

二 (2-乙基己基) 磷酸络合萃取邻氨基苯酚的研究*

崔节虎^{1* *} 李德亮² 郑宾国¹ 刘 鹏¹

(1 郑州航空工业管理学院, 郑州, 450000 2 河南大学化学化工学院, 开封, 475001)

摘 要 以二 (2-乙基己基) 磷酸 (D2EHPA) 为萃取剂, 研究稀释剂种类、萃取剂浓度、溶液的初始 pH 值、溶液中甲 (乙) 醇等因素对邻氨基酚 (OAP) 稀溶液分配比 (D) 的影响. 结果表明: 溶液的初始 pH 值在 7 左右时, D 有最大值; D 值随二 (2-乙基己基) 磷酸浓度的增大而提高, 且在极性环境要优于惰性环境; 甲 (乙) 醇是影响萃取结果的主要因素.

关键词 络合萃取, 邻氨基苯酚, 二 (2-乙基己基) 磷酸.

邻氨基苯酚 (OAP) 废水难降解、可生化性差, 具有很大的毒性, 对环境造成了极大的污染, 目前还没有较可行的处理方法. 因此, 采用络合萃取法^[1-10]萃取 OAP 溶液为该类废水处理提供理论依据.

本文根据 OAP 特殊的物理化学性质 (与苯胺相比, 其 L_{ewis} 碱性较强), 选择含 L_{ewis} 酸性官能团的二 (2-乙基己基) 磷酸 (D2EHPA) 为萃取剂, 异辛醇、煤油为稀释剂, 研究 D2EHPA 体系的酸碱度及稀释剂种类对 OAP 稀溶液萃取结果的影响.

1 实验部分

将 D2EHPA 分别配制成不同体系 (D2EHPA 煤油, D2EHPA-异辛醇)、不同体积分数 (按 D2EHPA 所占的体积比配制成: 10%, 20%, 30%, 50%, 100%) 的萃取剂. 取 25 ml 相同浓度 ($2.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 OAP, 用氢氧化钠水溶液或硫酸水溶液调节其 pH 值, 然后与萃取剂按油水比为 1:1 混合, 置于恒温水浴摇床中, 振荡 60 min, 振荡频率为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 静止分相后, 取水相测定平衡 pH 值, 用紫外分光光度计测其残留 OAP 浓度. 有机相中 OAP 的浓度由物料衡算求得.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对分配比的影响

D2EHPA 是典型的 L_{ewis} 酸性络合剂, 与 OAP 的键合作用主要发生在一 NH_2 基团上. 本文在不同的 pH 值条件下, 分别测定 D2EHPA 体积分数为 10%, 20%, 30%, 50% 和 100% 时, 萃取 OAP 的性能, 结果如图 1 所示.

由图 1 可以看出, D2EHPA 煤油和 D2EHPA-异辛醇体系络合萃取 OAP 稀溶液, 在萃取剂浓度一定的情况下, 随着 pH 值的增加, 分配比 D 先增大后减小, 出现一个峰值, pH 值对 OAP 萃取平衡结果的影响较明显, 这说明 pH 值是影响萃取分配比的主要因素之一.

一般来说, 萃取剂的萃取能力不仅与平衡 pH 值有关, 还与初始 pH 值有关, 比较萃取前后体系的平衡 pH 值与初始 pH 值 (图 2) 可以发现, 不论是 D2EHPA 煤油, 还是 D2EHPA-异辛醇体系, 体系的平衡 pH 值都在 2.5—4 之间 (处于酸性条件下, 造成 pH 值降低的主要原因是萃取剂 D2EHPA 离解释放出 H^+ 的缘故), 并且和溶液的初始 pH 值大小顺序一致; 峰值分配比均出现在对应溶液中的中性分子摩尔分数最大时所对应的 pH 区域, 即溶液初始 pH 值 7 左右. 综合考虑, 在实际应用中, 选择废水初始 pH 为 7 左右最佳.

2.2 萃取剂和稀释剂对分配比的影响

2006 年 4 月 13 日收稿.

* 河南省教育厅自然科学基金课题 (编号 2003610323). * * 通讯联系人, cuijiehu@163.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

从图 1 中还可以发现, 随着萃取剂 D2EHPA 浓度的增加, 其分配比也随之变大, 且在 D2EHPA-异辛醇体系中更为明显. 其原因是萃取剂含量的提高, 更有利于反应向萃取方向进行, 导致萃取能力增加, D 值变大. 但 D2EHPA 浓度较高时, 再增大 D2EHPA 浓度, 其 D 值增加缓慢. 如当 D2EHPA 浓度从 50% 升到 100% 时, 其分配比增加的幅度, 就不如 D2EHPA 浓度从 10% 到 50% 增大的明显. 原因是分配比除了 D2EHPA 提供主要部分外, 稀释剂辛醇本身的物理萃取也占有一定比例, 并且稀释剂的愈多, 就愈有利于萃合物的溶解^[1]; 而随着络合剂浓度的增大, 稀释剂体积分数势呈下降趋势, 阻碍了络合萃取生成的萃合物进一步在 D2EHPA 溶解, 导致 D 值降低. 因此在实际应用中, 萃取剂浓度不易过高, 一般在 20%—30% 之间.

在 D2EHPA 浓度 (20%) 较低时, D2EHPA 在异辛醇中的萃取分配比大于在惰性稀释剂煤油中的萃取分配比; 当 D2EHPA 浓度升高时, 两种条件下的差别逐渐减小. 本文选择煤油为稀释剂.

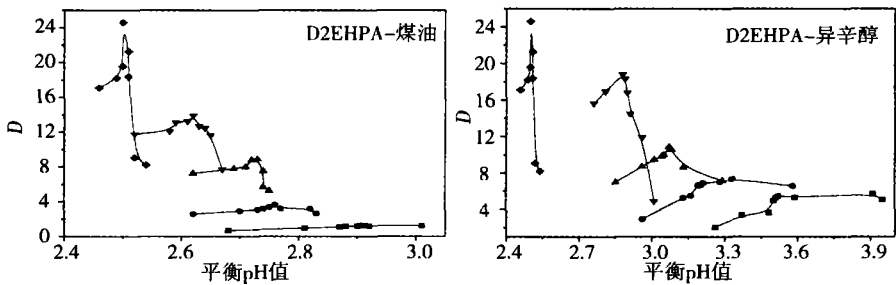


图 1 D2EHPA 萃取 OAP 的行为
■ 10% ● 20% ▲ 30% ▼ 50% ◆ 100%

Fig 1 Extraction behavior of o-anisophenol with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid

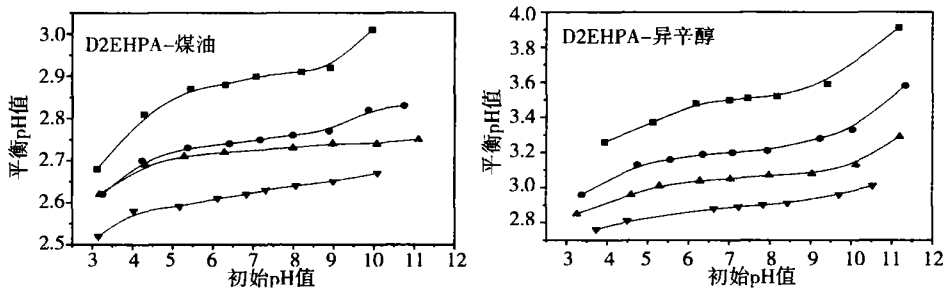


图 2 D2EHPA 体系初始 pH 值与平衡 pH 值的比较
■ 10% ● 20% ▲ 30% ▼ 50%

Fig 2 Comparison of init and equilibrium pH with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid

2.3 甲醇、乙醇对分配比的影响

取相同浓度 ($2.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 OAP 溶液, 一个加甲醇 (含量为 $1.97 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和乙醇 (含量为 $2.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的混合液, 一个则不加. 比较两种条件下 30% D2EHPA 煤油的萃取效果 (图 3), 由图 3 可以看出, 加入甲醇和乙醇后, 萃取平衡分配比 D 显著降低, 这说明甲醇和乙醇也是影响 OAP 萃取效果的主要因素. 原因可能是甲醇和乙醇等极性物质的存在对 D2EHPA 萃取 OAP 有很大的影响. OAP 与甲醇和乙醇有相同的官能团——羟基, 当它们共存时, 甲醇和乙醇与 OAP 发生较强的氢键作用, 抑制了 OAP 和 D2EHPA 之间的相互作用, 不利于反应向萃取方向进行, 导致 D2EHPA 萃取 OAP 的分配比显著降低.

2.4 对工业含 OAP 废水的络合萃取

选取洛阳某化工厂含 OAP 废水相平衡及错流萃取实验, 废水中 OAP 为 $13245.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为

7.55 甲醇（乙醇）浓度为 $4.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由于废水的初始 pH 值在最大萃取效率所对应的 pH 值之内，所以废水的 pH 值不再用碱去调。

图 4 为不同浓度的 D2EHPA + 煤油对废水的相平衡关系曲线。从图 4 可以看出：废水的分配比远小于 OAP 稀溶液的分配比，且 D2EHPA 的浓度对废水的分配比影响相差不大。出现这种现象的原因可能是（1）OAP 废水的浓度较高，已达到过饱和的程度；（2）随着 D2EHPA 和乙醇浓度的增加，萃合物在萃取体系中的溶解度降低，不利于平衡向萃取方向进行；（3）盐类和其他有机物的共存使萃取分配比呈现下降的趋势^[9]。

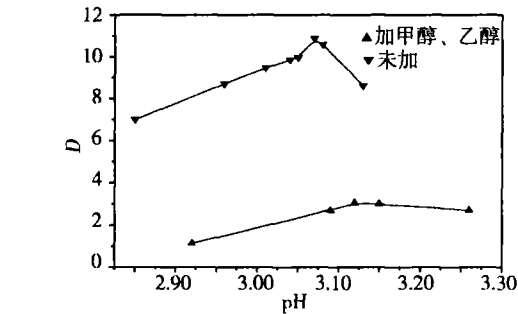


图 3 加入甲醇、乙醇前后萃取效果的对比
Fig. 3 Comparison of extraction effect with adding carbinol and ethanol

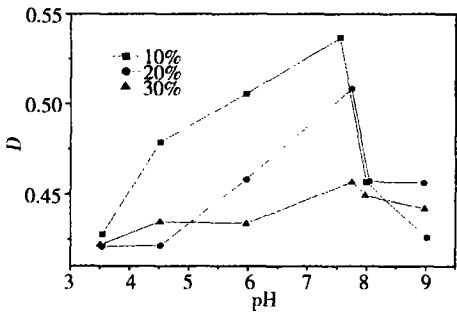


图 4 不同 D2EHPA-煤油浓度对邻氨基苯酚废水的萃取
Fig. 4 Extraction behavior of o-aminopheno with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid-kerosene

同时在试验中还发现，经过多级萃取，当 OAP 在废水中的浓度降到 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时，出现难萃现象，萃取率很低，这与文献^[9]报道结果类似。原因可能为：一方面当 OAP 的浓度相对较大的时候，甲醇和乙醇与 OAP 之间存在氢键作用，导致 D2EHPA 萃取 OAP 的分配比 D 显著降低。另一方面，甲醇和乙醇的量较多，而 OAP 的量极少时，OAP 和醇类以氢键结合完全溶于醇类中，并被其包围，而 D2EHPA 就很难与 OAP 相接触，萃取反应很难发生，导致萃取效率很低。

D2EHPA（煤油）对 OAP 在稀浓度时出现难萃现象只有在工业体系中才会出现，这主要是工业废水中甲醇和乙醇等其他复杂物质成分的干扰影响，使其分离度降低；另外，工业废水中无机盐的存在使各种溶剂在高浓度区域的分配系数都有所降低。这也说明，对废水处理的时候不能简单依据实验室配制的稀溶液体系的研究结果来确定络合萃取剂的成分。虽然单一萃取还不能达到废水排放标准的难题，但对于工业废水的预处理效果较为明显，因此可以联合其他技术（蒸馏回收醇类）对其进一步有效处理。

本文选择 20% D2EHPA（煤油）体系对 OAP 废水进行了多级错流萃取处理。每次萃取后（萃取前后废水的 pH 值变化较大），为水相的 pH 值均调至 7.55 萃取结果见表 1；由表 1 可以看出，OAP 经过四级错流萃取，总萃取率达到 91.34%，完全达到预处理的效果。

表 1 20% D2EHPA（煤油）对 OAP 废水的错流萃取

Table 1 OAP wastewater was treated with 20% TBP- kerosene through cross flow extraction

	一级萃残液	二级萃残液	三级萃残液	四级萃残液
OAP 的浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	6623.5	3056.0	1775.0	1147.2
总萃取率 /%	49.99%	76.93%	86.60%	91.34%

3 结论

（1）D2EHPA 萃取 OAP，体系的平衡 pH 值是影响萃取平衡分配比的主要因素之一；溶液的 pH 值降低，主要是 D2EHPA 本身离解释放出 H^+ 的缘故。

（2）随着 D2EHPA 浓度的增加，分配比逐渐增大，极性环境更有利于络合萃取反应的进行。在

实际应用中，综合考虑，选择煤油较好。

(3) 对 OAP 工业废水进行预处理，甲醇和乙醇也是影响萃取平衡的主要因素之一。实验表明：单一萃取还不能达到废水排放标准，但可以有效的对废水进行预处理。

参 考 文 献

[1] 戴猷元, 秦伟, 张瑾, 有机物络合萃取技术 [M] . 北京: 化学工业出版社, 2003, 7— 11

[2] Hong Y K, Hong W H, Reactive Extraction of Succinic Acid with Tripropylamine (TPA) in Various Diluents [J] . *Bioprocess Engineering*, 2000, **22**: 281— 284

[3] 崔节虎, 李德亮, 张凌, 二(2-乙基己基)磷酸络合萃取对氨基苯酚的研究 [J] . 光谱实验室, 2005, **22** (2) : 307— 312

[4] Hong Y K, Hong W H, Extraction of Succinic with 1-Octanol/*n*-Heptane Solutions of Mixed Tertiary Amine [J] . *Bioprocess Engineering*, 2000, **23**: 535— 538

[5] 刘阳生, 戴猷元, 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-色氨酸 [J] . 化工学报, 2001, **52** (3) : 216— 221

[6] Yoshinori Ihara, Shinji Kurose, Takashi Oyama, Extraction of Unprotected Amino Acids by Mixed-Ligand Nickel (II) and Copper (II) Chelates [J] . *Monatsh für Chem ie*, 2001, **132**: 1433— 1438

[7] Li D J, Qin W, Dai Y Y, Extraction Equilibrium of *p*-Aminophenol with TRPO [J] . *Journal of Chemical Industrial and Engineering (China)*, 2003, **54** (3) : 339— 42

[8] Qin W, Li D J, Dai Y Y, Liquid— liquid Equilibria of *p*-Aminophenol between Water and Trialkylamine, Trialkylphosphine Oxide, and Di(2-ethylhexyl) phosphoric Acid in Heptane [J] . *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2003, **48**: 1606— 1609

[9] 杨义燕, 杨天雪, 戴猷元, 磷酸三丁酯 (TBP) 络合萃取苯酚的研究 [J] . 环境化学, 1995, **14** (5) : 410— 416

[10] 黄颖怡, 张瑾, 戴猷元, 芳香酸稀溶液的络合萃取研究 [J] . 环境化学, 2000, **19** (2) : 136— 141

STUDY ON COMPLEXATION EXTRACTION OF *o*-AM INOPHENOL WITH DI(2-ETHYLHEXYL) PHO SPHORIC ACID

CUI Jie-hu¹ LID e-liang² ZHENG Bin-guo¹ LIU Peng¹

(1 Department of Industry Engineering, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450001, China
2 Chemistry and Chemical Engineering College, Henan University, Kaifeng 475001, China)

ABSTRACT

Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid was used as the extraction agent for the extraction of *o*-aminophenol in 2-octanol and kerosene. Equilibrium data for active and inactive diluents were obtained at various di(2-ethylhexyl) phosphoric acid concentrations, the initial pH and carbinol (ethanol) of solution. The result indicate that the initial pH (pH_{in}) values have a large effect on *D* values, at the same the concentration extractabilities of di(2-ethylhexyl) phosphoric increase as the polarity of diluted rise. The effect of extraction decrease largely because of carbinol (ethanol). The experiment proved that it can process effective pretreatment on industry wastewater.

Keywords complexation extraction, *o*-aminophenol, di(2-ethylhexyl) phosphoric acid