

磷酸三丁酯 (TBP) 对苯酚的络合萃取

杨义燕** 杨天雪 戴猷元

(清华大学化学工程系, 北京, 100084)

摘 要

基于可逆络合反应的萃取分离方法对极性有机物稀溶液具有高效性和高选择性. 本文系统进行了磷酸三丁酯 (TBP) 对苯酚稀溶液的络合萃取的实验研究. 负载有机相的红外谱图分析表明, TBP 与苯酚通过氢键缔合形成萃合物. 以 TBP-煤油为萃取剂对工业含酚废水进行了萃取平衡和错流萃取实验, 讨论了其应用的可能性及开发新的有效的络合萃取剂的途径.

关键词: 络合萃取, 磷酸三丁酯, 苯酚.

络合萃取法对于极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性^[1,2]. 苯酚是重要的化工原料之一, 随着化学工业的发展和环境保护的严格标准的实施, 含酚废水的治理日益成为人们十分关注的问题. 苯酚是较为典型的 Lewis 酸, 苯酚稀溶液易采用络合萃取法进行分离. 磷酸三丁酯 (TBP) 是中性磷氧类萃取剂, 其结构中 P=O 键的氧提供弧对电子的能力较强, 属于中强 Lewis 碱, 对苯酚稀溶液可提供较高的分配系数 D 值^[3]. TBP 做为金属络合萃取剂, 萃取机理的研究报告比较多. 本文通过系统的 TBP 萃取苯酚的相平衡实验研究和有机相负载苯酚的红外谱图的测定, 探讨了 TBP 萃取苯酚的过程机理. 同时通过 TBP (煤油) 络合萃取工业含酚废水的平衡实验和错流实验研究, 讨论了 TBP 处理工业含酚废水的可行性及筛选有效的络合萃取剂的途径.

实 验 部 分

本文实验的主要内容是通过不同萃取剂对苯酚稀溶液的相平衡实验, 测定相应的分配系数 D 值. 将同一初始浓度的稀苯酚溶液或工业含酚废水和不同相比的萃取剂放入锥形瓶内, 在 20°C 的恒温水浴中振荡混合. 振荡时间 30min, 振荡频率为 150次·min⁻¹, 澄清时间不少于 15min. 平衡水相的苯酚含量采用 4-氨基安替比林分光光度比色法^[4], 通过 721 型分光光度计测定. 平衡有机相的酚含量用物料衡算求得.

为了探讨 TBP 与苯酚的萃取过程机理, 使用 1600FT-IR 型富立叶红外光谱仪和 JN-MFX-100 核磁共振光谱仪测定了 TBP 溶剂负载苯酚的有机相的红外光谱以及 ³¹P NMR

* 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人.

谱, 并进行了分析.

结果与讨论

1. 不同萃取剂对苯酚稀溶液的相平衡实验

图1绘出了异丙醚、乙酸丁酯、甲基异丁基酮萃取平衡曲线; 图2则为不同组成的 TBP (煤油) 络合萃取剂对苯酚的萃取平衡曲线 (x : 水相中苯酚浓度, y : 有机相中苯酚浓度). 表1列出了不同的萃取剂在水中的溶解度和对苯酚稀溶液的分配系数 D 值.

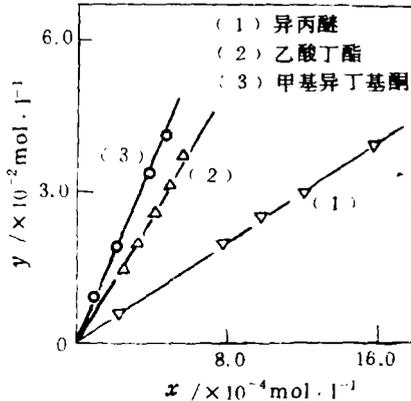


图1 不同萃取剂萃取苯酚的平衡曲线 (20°C)

Fig. 1 Equilibrium distribution curves for extraction of phenol from aqueous solution into different solvents, 20°C

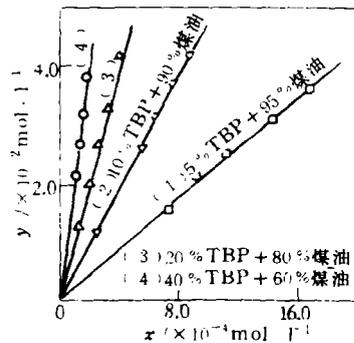


图2 不同组成 TBP + 煤油萃取剂萃取苯酚的平衡曲线 (20°C)

Fig. 2 Equilibrium distribution curves for extraction of phenol from aqueous solution into TBP (in kerosene), 20°C

表1 不同萃取剂的水中溶解度和对苯酚稀溶液的分配系数 (20°C)

Table 1 Solubilities in water of different solvents and their distribution coefficients for extraction of phenol (20°C)

萃取剂	水中溶解度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	分配系数 ($\text{mol/l} : \text{mol/l}$)	萃取剂	水中溶解度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	分配系数 ($\text{mol/l} : \text{mol/l}$)
5% TBP(煤油)	0.02	21.6	甲基异丁基酮	20.0	77.2
10% TBP(煤油)	0.04	48.8	乙酸丁酯	7.8	63.8
20% TBP(煤油)	0.07	103.5	异丙醚	12.0	24.8
30% TBP(煤油)	0.12	171.9			

与其它低碳链有机羧酸不同, 做为 Lewis 酸的苯酚稀溶液在水中的活度系数仍较大. 因此, 作为一般物理溶剂的甲基异丁基酮、乙酸丁酯和异丙醚等仍能对其提供较大的分配系数 D 值. 然而这类溶剂的水中溶解度却较大, 容易在处理过程中形成二次污染或增大残液脱溶的负荷.

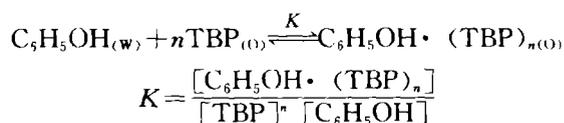
磷酸三丁酯作为中强类 Lewis 碱, 对苯酚稀溶液的分配系数 D 值相当大. 100% TBP

对苯酚稀溶液的 D 值大于 $400^{[3]}$ 。当然, 由于萃取过程对溶剂物性的要求, 一般使用 TBP 时需用煤油稀释。从表1的结果可以看出, 采用通常的 TBP 组成的煤油溶液所提供的 D 值相当理想, 而且其水中溶解度很小。这恰恰说明了基于可逆络合反应的分离原理所使用的络合萃取剂比“相似相溶”筛选的溶剂在稀溶液萃取中的优势。

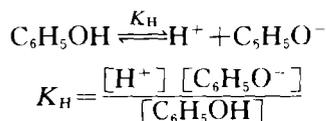
需要提及的是, 和一些溶剂对苯酚的萃取效果随温度的升高而变好的情况不同, TBP + 煤油组成的络合萃取剂对苯酚稀溶液提供的分配系数随温度的升高有下降的趋势。图3绘出了该趋势实验结果 (x : 水相中苯酚浓度, y : 有机相中苯酚浓度)。从图3中可以看出, 随着平衡温度逐渐升高 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$), 10% TBP (煤油) 络合萃取剂提供的分配系数分别为 48.8, 33.8, 25.5, 呈下降趋势。这一结果不仅为实际工艺中的应用提供了参考依据, 而且也说明了络合萃取具有与简单溶剂萃取不同的过程机理。

2. TBP 萃取苯酚的机理性探讨

根据实验中所获的不同 TBP 浓度的萃取剂萃取苯酚的分配系数 D 值, 采用双对数坐标法, 可以推定 TBP 与苯酚萃合物的组成。萃取过程中若忽略煤油对分配系数值的贡献, 则萃取平衡可表示为:



对于苯酚的离解平衡:



则:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = \sqrt{K_H [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}$$

相平衡分配系数可表示为:

$$D = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot (\text{TBP})_n]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot (\text{TBP})_n]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] \left[1 + \sqrt{\frac{K_H}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}} \right]}$$

$$= K [\text{TBP}]^n / \left[1 + \sqrt{\frac{K_H}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}} \right]$$

根据相同平衡水相苯酚浓度下的分配系数 D 值, 作 $\lg D - \lg [\text{TBP}]$ 的关系图 (如图4所示), 可以得到一条斜率为 0.98 的直线。这一研究结果说明, TBP 与苯酚的萃合物组成为 1:1, 即生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{TBP}$ 。

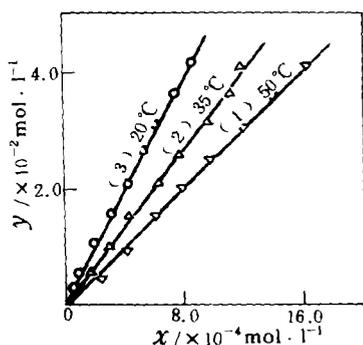


图3 不同温度下10%TBP+90%煤油萃取苯酚的平衡曲线

Fig. 3 Equilibrium distribution curves for extraction of phenol into 10% TBP + 90% kerosene in different operation temperatures

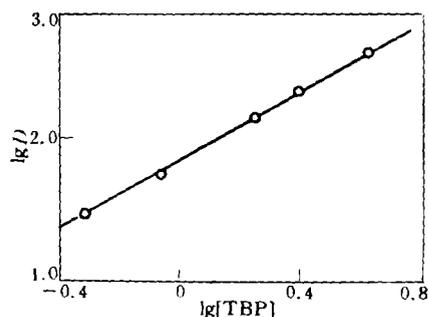


图4 不同浓度 TBP+煤油萃取苯酚的 D 值

Fig. 4 Equilibrium distribution coefficients for extraction of phenol from aqueous solution into TBP (in kerosene)

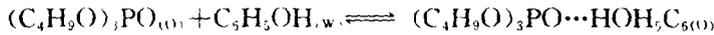
对于30%的 TBP+70%的正十二烷络合萃取剂，分别测定与无离子水平衡的有机相、与 pH=2 的水平衡的有机相、与苯酚水溶液平衡的负载有机相、与酸化苯酚水溶液 (pH=2) 平衡的负载有机相和直接负载苯酚的有机相的红外光谱。分析上述有机相的红外谱图可以作出如下讨论：

磷酸三丁酯 (TBP) 是典型的磷氧类有机物。做为络合萃取剂，它与其它有机物缔合成键的部位集中于 P=O 键的氧原子上。在纯的磷酸三丁酯的红外谱图中，P=O 键的特征峰出现于 1272cm^{-1} 处。讨论磷酸三丁酯与其它有机物的缔合过程，主要应分析 P=O 键的红外特征峰的波数变化或在磷酸三丁酯负载有机物后的红外谱图中是否出现新的特征峰。分析表明，络合萃取过程中 P=O 键的特征峰的波数位移是相当明显的。

与无离子水平衡的有机相红外光谱以及与酸性水平衡的有机相红外光谱中均在 3450cm^{-1} 与 3500cm^{-1} 之间出现了不太明显的水的特征峰。由于少量水分子载入有机相，P=O 特征峰由原来 1272.0cm^{-1} 略发生转移，分别移至 1271.3cm^{-1} 和 1271.0cm^{-1} ，这可能是少量萃入有机相的水分子与磷酸三丁酯中的 P=O 形成氢键造成的，即可能出现 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}\cdots\text{HOH}$ 。

有机相 (30% TBP+70% 正十二烷) 负载溶质苯酚时，无论其负载过程是与苯酚溶液平衡、与酸化的苯酚溶液平衡或直接用苯酚的负载，其相应的谱图中 P=O 的特征峰发生较大幅度的波数位移，由原来的 1272.0cm^{-1} 分别移至 1229.5cm^{-1} ， 1228.7cm^{-1} ， 1232.7cm^{-1} 。同时，苯酚的羟基特征峰也由原来的 3352.0cm^{-1} ，位移至 3273.7cm^{-1} ， 3268.2cm^{-1} ， 3274.1cm^{-1} ，其位移变化是基本一致的。从这一结果可以说明^[5]，苯酚与磷酸三丁酯的萃取属于氢键缔合溶剂化历程，生成 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}\cdots\text{HOH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 。

值得提及的是，一般认为中性含磷络合剂与溶质间发生络合，形成萃合物的过程中，常常将萃取剂中水从萃合物中去除，而不是象以 C—O 支撑的溶剂 (如酮、酯类等) 以水分子承担萃取剂与待萃分子的衔接桥梁^[6]。因此采用：



反映其萃合历程是较为合适的。

TBP 属中性络合萃取剂, 从谱图的比较也可以得出, 水相的酸度对于萃合过程的影响是不明显的。

为了进一步考察络合剂 TBP 同苯酚的萃合情况, 同时考虑到核磁共振光谱中 P 谱比较简洁, 本文测定了 TBP 在无负载情况和有负载情况下的 $P^{31}NMR$ 谱图, 结果表明, 无负载情况下的化学位移 δ 为 $-0.726ppm$, 有苯酚负载情况下的 δ 为 $-1.271ppm$, 这进一步说明了 TBP 与苯酚是以氢键形成萃合物的。

3. TBP (煤油) 对工业含酚废水体系的络合萃取

为了进一步考察 TBP (煤油) 对工业含酚废水的萃取能力, 选用镇江丹徒化肥厂水杨酸生产过程中产生的含酚废水为体系进行了相平衡及错流萃取实验。废水的初始含酚浓度为 $6535 \times 10^{-5} mol \cdot l^{-1}$, pH 值为 1.51, 外观橙红色。

图 5 中分别绘出了 10% TBP (煤油)、20% TBP (煤油)、30% TBP (煤油) 对工业废水的相平衡关系曲线。十分明显, 使用 TBP 萃取工业含酚废水的相平衡关系曲线可分为两个部分。在废水高浓区分配系数很大, 如 30% TBP (煤油) 提供的 D 值大于 100。而在低浓区则出现较难萃取的情况, 且随络合萃取剂中 TBP 的含量的增加, 分配系数急剧下降现象出现的平衡水相浓度区域有所下降, 其对应的平衡水相的苯酚浓度大约为 $40 \times 10^{-5} mol \cdot l^{-1}$, $36 \times 10^{-5} mol \cdot l^{-1}$ 和 $29 \times 10^{-5} mol \cdot l^{-1}$ 。

表 2 列出了 30% TBP (煤油) 对镇江丹徒化肥厂含酚废水的错流萃取结果。显然, 工艺实验结果与前述平衡实验的结果是一致的。废水含酚量下降至 $30 \times 10^{-5} mol \cdot l^{-1}$ 左右后, 增加接触级数不可能取得更好的萃取效果。

需要指出, TBP 对苯酚在低浓度区出现的难萃现象, 只有在工业含酚废水体系中才会出现^[7]。这主要是工业废水体系中杂多酚及其他物质的干扰, 使其分离难度提高, 这说明, 简单依据实验室配制的苯酚稀溶液体系的研究结果确定选用 TBP 作为络合萃取剂的成份是不充分的, 还不可能解决单一萃达到废水排放标准的难题。

在系统开展工业含酚废水络合萃取的实验研究的基础上, 作者最终设计合成了络合萃取剂 QH-1 和 QH-2, 并确定了相应的处理工艺, 完成了多项处理工程, 取得了重要的突破, 使含酚废水经单一萃取操作直接达到国家规定的排放标准^[7,8]。

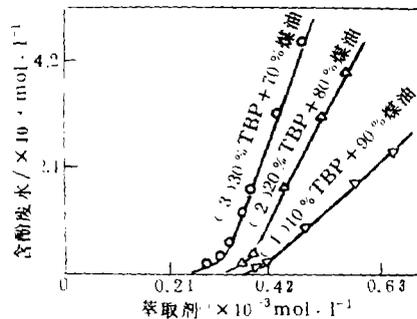


图 5 不同组成 TBP+煤油萃取剂萃取镇江丹徒化肥厂含酚废水的平衡曲线 (20°C)

Fig. 5 Equilibrium distribution curves for extraction of phenols from industrial effluent into TBP (in kerosene), 20°C

表 2 30%TBP (煤油) 对含酚废水的错流萃取 (初始酚浓度 $6535 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

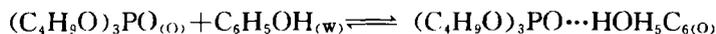
Table 2 Cross-current flow experiments for extraction of phenols from industrial effluent into 30%TBP(in kerosene)

废水来源	第一级		第二级		第三级	
	浓度 ($\times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	pH 值	浓度 ($\times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	pH 值	浓度 ($\times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	pH 值
镇江丹徒化肥厂	71.5	1.51	37.4	1.52	37.0	1.52

结 论

1. TBP+煤油络合萃取剂对苯酚稀溶液可以提供很大的分配系数 D 值, 随 TBP 络合剂含量的增大, 相平衡分配系数 D 值亦增大; 随萃取温度的提高, TBP 对苯酚的萃取能力略有下降.

2. TBP 对苯酚的萃取属于氢键缔合溶剂化历程, 形成的萃合物组成为 1:1. 其过程可表示为:



3. TBP (煤油) 萃取实际工业废水时, 在低浓区出现难萃现象, 还不可能通过单一萃取操作达到排放标准. 这一结论对络合萃取法处理工业含酚废水技术的形成提供了十分重要的信息.

参 考 文 献

- [1] King C J, 1987. Handbook of Separation Process Technology. Chap. 15, John Wiley & Sons, New York
- [2] 戴猷元等, 1991. 基于可逆络合反应的萃取技术. 化工进展, 1:30
- [3] Bassey E N, Hughes M A, 1986. The Extraction and Separation of Phenols by Alamine 336, ISEC-86. N:755
- [4] 都吕杰, 褚德生, 1985. 环境监测水质分析基础. 黑龙江科学技术出版社
- [5] 中西香尔, 索罗曼 P H 【美】, 1985. 红外光谱分析 100 例. 科学出版社
- [6] Kerts A S, 1971. The Chemistry of Solvent Extraction in Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction. ed. Hanson C, Pergamon Press, Oxford, England, p15-72
- [7] 杨义燕, 1990. 络合萃取法处理工业含酚废水的研究 [学位论文]. 北京, 清华大学
- [8] 戴猷元, 杨义燕, 杨天雪, 1994. 络合萃取法处理工业含酚废水技术. 化学进展, 6:40

1994年6月3日收到.

EXTRACTION MECHANISM OF PHENOL WITH TRIBUTYL PHOSPHATE (TBP)

Yang Yiyan Yang Tianxue Dai Youyuan

(Department of Chemical Engineering Tsinghua University, Beijing, 100084)

ABSTRACT

Extraction process based on reversible chemical complexation has high capacity and high selectivity for dilute polar organic solution. In this paper, the experiments have been carried out for extraction of phenol with TBP (in kerosene) from dilute solution. FTIR analysis of organic samples loaded shows that solvent TBP forms complexes with phenol through hydrogen-bond. The structure of TBP complex with phenol has been determined. Extraction equilibrium and cross-current flow experiment have been carried out for a treatment of phenolic industrial effluents by TBP (in kerosene). In order to meet the demanded disposal standard, a new mixed extractant have been developed.

Keywords: extraction by chemical complexation, phenol, tributyl phosphate.