl^-]) \approx [Fe^{3+}]_{\text{水}}$



$$K_{\text{ex}} = \frac{[FeCl_xA_m(HA)_n]_{\text{org}} \cdot [H^+]^m}{[Fe^{3+}] \cdot [Cl^-]^x \cdot [(HA)_2]^{\frac{(m+n)}{2}}} \quad 3-7$$

$$D = \frac{[FeCl_xA_m(HA)_n]_{\text{org}}}{[Fe^{3+}]} \quad 3-8$$

$$K_{\text{ex}} = D \frac{[H^+]^m}{[Cl^-]^x \cdot [(HA)_2]^{\frac{(m+n)}{2}}} \quad 3-9$$

$$\log K_{\text{ex}} = \log D + m \log [H^+] - x \log [Cl^-] - \frac{(m+n)}{2} \log [(HA)_2] \quad 3-10$$

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + mpH + x \log [Cl^-] + \frac{(m+n)}{2} \log [(HA)_2] \quad 3-11$$

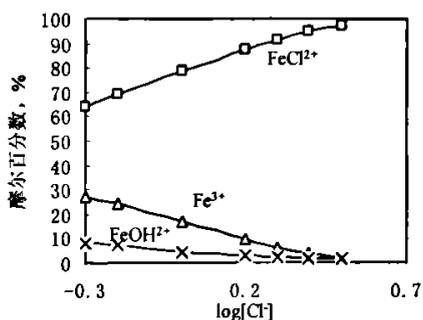


图 3.17 Cl⁻浓度对 Fe³⁺在水相中的离子形态的影响

Figure3-17 Effect of Cl⁻ concentration on the structure of Fe³⁺ in aqueous

由图 3-16 可以得到 pH 为 1.62 和 2.1 的直线的斜率为 1。所以，萃合物的结构可能为 FeClA₂(HA)₃。式 3-6 可以写成

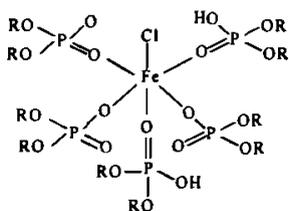
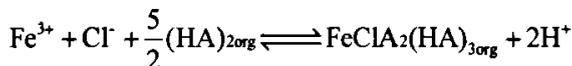


图 3-18 FeClA₂(HA)₃ 的推测结构

Figure3-18 Structure of FeClA₂(HA)₃

3.2.3.3 溶液中 SO₄²⁻对 Fe³⁺的萃合物结构的影响

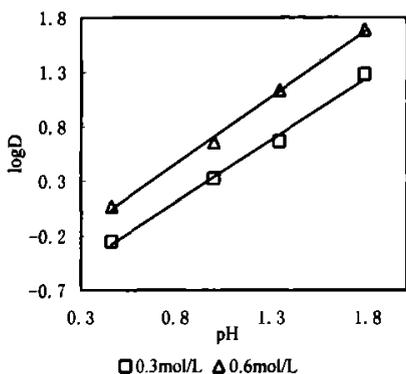
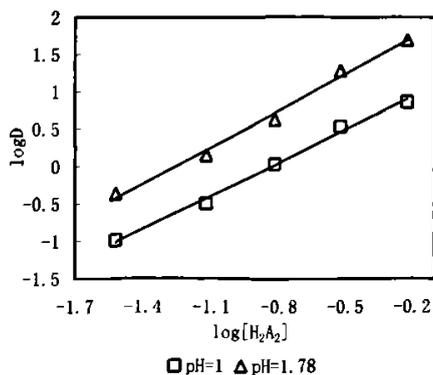


图 3-19pH 对分配系数的影响图

Figure3-19 Effect of pH on logD



3-20 萃取剂浓度对分配系数的影响

Figure3-20 Effect of extractant concentration on logD

图 3-19 给出的是萃取剂浓度分别为 0.3mol/L 和 0.6mol/L 时, pH 和分配系数的关系。直线的斜率为 1, 由式 3-5 的结果, 我们可以得到 m 为 1。并且对萃取剂浓度和分配系数作图如图 3-20 所示, 在 pH 为 1 和 1.78 时, 直线的斜率 1.5, 由式 3-5 可得 m 和 n 之和为 3, 所以 n 的值为 2。并且在水相中的存在形式主要有 $[\text{FeSO}_4]^+$ 和 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4]^{2+}$ 等, 萃合物可能的结构为 $\text{FeSO}_4\text{A}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\text{A}(\text{HA})_2$ 。萃合物的推测结构如图 3-21 和 3-22 所示, 并且萃合物分子中的 H_2O 可能和 D2EHPA 形成氢键, 把 H_2O 包围在萃合物内, 一起萃取到有机相中。

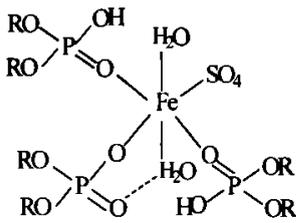


图 3-21 $\text{FeSO}_4\text{A}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的推测结构

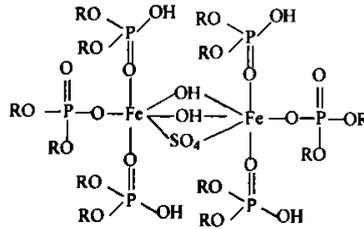


图 3-22 $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\text{A}(\text{HA})_2$ 的推测结构

Figure3-21 Structure of $\text{FeSO}_4\text{A}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ Figure3-22 Structure of $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\text{A}(\text{HA})_2$

3.3 反萃取条件的选择

3.3.1 不同反萃取剂的反萃效果

反萃率的高低和反萃剂的种类、浓度、反萃取时间等因素有直接的影响^[3]。表 3-3 给出了以 5%D2EHPA-煤油萃取为负载 Fe^{3+} 的有机相, 不同反萃剂反萃时间为 5min 时 Fe^{3+} 的单级反萃效果。由表可知, HCl 的反萃效果明显优于相同浓度下的 H_2SO_4 , 同时, 随着 HCl 浓度的增加, Fe^{3+} 的反萃取率增大, 萃取率可以达到 95% 以上。以 H_2SO_4 为反萃剂反萃取时, Fe^{3+} 的反萃率很低, 几乎不被萃取。并且随着浓度的增加 Fe^{3+} 的反萃取率也没有明显的变化。所以采用 5%D2EHPA-煤油萃取为萃取剂萃取 Fe^{3+} 后, 不适合采用 H_2SO_4 为反萃剂。

表 3-3 不同反萃剂对 D2EHPA 中 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 反萃率的影响

Table 3-3 Stripping effect of Fe^{3+} and Cr^{3+} by different agents on in extraction phase of 5%D2EHPA

反萃剂	Fe			Cr		
	$\text{Fe}_{(\text{aq})}$	$\text{Fe}_{(\text{org})}$	$E_S, \%$	$\text{Cr}_{(\text{aq})}$	$\text{Cr}_{(\text{org})}$	$E_S, \%$
5.0 mol/LHCl	2596	2981	87.1	92.4	241	38.4
8.0 mol/LHCl	2787	2916	95.6	137.1	215	63.8
5.0 mol/LH ₂ SO ₄	37.56	2934	1.28	65.7	234	28.1

表 3-4 给出了以 5%D2EHPA-10%TBP 萃取 Fe^{3+} 为负载有机相, 不同浓度的

HCl和H₂SO₄的单级反萃效果。由表可以看出，Fe³⁺的反萃率随HCl浓度增加而减小。当HCl为8mol/L时，Fe³⁺的几乎不被反萃取。当以不同浓度的H₂SO₄溶液为反萃剂时，Fe³⁺和Cr³⁺的反萃率都很低，但随着H₂SO₄溶液浓度的增加，相应的Fe³⁺和Cr³⁺的反萃率也会而有所增加。

表3-4不同反萃剂对5%D2EHPA-10%TBP萃取体系中Fe³⁺、Cr³⁺反萃率的影响
Table3-4 Stripping effect of Fe³⁺ and Cr³⁺ by different agents on in extraction phase of 5%D2EHPA-10%TBP

反萃剂	Fe			Cr		
	Fe _(aq)	Fe _(org)	E _S , %	Cr _(aq)	Cr _(org)	E _S , %
5.0 mol/LHCl	269.8	2942	9.17	6.02	171	3.52
8.0 mol/LHCl	945.5	2865	0.33	2.61	164	1.59
5.0 mol/LH ₂ SO ₄	0	2903	0	1.05	169	0.62

比较表3-3和3-4可知，当以5%D2EHPA-10%TBP混合萃取剂萃取分离Fe³⁺和Cr³⁺时，采用反萃剂进行反萃取时，其反萃率比单独以5%D2EHPA为萃取剂时下降了很多。可能的原因是：萃取体系中加入了TBP后，TBP分子包围了萃取物分子（如图3-23所示），TBP分子和萃取物形成氢键缔合，相当于对萃取物产生二次溶剂化作用，阻碍了无机酸反萃剂进入萃取物的内界，从而阻碍了反萃反应的发生。

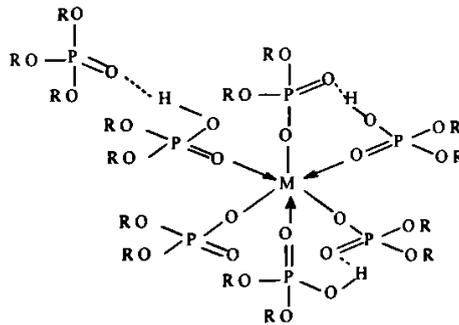
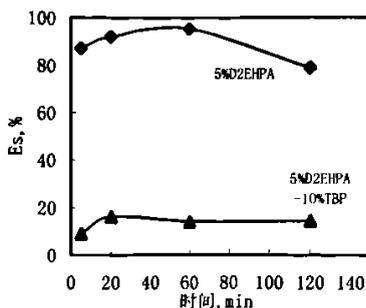


图3-23 TBP，D2EHPA与金属离子共存时的结构推测

Figure3-23 Structure sketch for metal ion and TBP and D2EHPA

3.3.2 反萃取时间对反萃率 (E_s) 的影响

图 3-24 时间对 Fe^{3+} 的反萃率的影响Figure 3-24 Effect of time on stripping yield of Fe^{3+}

反萃时间是金属反萃率高的重要因素。本实验得到不同反萃时间下的反萃率，其结果如图 3-24 所示，在 5%D2EHPA-正己烷和 5%D2EHPA-TBP-正己烷萃取体系下，5mol/LHCl 反萃 Fe^{3+} 随时间的改变萃取率的变化。可以看出以 5%D2EHPA-正己烷为萃取剂进行萃取的反萃实验中，随着反萃时间的增加 Fe^{3+} 的反萃率也增加了，20min 时的反萃率达到 90% 左右，60min 时的反萃率达到 95%。但再增加反萃时间， Fe^{3+} 的反萃率又下降了，可能由于配体中的水分子被萃取剂取代，形成更稳定的络合物^[17]。同时又可以得到，加入了 TBP 的萃取体系采用 HCl 进行反萃取 Fe^{3+} 时，无论反萃时间的增加，反萃率一直都很低。

3.3.3 溶剂的回收利用

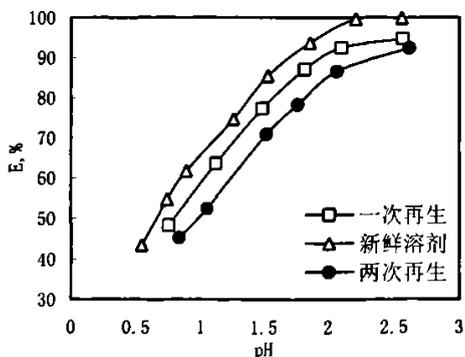


图 3-25 5%D2EHPA-煤油疲劳实验

Figure 3-25 Long term extraction test by 5% D2EHPA

溶剂对溶质能提供较大的分配系数是萃取技术成功应用的充分条件，而必要条件是溶剂可完全回收利用。溶剂的损失主要有两部分，一是萃取过程中溶解在水相以及其它操作损失；二是反萃剂没有反萃彻底造成溶剂损失。图 3-25

是以 5%D2EHPA-煤油溶剂在不同 pH 值下新鲜溶剂对 Fe^{3+} 萃取率和再生溶剂对 Fe^{3+} 萃取率的比较。结构表明循环使用的溶剂对 Fe^{3+} 的萃取效果有所下降，并且在相同的萃取平衡 pH 值下，溶剂的每次循环， Fe^{3+} 萃取率使用会下降 5% 左右。由此可知，在萃取剂循环使用过程中，可以采用一定比例的新鲜溶剂与其混合，从而保证 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的分离效果，又不影响大部分的溶剂的回收利用。

3.4D2EHPA 萃取剂在实际污泥淋滤液中的应用

3.4.1 污泥淋滤液组分的分析

实验所用制革污泥淋滤液初始 pH 值为 0.9，各种金属的含量如表 3-5 所示。 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 在任意 pH 值下均不会析出，且鞣革回用时鞣液中也需加盐以调含盐度，这些离子对鞣革工艺无明显影响， Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 等离子含量极低，故此淋滤液回用的核心问题在于解决 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 完全分离问题。

表 3-5 制革污泥生物淋滤液中各种金属离子的及 TOC 含量

Table3-5 The metal contents in bioleachate derived from tannary sludge (mg/kg)

Ca	Na	Mg	K	Cr	Fe	Al	Zn	Mn	Cu	TOC
4377	2463	1066	552.4	3418	2020	43.1	29.1	16.4	19.7	726

3.4.2 淋滤液中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 萃取分离

上述研究显示采用 5%D2EHPA-煤油为萃取有机相，通过调节 pH 值可以将 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 有效的分离。将此萃取体系应用于实际的淋滤液中，发现虽然 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 同样可以达到较大的分离系数，但是实验过程中两者之间存在明显的差异。

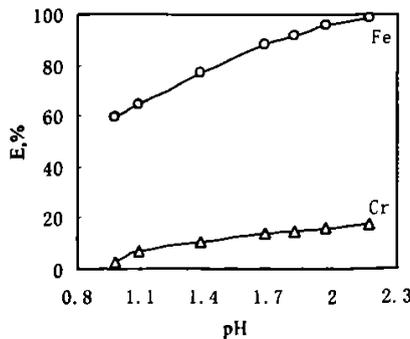


图 3-26 制革污泥淋滤液中平衡 pH 对 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 萃取率的影响

Figure3-26 Effect of pH on the extraction of Cr^{3+} and Fe^{3+}

以 5%D2EHPA-煤油萃取污泥淋滤液， Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 的萃取率随 pH 的变化如图 3-26 所示。由图中可以得到，在 pH 值约为 2.1 时， Fe^{3+} 的萃取率达到了

99%， Cr^{3+} 的萃取率不到10%，此时具有较大的分离系数 $\beta = 662$ 。水相中 Fe^{3+} 的浓度很低，大部分的 Cr^{3+} 也留在水溶液中，基本上实现了 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的分离。

与萃取模拟淋滤液的实验相比，在 Fe^{3+} 的萃取率相同的情况下， Cr^{3+} 的萃取率却增大了，导致淋滤液中的分离系数变小。可能是由于淋滤液中 Cr^{3+} 的浓度增大了，所以相应的 Cr^{3+} 的浓度就增大了。而且在实际淋滤液萃取的过程中在水、油两相的界面产生了絮状物，分离提取出此絮状物，它不溶于水和有机物，可溶于酸。絮状物的存在导致水相和有机相分离困难，萃取参数的确定也会受到一定的影响，增加了萃取的难度。

3.4.3 絮状物成因分析

污泥淋滤液是一个复杂的体系，其中含有一些可溶性的有机物（DOM），主要成分为脂肪族或芳香族羧酸类化合物，相对分子量大部分为1702~2128左右(图3-27)。还含有很多金属阳离子及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 阴离子。这些都可能是导致絮状物的产生。实验采用了排除法来分析絮状物的形成原因。

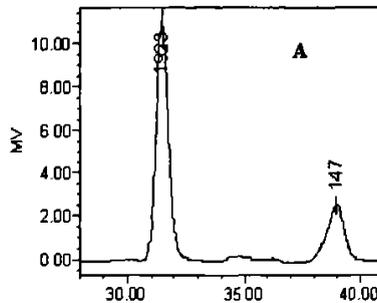


图 3-27 污泥淋滤液中 DOM 的凝胶色谱分析

Figure3-27 GPC curve of DOM in the bioleachate

1) 假定絮状物可能是由于可溶性有机物引起的，实验时将污泥淋滤液进行消解的除去有机物，再对消解后的溶液进行萃取，结果萃取过程中还是存在絮状物。由此可以判断出产生絮状物并不是由淋滤液中的可溶性有机物引起的。

2) 假设絮状物是由某种金属成分引起的，实验采用碱沉淀法，用过量的 NaOH 和污泥淋滤液反应，使淋滤液中的金属都沉淀出来。然后分离沉淀并将沉淀溶于稀 H_2SO_4 溶液中，再萃取该溶液，实验中并未出现絮状物。也可以说明絮状物金属阳离子不是产生的。

3) 假设絮状物是由某种阴离子引起的，实验采用改变溶液中阴离子的浓度，观察各种阴离子浓度对絮状物形成的影响。实验表明，当阴离子只有 Cl^- 存在的溶液，D2EHPA萃取 Fe^{3+} 的过程中产生大量絮状物，并且絮状物会随着 pH 值的升高而有所增加。当溶液中 Fe^{3+} 的浓度较低时， Cl^- 的浓度大约是 Fe^{3+}

浓度的是 5~10 倍时,会产生絮状物;对较高浓度 Fe^{3+} 溶液, Cl^- 的浓度大约是 Fe^{3+} 的是 10~20 倍时,产生絮状物。

在萃取过程中,可以采用滤布或者其他过滤的装置将其过滤,消除絮状物对萃取过程的影响

3.4.4 淋滤液的反萃取实验

3.4.4.1 以 HCl 为反萃剂

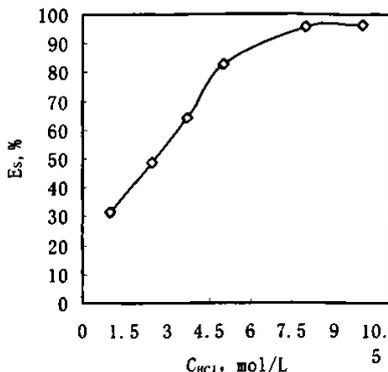


图 3-28 HCl 浓度对 Fe^{3+} 的反萃率的影响

Figure 3-28 Effect of concentration of HCl on stripping yield of Fe^{3+}

图 3-28 给出的是反萃时间为 10min, HCl 浓度对 Fe^{3+} 的反萃率影响。随着 HCl 浓度增大, Fe^{3+} 的反萃率也明显升高。当 HCl 浓度达到 5~10 mol/L, Fe^{3+} 的反萃率能到达 85% 以上。采用 NaOH 作为反萃剂反萃负载有机相的实验结果如图 3-28 所示,在 NaOH 浓度为 0.1mol/L 左右, Fe^{3+} 的反萃率就可以达到 90% 以上,取得了较好的反萃效果。但是如果按照生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的反应方程式,这时所用的 NaOH 浓度应该更低些。这可能是由于有一部分 NaOH 和 D2EHPA 发生中和反应。

3.4.4.2 以 NaOH 为反萃剂

在模拟淋滤液的反萃取实验中,只有采用较高浓度的 HCl 才能有效地反萃出有机相中的 Fe^{3+} ,而考虑到太高浓度的 HCl 又加大了在工业上应用的难度。同时,在进行模拟淋滤液的萃取实验的过程中发现,萃取的 pH 值高于一定值时, Fe^{3+} 就会发生沉淀。由此实验过量的 NaOH 溶液将 Fe^{3+} 以沉淀的形式返回到水相,反萃后的有机相主要以 Na-D2EHPA (钠化的有机磷) 形式存在,在循环使用前再调节 pH 值,使其转化成有机酸。

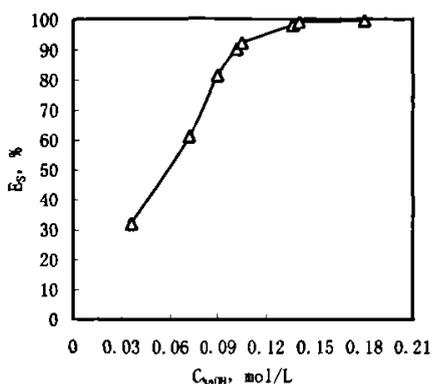


图 3-29 NaOH 浓度对 Fe^{3+} 的反萃率的影响

Figure3-29 Effect of concentration of NaOH on stripping yield of Fe^{3+}

比较这两种反萃剂，都有各自的优缺点。采用 HCl 作为反萃剂，反萃操作简单，试剂使用量较小。但反萃需要很高的 HCl 浓度，且反萃率要达到较高时需要很长时间。采用 NaOH 作为反萃剂，在较短的反萃时间内就可以达到较高的反萃率，但是 NaOH 其中的一部分会和 D2EHPA 反应，导致溶剂循环使用时还需要使用酸再生，试剂需要量较大。综上所述，要根据具体的要求选择适当的反萃剂。

3.5 RNH_2 萃取分离 Fe 和 Cr 的效果

3.5.1 RNH_3Cl 萃取 Fe^{3+} 的影响因素

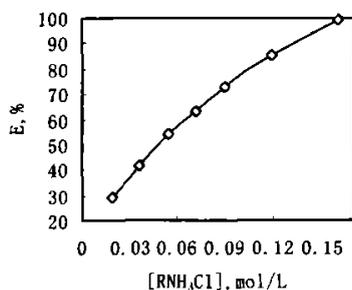
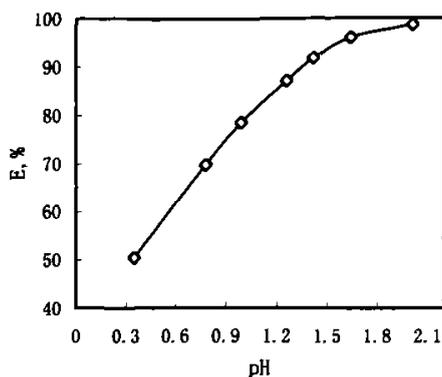


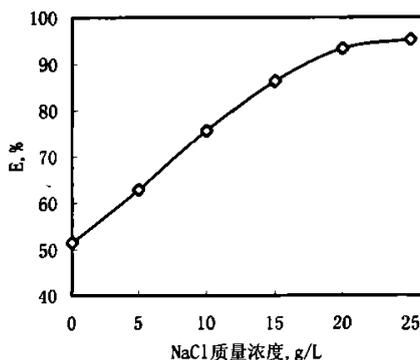
图 3-30 RNH_3Cl 的浓度对的 Fe^{3+} 萃取率的影响

Figure3-30 Effect of pH on the extraction of Fe^{3+}

图 3-30 给出的是不同的浓度的 RNH_3Cl 萃取剂对 Fe^{3+} 的萃取率的影响。可以看出随着 RNH_3Cl 的浓度增大，相应的 Fe^{3+} 的萃取率也逐渐增大，当 RNH_3Cl 的浓度增大到 0.18mol/L 时， Fe^{3+} 的萃取率由 28%到 98%以上，萃取效果比较好。

图 3.31 pH 值对 Fe^{3+} 的萃取率的影响Figure3-31 Effect of pH on the extraction of Fe^{3+}

在胺类萃取金属的实验中，溶液的 pH 值对 Fe^{3+} 的萃取率有很大的影响。图 3-31 为 RNH_3Cl 浓度为 0.1mol/L 时， Fe^{3+} 的萃取率随着 pH 值的变化关系。在 pH 值很低的情况下， Fe^{3+} 的萃取率不高，大约 50% 左右。随着 pH 值的升高， Fe^{3+} 的萃取率也大幅度的提高，直到 pH 为 2 左右时，萃取率达到 95% 以上。

图 3-32 Cl^- 浓度对 Fe^{3+} 的萃取率的影响Figure3-32 Effect of chloride ion concentration on the extraction of Fe^{3+}

胺类从氯化介质中萃取 Fe^{3+} 时， Fe^{3+} 的萃取率随 Cl^- 浓度的增大而增大，并且 Fe^{3+} 可以优先于大多其他金属而被萃取出来^[6]。图 3-32 是 $[\text{RNH}_3\text{Cl}]$ 为 0.1mol/L ，pH 值为 2 左右时， Fe^{3+} 的萃取率与 Cl^- 浓度的关系。随着 Cl^- 浓度的增大， Fe^{3+} 的萃取率也逐渐增大。因此， RNH_3Cl 萃取剂可以有效地萃取 Cl^- 浓度很高的介质中的 Fe^{3+} 。

3.5.2 RNH_3Cl 萃取分离模拟污泥淋滤液中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+}

3.5.2.1 淋滤液中 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 初始浓度对萃取的影响

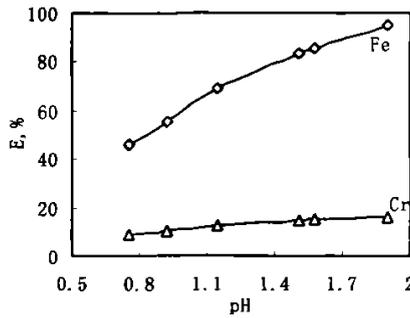


图 3-33 pH 值对 Cr³⁺和 Fe³⁺萃取率的影响

Figure3-33 Effect of pH on the extraction of Cr³⁺ and Fe³⁺

采用 HCl 酸化过的[RNH₃Cl]为 0.1mol/L 萃取分离淋滤液中的 Fe³⁺和 Cr³⁺，图 3-33 是 Fe³⁺和 Cr³⁺的萃取率随 pH 值的变化。Fe³⁺的萃取率随 pH 值的变化升高很快，而 Cr³⁺的萃取率却变化不大。在 pH 值 0.7 时，Fe³⁺和 Cr³⁺的萃取率都很低，分离系数 $\beta = D_{Fe}/D_{Cr} = 4.63$ ，分离和萃取的效果都不好。当 pH 值为 2 左右时，Fe³⁺的萃取达到 99%，而 Cr³⁺的萃取率不到 15%，这时的分离系数 $\beta = 561$ ，基本上分离出了 Cr³⁺，残留水相中的 Fe³⁺不到 10 mg/L。因此，这个 pH 值下 Fe³⁺和 Cr³⁺的分离效果最好。

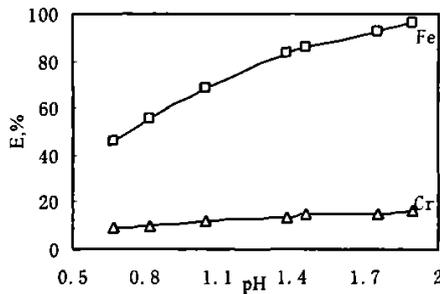


图 3-34 低浓度溶液中平衡 pH 对 Cr³⁺、Fe³⁺萃取率的影响

Figure3-34 Effect of pH on the extraction of Cr³⁺ and Fe³⁺ in low concentration solution

图 3-34 为低浓度废水中，以 2%RNH₃Cl 为萃取剂，相比 R 为 1 时，Cr³⁺、Fe³⁺的萃取率随 pH 的变化。由图中可以看到，pH=1.8，Fe³⁺的萃取率达到了 96%，与图 3-32 对比说明二者的分离效果差别不大。与此同时，降低了萃取剂 RNH₃Cl 的浓度，试验过程中仍存在乳化现象，两相分层相对较容易^[7]。

3.5.2.2 反萃取实验

胺类萃取剂从氯化物介质中萃取金属时，反萃很容易，可以用水或者 1mol/L 的 HCl 即可^[16]。图 3-35 为 HCl 萃取负载有机相（萃取有机相的浓度为

0.1mol/L) 的 Fe^{3+} 的萃取率与 HCl 浓度的关系。随着 HCl 浓度的增大, Fe^{3+} 的反萃率也逐渐增大。当 HCl 浓度在 2% 时, Fe^{3+} 的反萃率达到大约 90%, 表明 HCl 可以有效的反萃取出 Fe^{3+} 。

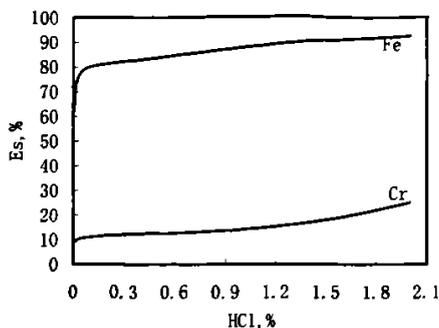


图 3-35 HCl 浓度对 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 反萃率的影响

Figure3-35 The stripping yield of Cr^{3+} and Fe^{3+} with different concentration of HCl

3.5.3 RNH_3Cl 乳化及破乳实验

十二胺盐为阳离子表面活性剂分子, 其一端是疏水性的, 另一端的前置基团具有极性, 可与金属离子配位。胺类萃取剂萃取 Fe^{3+} 时, 有机相很容易乳化。这种乳化和液膜萃取体系 (利用表面活性剂将互不相容的两液相制成溶液, 然后将乳液分散在被处理的液相中得到的多相体系。) 相似, 使水相和有机相接触的更加完全, 从而提高萃取的效率。但是与此同时, 萃取剂的浓度增大, 导致乳化现象更严重, 导致两相分离困难, 静置分层需要更长的时间。并且溶剂的夹带严重, 造成经济损失。为了使萃取反应的顺利进行, 实验采用化学破乳法和加热破乳法进行破乳 [68-71]。

3.5.3.1 NaCl 浓度对破乳的影响

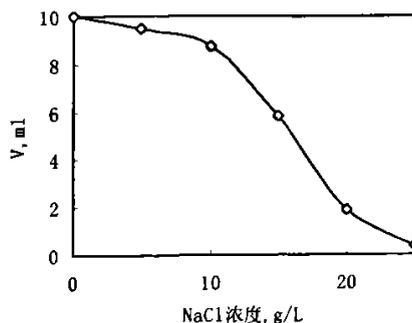


图 3-36 常温下 NaCl 浓度对破乳的影响

Figure3-36 Effect of concentration of NaCl on demulsifying

图 3-36 为常温下 NaCl 的加入量对破乳的影响。从图中可以看出随着 NaCl 浓度升高，乳状液的体积也逐渐减少，加快了两相的分层（破乳速度）。当 NaCl 的浓度到达 25g/L 时，在 10min 时几乎完全破乳。

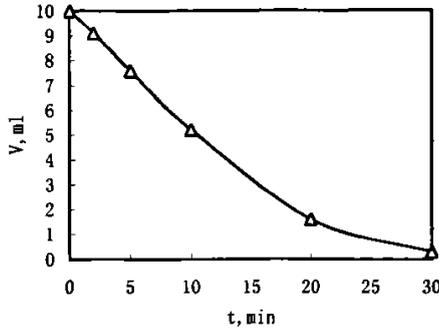


图 3-37 破乳时间对破乳的影响

Figure3-37 Effect of time on demulsifying

加热破乳的一般机理：随着温度的升高，油相的粘度和密度下降，同时乳化剂在水中的溶解度增大，使乳液聚结而加速液膜破裂，达到破乳的目的。图 3-37 给出的加热到 80℃ 时，乳状液的体积随静置时间的变化。在 30min 后，乳状液基本可以完全破乳，两相可以分层。

3.5.3.2 破乳时间对破乳的影响

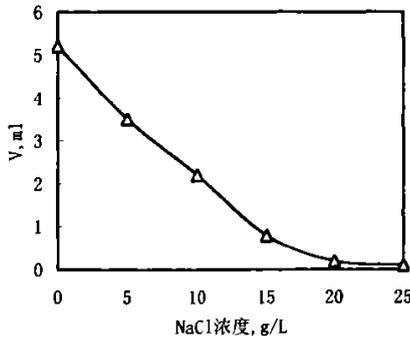


图 3-38 80℃ NaCl 浓度对破乳的影响

Figure3-38 Effect of NaCl concentration on demulsifying at 80°C

80℃ 时，NaCl 的加入量对破乳的影响如图 3-38 所示。随着 NaCl 浓度升高，乳状液的体积减少的比在常温下加入 NaCl 破乳时快，NaCl 的浓度到达 15g/L 时，破乳效果比较好。所以，实验最好选用的破乳条件为温度为 80℃，时间为 10min，无机盐 NaCl 的浓度 15g/L。即可以达到较好的破乳效果。

3.6 萃取工艺的推荐

根据实验结果，推荐用溶剂萃取法分离污泥淋滤液中的 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的工艺原则流程如图 3-39 所示。经过处理的污泥淋滤液，用 D2EHPA 萃取分离 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} ，得到 Fe^{3+} 和含量较低的含 Cr^{3+} 水相。

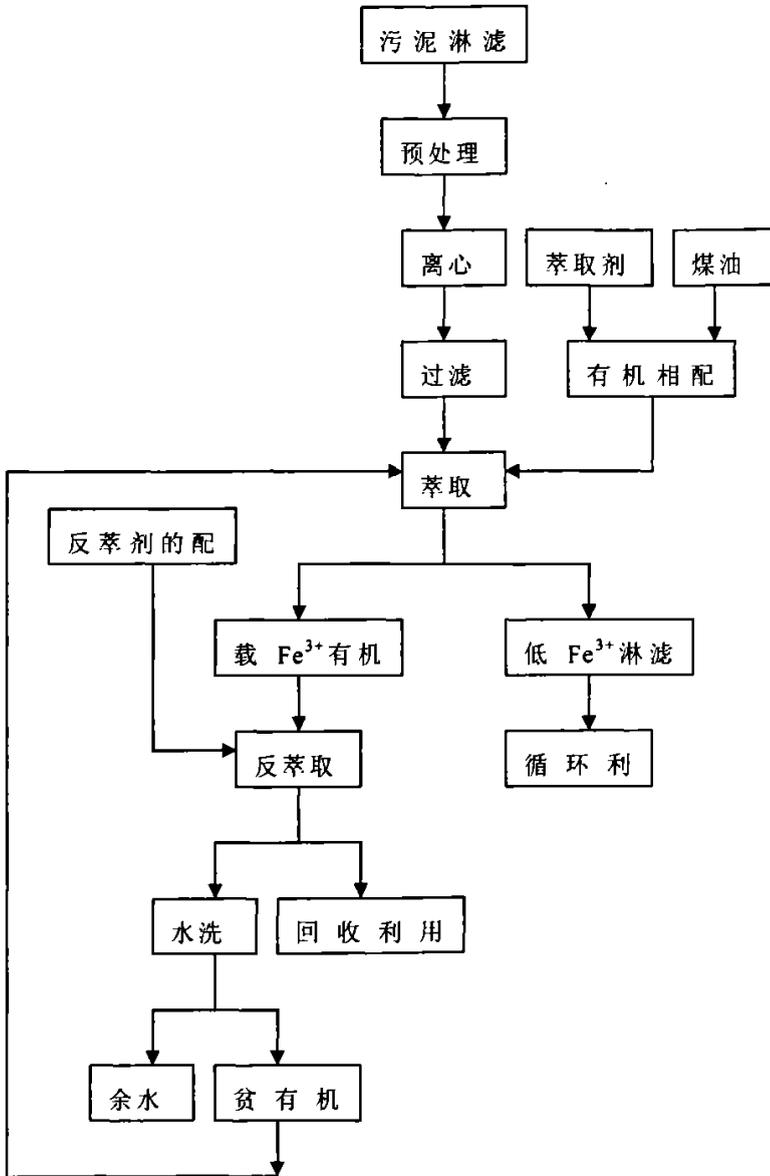


图 3-39 推荐萃取工艺流程

Figure 3-39 Suggestion process of extraction

4 结论与展望

4.1 结论

4.1.1 污泥淋滤液 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 分离的工艺条件

1) 以 5% D2EHPA 萃取分离污泥淋滤液中的 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} , 可实现 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的有效分离, Fe^{3+} 的萃取率可以达到 99%, 水相中残留 Fe^{3+} 浓度低于 1.5mg/L; 反萃条件为: 5~8 mol/L 的 HCl 为反萃剂, 反萃时间为 20min。

2) RNH_3Cl -10%正辛醇-正己烷萃取分离污泥淋滤液中的 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 时, pH 在 2 左右, 分离系数可以达到 $\beta=561$, 残留水相中的 Fe^{3+} 低于 10mg/L, 实现了 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的有效分离。并且 1mol/LHCl 可以反萃取出 Fe^{3+} , 其单级反萃率可以到达 90%。

对比 D2EHPA 和 RNH_2 两个不同萃取体系, 确定分离 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 的适宜条件分别为: (1) 采用 D2EHPA 萃取时, 需要高浓度的盐酸进行反萃, 萃取与反萃过程的间隔时间在 20~60min 内, 反萃效果最好; (2) RNH_3Cl 可以有效地从 Cl^- 浓度很高的水溶液中萃取分离低浓度金属离子, 金属离子浓度较高时, 采用 RNH_3Cl 作为萃取剂易产生乳化, 需要破乳。 RNH_3Cl 萃取物反萃取极易进行, 用水或者稀盐酸反萃即可。

4.1.2 D2EHPA 萃取 Fe^{3+} 的萃取物结构

受 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 OH^- 的反位影响和反位效应作用, 配体内对位 H_2O 分子处于松弛和不稳定状态, 易被极化能力和被配合能力强的配体所取代。因此, 萃取剂分子 (D2EHPA) 优先取代配合物中的水分子, 再取代络合更紧密的阴离子, 形成特定结构的萃合物。其次, 萃合物的结构也与铁和阴离子的络合常数、萃取剂浓度等因素有关。

在 NO_3^- 介质中, D2EHPA-Fe 的萃合物结构为: $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ 。在低 Cl^- 浓度的介质中, 萃合物的结构为 $\text{FeA}_3(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})$, 而高 Cl^- 浓度的介质中, 萃合物的结构为 $\text{FeClA}_2(\text{HA})_3$ 。在 SO_4^{2-} 浓度的介质中, 萃合物的结构为 $\text{FeSO}_4\text{A}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\text{A}(\text{HA})_2$ 。

4.2 展望

本实验在静态条件下确定了污泥淋滤液的萃取和反萃取参数, 今后应着眼于建立萃取分离的动力学参数, 并实现设备的工业化。

致谢

首先，衷心地感谢导师马宏瑞教授在学习和科研上对我的热情鼓励和出色指导。三年来，他以渊博的学识、严谨的治学态度和诲人不倦的精神为我顺利完成论文提供了有力保证；他正直的为人作风给我留下深刻的印象，使我受益匪浅。

感谢郭瑞教授、孙永会老师给予我的帮助和指导。感谢赵敏、杜战鹏、李健、周启和蔡勇等同学给予我的帮助。另外，蒋朝福和石秀峰同学参加了部分实验工作，在此表示感谢。诚挚地感谢化工系各位老师，是他们的辛勤劳动为我们创造了良好的学习和生活环境。也感谢我的家人和朋友给与我的关怀和鼓励。

最后对参加本人论文答辩、评阅和对本论文提出宝贵意见的所有专家表示衷心的感谢。

本实验得到了浙江省重大科技攻关项目（2004C11004）的支持，在这表示感谢。

作者：李冬雪

2007年5月

参考文献

- [1]王开毅, 溶剂萃取化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991, 7-18
- [2]Principe F., G.P. Demopoulos. Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate-sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA Part I: Extraction[J]. *Hydrometallurgy* s. 2004 (74) : 93-102
- [3]Eiji Kamio. Extraction Mechanism of Metal Ions on the Interface between Aqueous and Organic Phases at a High Concentration of Organophosphorus Extractant[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006(45) : 1105-1112
- [4] 王明刚, 茹淼焱. P204Na 在有机相形成反向胶束过程的热力学性质[J]. 山东大学学报, 2003, 2(38): 79-81
- [5]陈家镛, 湿法冶金中铁的分离和利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 187-188
- [6]肖华利, 夏永生等. 溶剂萃取锆过程中的乳化与消除[J]. 稀有金属与硬质合金, 1999, 138: 52-54
- [7]焦荣洲. 溶剂萃取法处理高放废液过程中防止形成第二有机相的技术[J]. 原子能科学技术, 2000, 6(34): 553-557
- [8]刘晓荣, 邱冠周等. Lix984N 对萃取分相和界面乳化的影响[J]. 矿冶工程, 2003, 4(23) : 60-63
- [9] Ajgaonkar H.S., Dhadke PM.. Solvent extraction separation of iron(III) and aluminium(III) from other elements with Cyanex 302[J]. *Talanta*, 1997(44) : 563-570
- [10]J.Saji, T.Prasada Rao. Extraction of iron(III)/from acidic chloride solutions by Cyanex 923[J]. *Hydrometallurgy*, 1998(49) : 289-296
- [11]Michael X.Meng, Shuqiu Yu. Kinetics of iron(III) extraction with primary amine and TBP using a modified rotating diffusion cell[J]. *Hydrometallurgy*, 1996(41) : 55-70
- [12]Saji John K., T. Prasad Rao. Solvent extraction of tetravalent titanium from acidic chloride solutions by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexylester [J]. *Hydrometallurgy*, 1999(53): 245-253
- [13]Reddy B.R.. Extraction of iron(III) at macro-level concentrations using TBP, MIBK and their mixtures[J]. *Hydrometallurgy*, 1996(43): 299-306
- [14]Dominique Mandon, Ahmed Machkour. Trigonal Bipyramidal Geometry and

Tridentate Coordination Mode of the Tripod in FeCl_2 Complexes with Tris(2-pyridylmethyl)amine Derivatives Bis-r-Substituted with Bulky Groups. Structures and Spectroscopic Comparative Studies[J]. *Inorg.chem.*, 2002(41): 5364-5372

[15]余晓皎, 姚秉华等. 乳化液膜法处理含铬废水[J]. 化工学报, 2004, 10(55):

[16]钱春堂, 章乐琴. 从铬泥和铬皮屑中制取红矾钠的研究 [J]. 环境污染与防治, 1994, 16(1):9-12

[17]Thakui N.V.. Extraction studies of base metals (Mn, Cu, Co and Ni) using the extractant 2-ethylhexyl 2- ethylhexyl phosphonic acid , PC 88A[J]. *Hydrometallurgy*, 1998(48): 125-131

[18]Biswas R.K.. Solvent extraction of Fe^{3+} from chloride solution by D2EHPA in kerosene [J]. *Hydrometallurgy*, 1998(50): 153-168

[19]Principe F., Demopoulos G.P.. Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate-sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA[J]. *Hydrometallurgy*, 2004(74): 93-102

[20]Welham N.J. , Malatt K.A. . The effect of solution speciation on iron-sulphur-arsenic -chloride systems at 298 K[J]. *Hydrometallurgy*, 2000(57): 209-223

[21]Yukio Nagaosa, Yao Binghua. Extraction equilibria of some transition metal ions by bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid. *Talanta*.1997(44) : 327-337

[22]黄圣彪, 王子健. 天然水体中铜的形态及其对 Q67 淡水发光菌的毒性作用. 环境科学研究, 2003(2): 42-48

[23]朱兆洲, 刘丛强, 王中良等. 巢湖、龙感湖水体中稀土元素的无机形态研究. 中国稀土学报, 2006(01): 15-18

[24]Y.Akama. Selective separation of cadmium from cobalt, copper, iron and zinc by water-based two-phase system of tetrabutylammonium bromide. *Talanta*, 2000(53): 645-650

[25]张天喜, 黄宝贵. 季铵盐体系金的萃取与反萃[J]. 过程工程学报, 2001, 4(1): 351-355

[26]李先柏, 杨静等. 用 N503 从大洋多金属结核盐酸浸出液中萃取铁的研究 [J]. 湿法冶金, 1997(62): 61-64

[27]罗仙平, 严群等. N1923-TBP 混合体系从多硫化物含金溶液中萃取金的研究[J]. 有色金属, 2003, 6(23): 30-34

- [28]Sahu S.K., Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction[J]. *Minerals Engineering*, 2004(17): 949-951
- [29]Wassink, Dreisinger, Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nichel and cobalt using aliquat336 in the chloride and thiocyanate forms[J]. *Hydrometallurgy*, 2000(57): 235-252
- [30]Yu zongsen, Chen Minbo, Rare earth elements and their application[J]. *Metallurgical Industrial Press*, 1995(40): 113-128
- [31]姚秉华. 二(2-乙基己基)磷酸对镉(II)、钴(II)和镍(II)的萃取平衡[J]. *应用化学*, 1999, 3(16): 25-28
- [32]黄莺, 秦炜等. 溶剂萃取法回收锌锰金属离子的研究[J]. *清华大学学报*, 2002, 1(42): 19-22
- [33]汤兵, 朱又春等. 溶剂萃取法从镀锌酸洗废液中分离锌、铁的研究[J]. *矿冶工程*, 2003, 23(5): 48-52
- [34]张利文, 黄万抚等. 乳化液膜法处理含镍废水的原理与研究现状[J]. *电镀与涂饰*, 2003, 22(1) : 27-29
- [35]黄瑛, 张征林等. 液膜技术在废水处理中的应用[J]. *化工环保*, 1998, 18(4): 203-206
- [36]杨秀红, 郝军等. 溶剂萃取法处理炼油厂含酚废水[J]. *大连轻工业学院学报*, 2005, 124(24): 252-255
- [37]高忠柏, 苏超等. 制革工业废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [38]卢基林, 制革废物中铬离子的测定及综合处理利用[J], *皮革化工*, 2000, 17(3): 31-33
- [39]Pandey B.D. . Extraction of Iron(III) from spent tanning baths[J], *Hydrometallurgy*, 1996 (40) 343-357
- [40]T.Mandar, Extraction of iron with bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid and bis(2-ethylhexyl) phosphonic acid: Experimental equilibrium studyic sludge[J]. *J.Chem.Eng.Data*, 1999(44): 1037-1040
- [41]成都科技大学, 西北轻工业学院. 制革化学与工艺学(上下册)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1987: 34-44
- [42]王碧, 张铭让等. 制革废水与污泥中铬资源的回收及综合利用 [J]. *环境保护*, 2002 (3) :23-28
- [43]卫亚菲. 制革工业污水综合治理和资源化利用 [J]. *中国皮革*, 1987 (3):

33-34

[44] 孙凤哲. 制革业铬鞣废液循环利用的试验与应用 [J]. 环境导报, 1988, (3):12-13.

[45] 吴兴赤. 对目前制革工业污水处理的一些看法 [J]. 四川皮革, 1999, (3):40-43

[46] 常明, 张铭让. 治理制革污水的技术措施及其发展 [J]. 四川皮革, 1997(5):33-36

[47] 马宏瑞, 李健等. 制革污泥生物淋滤液组分特征及对鞣革质量的影响[J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 870-875

[48] 王军, 钟崇林, 王清海等. 制革厂铬鞣废液直接循环利用及生产实用技术研究 [J]. 中国皮革, 1997, 26(4):20

[49] 卫亚菲. 制革工业污水综合治理和资源化利用 [J]. 中国皮革, 1987 (3): 33-34

[50] 叶斌. 制革废水处理 [J]. 工业水处理, 1998, 18(2):12-14

[51] 林波, 游海, 朱乐辉等. 制铬含铬废水的吸附处理 [J]. 环境与开发, 1994, 9(2):254- 257

[52] 戴猷元, 秦炜等. 有机物络合萃取技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:81-89

[53] 杨勇等, 磺酰胺类萃取剂对锌、镉的萃取性能[J]. 同济大学学报, 1997, 25(1): 61-64

[54] T.Mandar, Extraction of iron with bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid and bis(2-ethylhexyl) phosphonic acid : Experimental equilibrium studyic sludge[J]. *J.Chem.Eng.Data*, 1999(44): 1037-1040

[55] 李雪梅, 伯胺 N1923 萃取铁的囊效应[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 59-62

[56] Jiang Xuchuan, Yang Yonghui, Microstructure studies of primary amine N1923 /n-heptane / alcohol/water reverse micelles[J]. *J. Phys. Chem.B*, 1999(103): 8657-8662

[57] Luo Fang, Li Deqian, Synergistic extraction of zinc and cadmium with mixtures of primary amine N1923 and nertral organophosphorous derivatives[J]. *Hydrom etallurgy*, 2004(73): 31-40

[58] Silva J.E.. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2005(120): 113-118

- [59]Jia Qiong, Bi Lihua. Extraction equilibrium of zinc and cadmium by mixture of primary amine N1923 and 2-ethylhexyl phosphonic acid di-2-ethylhexyl ester[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003 (42) : 4223-4227
- [60]柳建设, 葛玉卿等. 从含铜铁锌的酸性溶液中选择性萃取铜[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2002, 2(21): 93-97
- [61]Devi N.B.. Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272[J]. *Hydrometallurgy*, 2000(54): 117-131
- [62]Saji J., Reddy M.L.P.. Liquid-liquid extraction separation of iron(III) from titania wastes using TBP-MIBK mixed solvent system[J]. *Hydrometallurgy*, 2001(61) : 81-87
- [63]黄伦光, 庄海兴等. 溶剂萃取法从含铁硫酸铝溶液中除铁的工艺研究[J]. *湿法冶金*, 1998, 6(2): 1-10
- [64]Vijay.I.Raman, Giuseppe R.Palmese. Nanoporous Thermosetting Polymers [J]. *Langmuir*, 2005(21): 1537-1546
- [65]Paivaa A.P., Costab M.C.. Application of N,NV-tetrasubstituted malonamides to the recovery of iron(III) from chloride solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2005(77): 103-108
- [66]Syouhei Nishihama, Takayuki Hirai. Mechanism of Photoreductive Stripping of Iron(III) in a Liquid-Liquid Extraction System and Its Application for a Hydrometallurgical Process[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999(38): 4850-4856
- [67]Mandar T. Naik. Extraction of Iron(III) with Bis(2-ethylhexyl)phosphinic Acid and Bis(2-ethylhexyl) phosphoric Acid: Experimental Equilibrium Study[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 1999(44): 1037-1040
- [68]骆广生, 孙永等. 微孔膜 O/W 型乳液破乳的研究[J]. *化学工程*, 2004(29): 32-35
- [69]余晓皎, 姚秉华等. 烷基磷酸为载体的液膜中迁移铜的研究[J]. *水处理技术*, 2002, 4(28): 193-195
- [70]聂剑波, 黄万抚等. 乳化液破乳机理研究进展[J]. *江西有色金属*, 2004, 2(18): 38-40
- [71]孙在春, 丁德馨等. 破乳行为与破乳剂结构关系的研究[J]. *石油学报*, 1998, 3(14): 93-96
- [72]廖林, 张路等. 不同添加剂对阴离子表面活性剂与多价阳离子沉淀行为的

影响[J]. 石油勘探与开发, 2004, 11(33): 13-16

[73]朱红,王芳辉等.用黏度法测定乳状液合适破乳温度[J].现代化工,2003,11(23): 40-42

[74]夏力新,曹国英.无机盐对乳状液破乳效果的影响[J].石油学报,2003,19(4): 94-97

[75]宋廷耀,配位化学[M].北京:化学工业出版社,1990: 155-156

[76]张铭让,鞣制化学[M].北京:中国轻工业出版社,1999: 24-25

[77]Marcelo B. Mansur, Michael J. Slater. Reactive Extraction of Zinc Sulfate with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid in a Short Kuhni Column Used in Batch Mode[J], *J. Chem. Eng.Res*, 2003(42): 4068-4076

[78]张寅生,王成彦等.P204 萃取分离铈铁工艺研究[J].有色金属,2003(2): 2-7

[79]Riveros P.A., Dutrizac J.E.. The precipitation of hematite from ferric chloride media[J].*Hydrometallurgy*, 1997(46): 85-104

[80]Kim J.M, Pyun S.I.. The effects of applied potential and chloride ion on the repassivation kinetics of pure iron[J]. *Corrosion Science*, 1996(38) : 1093-1102

攻读硕士期间已公开发表的论文

- [1]马宏瑞, 李冬雪. 十二胺从制革污泥淋滤液中萃取分离铁和铬. 中国皮革, 2007(5): 43-46
- [2]马宏瑞, 李冬雪. 有机磷和十二胺对制革废液中 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的萃取分离研究. 环境工程, 2007, 25(4)
- [3]马宏瑞, 李冬雪. 有机磷萃取分离制革污泥淋滤液中 Cr-Fe 机制的研究. 2007(4)