

00710/20

CNIC-00867

TSHUNE-0074

# 中国核科技报告

三烷基(混合)氧磷(TRPO)对 Fe(Ⅲ)萃取性能的研究

STUDY ON THE EXTRACTION CHARACTERISTICS OF  
Fe (Ⅲ) WITH TRIALKYLPHOSPHINE OXIDE

*(In Chinese)*



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre



张启卫:福建省三明大学化工系讲师,1978年  
毕业于福州师范大学化学系。

Zhang Qiwei; Lecturer of Sanming University in  
Fujian Province. Graduated from Chemistry De-  
partment of Fuzhou Normal University in 1978.

CNIC-00867

TSHUNE-0074

# 三烷基(混合)氧膦(TRPO)对 Fe(Ⅲ) 萃取性能的研究

张启卫 焦荣洲 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院)

## 摘 要

研究了 TRPO 萃取剂对 Fe(Ⅲ)的萃取性能,测定了在该实验条件下 Fe(Ⅲ)的萃取随萃取平衡时间、水相中 HNO<sub>3</sub> 的浓度、Fe<sup>3+</sup>离子浓度、温度的变化。计算了 TRPO 萃取 Fe(Ⅲ)的反应焓变 $\Delta H^\circ$ ,熵变 $\Delta S^\circ$ 及表观平衡常数  $K$ 。结果表明,30%TRPO-煤油萃取体系萃取高放废液的模拟料液时,三相的产生是与水溶液中 Fe<sup>3+</sup>离子的浓度紧密相关的。当水溶液中  $[H^+] = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $[Fe^{3+}]_{\text{初始}} > 8.0 \text{ g/L}$  时,30%TRPO-煤油的萃取体系即出现三相。同时测定了分相后,轻、重两个有机相的体积比和 Fe 含量比随水相 Fe<sup>3+</sup>离子初始浓度的变化。

# STUDY ON THE EXTRACTION CHARACTERISTICS OF Fe ( III ) WITH TRIALKYLPHOSPHINE OXIDE

Zhang Qiwei Jiao Rongzhou Song Chongli

(INSTITUTE OF NUCLEAR ENERGY TECHNOLOGY,  
TSINGHUA UNIVERSITY)

## ABSTRACT

The extractive properties of TRPO (trialkylphosphine oxide) as the extractant for the Fe ( III ) have been studied. Under this experiment condition, the distribution ratio  $D$  of Fe ( III ) with the changes of extraction equilibrium time, temperature, nitric acid concentration and  $Fe^{3+}$  concentration in aqueous solution have been determined. The  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and apparent equilibrium constant  $K$  of the reaction that Fe ( III ) is extracted by TRPO have been calculated. The experiment results show that the third phase appearance in 30% TRPO extractive system has close relations with  $Fe^{3+}$  concentration in aqueous solution. When nitric acid concentration is 1.5 mol/L and  $Fe^{3+}$  initial concentration is higher than 8.0 g/L in aqueous solution, the extractant system appears third phase. Two organic phases volume ratio and Fe ( III ) concentration ratio in the organic phases have been determined respectively, and they vary with the  $Fe^{3+}$  concentration in aqueous solution.

# 引言

近十几年来,我国独立开发的除去高放废液中铜系元素的 TRPO 萃取流程已取得了较好的结果<sup>[1-3]</sup>,与国际同类研究相比,TRPO 流程是一个有良好应用前景的方法<sup>[11-13]</sup>。

我国现存的高放废液的特点是含盐量大,用 TRPO 萃取剂对其进行直接萃取去除铜系元素时,萃取体系会出现第二有机相,初步的研究认为<sup>[4]</sup>:第二有机相的产生主要是由于 TRPO 与 Fe(III)形成的萃合物在稀释剂煤油中的溶解度较小造成的。为此,本文对 TRPO 萃取 Fe(III)的行为及其影响因素进行了较系统的研究。

## 1 实验仪器及试剂

### 1.1 仪器

日立180-80塞曼原子吸收光谱仪, HJ-B 多功能平衡箱,离心机。

### 1.2 试剂

30%TRPO-煤油溶液; TRPO: 济南磷肥厂产品经过  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,稀硝酸,无离子水的洗涤纯化<sup>[5]</sup>。煤油为240#加氢煤油,锦州石油化工厂产品,经过蒸馏收集170~220℃馏分,按 TRPO 萃取剂占30%(体积比)配制成;其余试剂为分析纯。高放模拟料液的组成列于表1。

表1 高放模拟料液的成分

元素	浓度 (g/L)	元素	浓度 (g/L)	元素	浓度 (g/L)
Al	15.9	Nb	0.06	Ti	<0.093
Ba	0.074	Nd	4.10	Pd	0.03
Ce	0.78	Ni	8.2	Rh	0.29
Cr	2	Pr	0.97	Ru	0.75
Ca	2	Sm	0.335	Y	0.40
Fe	17.4	Mo	0.82	Zr	0.23
La	0.59	Sr	0.61		
Na	51.2			$\text{HNO}_3$	0.5~1.4 (mol·L <sup>-1</sup> )

## 2 实验方法

### 2.1 萃取实验步骤

萃取平衡在20 ml 带塞的磨口离心试管中进行。取等体积的水相和有机相于离心试管中,置于恒温水浴内,温度在室温范围,用磁力搅拌器使两相充分混合均匀,萃取进行1小时,使之完全达到平衡,而后迅速离心分相。取萃余水相样品和原始水相样品,分别用原子吸收光谱仪测定其中的 Fe 含量,并求出不同条件下的 Fe(III)的分配比,观察各种因素对 TRPO 萃取 Fe(III)的影响。

### 2.2 分析方法

(1) 水相的酸度: 在无  $\text{Fe}^{3+}$  离子存在时,用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  标准氢氧化钠溶液直接滴定; 有  $\text{Fe}^{3+}$  离子等存在时,用8%草酸钾溶液作掩蔽剂,用标准氢氧化钠溶液滴定。

(2) 水相和有机相中 Fe(III)含量的测定: 水相中 Fe 含量直接由萃余水相取样,经适当稀释后用原子吸收光谱仪测定。有机相中 Fe 含量则由原子吸收光谱仪测出的原始水相样

品的 Fe 含量与萃余水相样品的 Fe 含量之差求得。

### 3 实验结果和讨论

30%TRPO-煤油对水溶液中  $Fe^{3+}$  离子的萃取行为的影响因素很多, 本实验重点考察了萃取平衡时间、水溶液中硝酸的浓度、 $Fe^{3+}$  离子浓度及萃取温度等因素的影响。

#### 3.1 萃取时间的影响

30%TRPO-煤油对一定酸度下的  $Fe(NO_3)_3$  溶液和高放模拟料液中  $Fe^{3+}$  离子的萃取分配比  $D$  与萃取时间的关系示于表2和图1。

表2  $Fe(III)$  分配比与萃取时间的关系

萃取时间 (min)		5	10	20	30	45	60	80	110
分配比 $D(O/A)$	$Fe(NO_3)_3$ 溶液	0.075	0.10	0.179	0.207	0.237	0.240	0.238	0.241
	稀释5倍的高放模拟料液	0.069	0.103	0.174	0.260	0.292	0.303	0.308	0.308

实验条件: 温度18°C;  $Fe(NO_3)_3$  溶液的酸度  $[H^+] = 1.1 \text{ mol/L}$ ;

HAW 模拟料液  $[H^+] = 1.13 \text{ mol/L}$ ;  $Fe(NO_3)_3$  溶液 初始  $[Fe^{3+}] = 4.6 \text{ g/L}$ ;

HAW 模拟料液稀释5倍, 初始  $[Fe^{3+}] = 3.1 \text{ g/L}$ , 相比  $O/A = 1:1$ 。

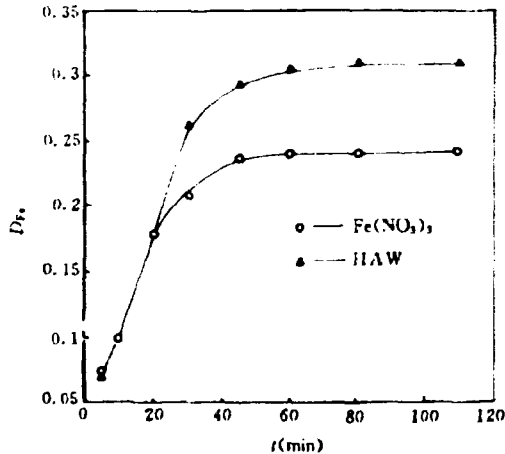


图1 分配比与时间关系图

从表2数据及图1中可以看出30% TRPO-煤油对  $Fe^{3+}$  离子的萃取是一个比较缓慢的过程, 在实验条件下, 萃取45 min 后反应才达到平衡。

#### 3.2 溶液酸度的影响

水溶液中硝酸浓度不同时, TRPO 对  $Fe^{3+}$  离子的萃取能力也不同。TRPO 对  $Fe^{3+}$  离子的萃取分配比与水相硝酸浓度变化的关系示于图2。

由图2可见, TRPO 对  $Fe^{3+}$  离子萃取的分配比随着水相酸度的升高而下降。当水相酸度  $[H^+]$  达到2.0 mol/L 后, 其分配比随酸度升高而下降的趋势渐缓。因为  $H^+$  离子浓度升高使 TRPO 中的膦氧基与  $H^+$  离子缔合, 从而降低了 TRPO 与金属离子的络合能力。由图2可

见 TRPO 对高放模拟料液中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子的萃取分配比要大于对纯  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  离子的萃取分配比. 这可能是模拟料液中存在铝、钠等金属离子的盐析作用所致.

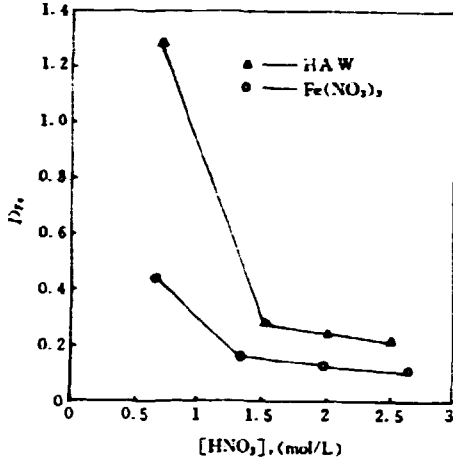


图2 分配比与  $\text{HNO}_3$  浓度关系图

注：平衡时间 1 h，温度  $16^\circ\text{C}$ ；相比  $\text{O}/\text{A}=1:1$ ，模拟料液初始  $[\text{Fe}^{3+}] = 4.28 \text{ g/L}$ 。

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液初始  $[\text{Fe}^{3+}] = 6.00 \text{ g/L}$ 。

### 3.3 溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度的影响

水相中  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度不同时，TRPO 对  $\text{Fe}^{3+}$  离子的萃取分配比实验结果示于图3。

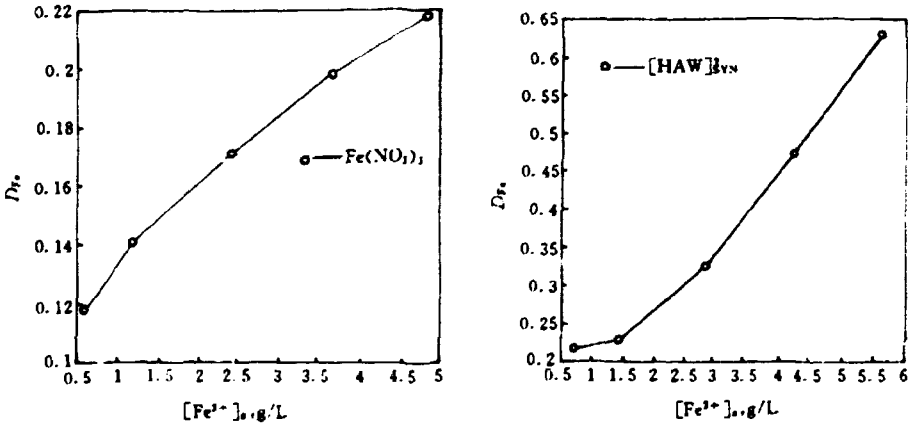


图3 分配比  $D$  与水相中  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度的关系图

注：平衡时间 1 h，温度  $20^\circ\text{C}$ ，高放模拟料液的酸度  $[\text{H}^+] = 1.50 \text{ mol/L}$ 。

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液  $[\text{H}^+] = 1.50 \text{ mol/L}$ ；相比  $\text{O}/\text{A}=1:1$ 。

实验结果表明：当  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液在一定的浓度范围时，随着水相中  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度的增大，分配比呈线性增大。且由图还可看出：对于只含  $\text{Fe}^{3+}$  离子的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液，其分配比

随溶液中  $Fe^{3+}$  离子浓度的增大而递增的趋势较缓，而对于高放模拟料液由于溶液中存在着大量其它金属离子，溶液离子强度较大，盐析作用导致  $Fe(III)$  的分配比随模拟料液浓度的增大而明显增大。

### 3.4 $Fe^{3+}$ 浓度对萃取体系形成第二有机相的影响

实验表明，水相中  $Fe^{3+}$  离子浓度对萃取体系出现第二有机相有直接影响。随着水相  $Fe^{3+}$  离子浓度的变化，萃取体系形成三相的情况列于表3。

表3 水相中  $Fe^{3+}$  离子浓度与形成第二有机相的关系

初始 $[Fe^{3+}]$ (g/L)	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	>8.0
分相状况	两相	两相	两相	两相	两相	两相	三相	三相

注：萃取平衡时间1h，相比  $O/A=2:1$ ，酸度  $[H^+]=1.5\text{ mol/L}$ ，温度  $18^\circ\text{C}$ 。

由表3可见：在  $1.5\text{ mol/L HNO}_3$  的初始酸度下，当  $Fe^{3+}$  离子浓度大于  $8.0\text{ g/L}$  后萃取体系即产生第二有机相。

所形成的第二有机相位于水相和第一有机相之间，其颜色较第一有机相深，同时还随着被萃取体系  $Fe^{3+}$  离子浓度的增大，颜色由黄棕色逐渐加深变为深棕色。两有机相的体积比及铁含量与水相中  $Fe^{3+}$  离子浓度的关系见表4和图4。

表4 水相中  $Fe^{3+}$  离子浓度与有机相分相情况关系

水相 $Fe^{3+}$ 初始浓度 (g/L)	体积比 重有机/轻有机	重有机相 Fe 含量 (g/L)	轻有机相 Fe 含量 (g/L)	Fe 含量比 重有机/轻有机
8.47	2.24	1.31	0.56	2.34
10.58	1.93	1.48	0.60	2.47
12.71	1.73	1.78	0.65	2.74
14.23	1.35	2.18	0.72	3.02
16.94	1.31	2.73	0.77	3.55
19.05	1.29	3.14	0.86	3.65

注：萃取平衡时间1h；水相酸度  $[H^+]=1.5\text{ mol/L}$ ；相比  $O/A=1:1$ ；温度  $16^\circ\text{C}$ 。

由表4和图4可见：重有机相与轻有机相的铁含量随水相中  $Fe^{3+}$  离子浓度的增大而增大，且重有机相铁含量比轻有机相铁含量大得多，因此在重有机相中 TRPO 的含量比轻有机相中多，使得萃取体系形成三相的现象愈加严重。



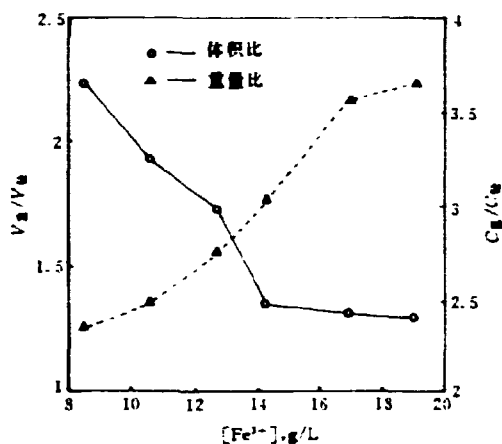


图4 体积比和Fe含量比(重有机相/轻有机相)与Fe<sup>3+</sup>离子浓度关系图

### 3.5 温度的影响

不同温度条件下, 30%TRPO-煤油对Fe(III)的萃取分配比示于图5。

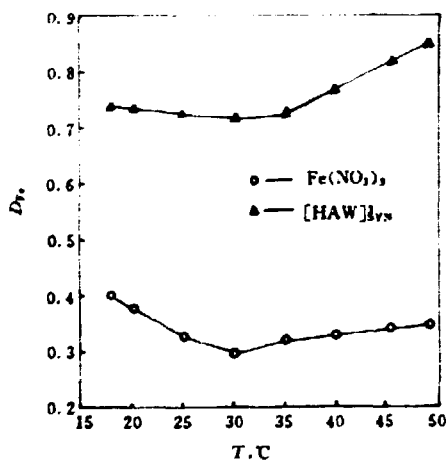


图5 分配比与温度关系图

注: 平衡时间1h, 相比O/A=1:1, 稀释4倍的HAW模拟料液: [H<sup>+</sup>]=0.85 mol/L 初始 [Fe<sup>3+</sup>]=4.12 g/L.

纯Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液: [H<sup>+</sup>]=0.75 mol/L 初始 [Fe<sup>3+</sup>]=4.64 g/L.

由图5可见, 当温度在15~30°C范围内时, 温度升高萃取分配比下降, 当温度高于30°C后, 分配比又有所增大, 表明在室温范围, TRPO对Fe(III)的萃取是放热过程, 通过温度

对分配比影响的实验结果可求得30%TRPO-煤油对  $Fe^{3+}$  离子萃取反应的热力学数据  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  及表现平衡常数  $K$ 。

TRPO 对  $Fe^{3+}$  离子的萃取平衡式为:



平衡时其表现平衡常数  $K$  为:

$$K = \frac{[Fe(NO_3)_3 \cdot nTRPO](o)}{[Fe^{3+}](a) [TRPO]^n(o) [NO_3^-]^3(a)}$$

$$D = K [TRPO]^n(o) [NO_3^-]^3(a)$$

$$\lg D = n \lg [TRPO] + \lg K + 3 \lg [NO_3^-]$$

由热力学得到反应的平衡常数与反应焓  $\Delta H^\circ$  的关系:

$$\lg K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$$

$$\text{则: } \lg D = n \lg [TRPO] - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} + 3 \lg [NO_3^-] \quad (1)$$

若温度变化范围不太大时则有:

$$\lg D_1 = n \lg [TRPO] - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} + 3 \lg [NO_3^-] \quad (2)$$

$$\lg D_2 = n \lg [TRPO] - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} + 3 \lg [NO_3^-] \quad (3)$$

由 (2), (3) 式得:

$$\lg (D_1/D_2) = \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} (1/T_2 - 1/T_1) \quad (4)$$

将实验测出的  $D$  和  $T$  值代入 (4) 式经线性回归可求得萃取反应的焓变  $\Delta H^\circ$ , 也可由 (1) 式将  $1/T$  对  $\lg D$  作图得一直线, 再由直线的斜率求出  $\Delta H^\circ$ , 由实验所测得的分配比与相应温度数据代入 (4) 式求得的 30%TRPO-煤油萃取  $Fe^{3+}$  离子的反应焓  $\Delta H^\circ$  值列于表 5。

表 5 30%TRPO-煤油萃取  $Fe^{3+}$  离子反应的  $\Delta H^\circ$  值

温度范围, °C	15~30	30~50
$\Delta H^\circ, \text{kJmol}^{-1}$	-18.09	+6.54

上述所求得的  $\Delta H^\circ$  值, 与文献 [14, 15] 报道的数值相近, 且应用所得的  $\Delta H^\circ$  值, 在  $n$  确定后应用 (1) 式可求出萃取反应的焓变  $\Delta S^\circ$  值。金属离子与 TRPO 络合的分子数  $n$  通常可能有 1, 2 和 3 三种方式, 由此代入 (1) 式分别求得萃合反应的焓变和表现平衡常数  $K$ 。结果列于表 6。

表 6 30%TRPO-煤油萃取  $Fe^{3+}$  离子反应的  $\Delta S^\circ$  和  $K$

$Fe(NO_3)_3 \cdot nTRPO$ 结构式	萃取反应的 $\Delta S^\circ$ ( $\text{Jmol}^{-1}$ )	表现平衡常数 $K$
$Fe(NO_3)_3 \cdot 1TRPO$	-66.99	0.56
$Fe(NO_3)_3 \cdot 2TRPO$	-61.08	1.14
$Fe(NO_3)_3 \cdot 3TRPO$	-57.09	1.84

注: 30%TRPO 浓度为 0.736 mol/L, 萃取温度  $T = 18^\circ\text{C}$ 。

## 4 小 结

(1) TRPO 对  $Fe(III)$  的萃取速度小于对铜系元素的萃取速度<sup>[4,5,7]</sup>, 在本实验的条件

下,萃取时间需要45 min后才能达到平衡。

(2) 随着水相酸度的增大,  $\text{Fe}(\text{III})$  的分配比下降, 且当酸度大于  $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以后, 分配比下降的趋势渐缓。

(3) 在本实验条件下, 随水相中  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度的增大, 分配比  $D$  增大。

(4) 在  $15\sim 30^\circ\text{C}$  温度范围内, 随萃取体系温度的升高, 分配比下降。萃取反应的  $\Delta H^\circ = -18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = -60\sim -70 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 表现平衡常数  $K = 0.6\sim 1.8$  之间。

(5) 高放模拟料液中,  $\text{Fe}(\text{III})$  的分配比通常都大于纯  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 这可能是由于模拟料液中大量其它金属离子的盐析作用所致。

(6) 当水相中  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度大于  $8.0 \text{ g/L}$  时, 易使有机相发生分相。随着  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度增大有机相分相愈严重, 且重有机相体积与轻有机相体积比值减小。

(7) 为了防止萃取体系出现三相, 当水相酸度  $[\text{H}^+]$  为  $1.5 \text{ mol/L}$  左右时, 则应控制水相中  $[\text{Fe}^{3+}] < 8.0 \text{ g/L}$ , 并且在铜系元素达到萃取平衡的前提下尽量缩短萃取时间, 以减少  $\text{Fe}^{3+}$  被萃入有机相。

## 参 考 文 献

- [1] 朱水清等. 三烷基氧膦萃取高放射性废液回收铜系元素的有效方法. 清华大学学报, 1992, 32 (6): 1~12
- [2] 朱水清等. 十年来强放射性废液中铜系元素去除的进展. 核化学与放射化学, 1989, 11 (4): 212~222
- [3] 梁悦福等. 三烷基(混合)氧膦的结构及其对铀、钍的萃取. 核化学与放射化学, 1985, 4 (2): 129~137
- [4] 熊秉洲等. 用三烷基氧膦从强放废液中萃取铜系、铀系元素. 核化学与放射化学, 1985, 7 (2): 65~71
- [5] 朱水清等. 用三烷基氧膦 (TRPO) 从强放废液中去掉铜系元素. 核科学与工程, 1989, 9 (2): 141~150
- [6] 杨大勋等. 复合萃取体系从高放浓缩液中去掉铜系元素的研究. 核化学与放射化学, 待发表
- [7] 熊秉洲等. 不同组分的三烷基氧膦 (TRPO) 萃取性能的研究. 中国核科技报告, CNIC-00758
- [8] 宋崇立等. 用三烷基氧膦 (TRPO) 从高放废液中去掉铜系元素——TRPO 流程模拟料液萃取实验. 核科学与工程, 1992 (213): 225
- [9] 宋崇立等. 用三烷基氧膦 (TRPO) 从高放废液中去掉铜系元素的 TRPO 有机相中铜系元素的反萃. 中国核科技报告, CNIC-00581
- [10] 郑华玲等. 三烷基(混合)氧膦 (TRPO) 提取铜系元素工艺流程的研究. 核科学与工程, 1985, 5 (2): 147
- [11] Houwitz E P, Kalina D G, HKiamond, et al. Solvent Extr. Ion Exch. 1985, 3: 75
- [12] Schultz W W, Horowitz E P. Recent Progress in Extraction Chemistry of Actinide Ions. RHOSA107 (1985)
- [13] Schultz W W, Horowitz E P. Sci Tech. 1988, 23, 1191
- [14] Islam F, Rahman H, et al. Nucl. Chem. 1979, 41, 217
- [15] Islam F, Biswas R, et al. Nucl. Chem. 1981, 43, 1929

(京)新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

三烷基(混合)氧膦(TRPO)对 Fe(Ⅲ)萃取性能的研究  
= STUDY ON THE EXTRACTION CHARACTERIS-  
TICS OF Fe(Ⅲ) WITH TRIALKYPHOSPHINE OXIDE/  
张启卫等著. —北京:原子能出版社, 1994. 8  
ISBN 7-5022-1246-9

I. 三… II. 张… III. 三烷基-取代基效应-萃取-研究 IV.  
TL-241.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 08770 号



原子能出版社出版发行

责任编辑:武 洁

社址:北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码:100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数 13 千字

1994 年 8 月北京第一版·1994 年 8 月北京第一次印刷

# CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1246-9



9 787502 212469 >

China Nuclear Information Centre