

# NaOH 溶液对有机相苯酚反萃取的研究<sup>1)</sup>

杨义燕<sup>2)</sup> 韩扶军 张旺德 戴猷元

(清华大学化学工程系, 北京, 100084)

## 摘 要

本文系统进行了 NaOH 溶液对负载苯酚的 TBP+煤油溶剂的反萃取平衡实验. 考虑苯酚的反萃取平衡和解离平衡, 建立了反萃取的计算模型, 并证明了模型的可行性. 本文还讨论了 NaOH 溶液浓度、油水相比、萃取平衡分配系数、溶剂中的负载苯酚浓度和 NaOH 溶液中初始酚含量对反萃取率的影响.

**关键词:** 苯酚, 磷酸三丁酯, 反萃取.

多年来, 国内外学者对含酚废水的治理和回收进行了大量的研究工作, 研究了多种治理方法<sup>[1,2]</sup>. 其中, 溶剂萃取法操作简便、设备投资少、分离效果好, 是工业上常用的一种含酚废水治理方法. 溶剂萃取法工业实施的关键是选择高效的萃取剂和溶质回收、再生方法. 十分明显, 反萃取效果直接影响溶剂脱酚过程的效率. 苯酚属 Lewis 酸, 可用 NaOH 反萃形成水溶性的酚钠. 通过调研, 工业上采用的 NaOH 溶液循环反萃工艺存在诸多问题, 直接影响了酚的脱除和回收利用. 本文采用 NaOH 溶液为反萃取剂, 在不同的工艺条件下对负载苯酚的磷酸三丁酯(TBP)+煤油溶剂进行系统的反萃取平衡实验研究, 探讨溶剂负载苯酚的反萃取过程特性. 同时, 基于苯酚的反萃取平衡, 建立反萃过程的数学模型, 为有机相负载苯酚的反萃工艺的优化提供了依据.

## 1 实验部分

### 1.1 萃取剂及反萃取剂

采用的反萃剂为 NaOH (分析纯) 溶液. 萃取剂为磷酸三丁酯 (TBP, 分析纯) 和加氢煤油组成的混合溶剂, 加氢煤油沸程为 190—240℃. 待反萃溶质为苯酚 (分析纯).

### 1.2 实验步骤

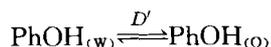
将不同初始浓度或同一初始浓度不同初始酚含量的 NaOH 反萃溶液和一定体积的负载苯酚有机相放入 100ml 锥形瓶中, 在 20±0.2℃ 的恒温水浴中振荡混合. 振荡时间 60min, 振荡频率为 180—200r·min<sup>-1</sup>, 澄清时间为 30min. 取出一定体积的上层油相, 用相同体积的 3% (wt) NaOH 溶液充分洗涤三遍, 将三次洗涤液混合, 通过 721 分光光度计, 4-氨基安替比林比色法测定其酚含量. 平衡反萃液中的酚含量按物料衡算求得.

1) 国家自然科学基金资助项目; 2) 通讯联系人.

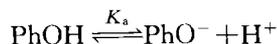
## 2 结果与讨论

### 2.1 有机相负载苯酚反萃取的数学模型

有机相负载苯酚的反萃过程中存在如下平衡:



苯酚的离解平衡:



反萃过程的平衡分配系数  $D$  可表示为:

$$D = \frac{[\text{PhOH}]_{(w)} + [\text{PhO}^-]_{(w)}}{[\text{PhOH}]_{(o)}} = \frac{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}{D'}$$

$$\text{又 } D = \frac{[\text{PhOH}]_{(o)} - [\text{PhOH}_{(o)}] \frac{S}{V} + [\text{PhOH}]_{(w)}}{[\text{PhOH}]_{(o)}}$$

设  $[\text{PhOH}]_{(o)} = A$ ,  $[\text{PhOH}]_{(w)} = B$ ,  $[\text{PhOH}]_{(o)} = x$ ,  $S/V = R$ , 则:

$$\frac{D'}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} = \frac{x}{(A - x)R + B}$$

可推得单级接触的反萃率  $Y$  为:

$$Y(\%) = \left(1 - \frac{x}{A}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{D'(AR + B)}{A(1 + RD' + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a})}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $D'$  实际上是未考虑苯酚解离时萃取过程的平衡分配系数.  $[\text{PhOH}]$  为水相中苯酚的分子浓度,  $A$  为油相中初始酚浓度,  $B$  为碱液中初始酚浓度,  $x$  为反萃后油相中残余的苯酚浓度, 单位为  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .  $R$  为油水体积比,  $S$  为油相体积,  $V$  为水相体积, 单位为  $\text{m}^3$ .

一般认为, 苯酚是以分子形态萃入有机相的. 本文建立的模型特点在于将反萃过程归结为溶液的 pH 值对溶质萃取平衡的影响, 从而可以充分利用以往实验研究中提供的溶剂萃取苯酚的分配系数  $D'$  值. 图 1—图 5 分别列出不同反萃液体系对不同有机相负载苯酚单级接触反萃率  $Y$  的实验结果与模型计算结果比较图, 图中实线表示模型计算结果, 点表示实验结果.

### 2.2 有机溶剂萃取苯酚的分配系数 $D'$ 对反萃率 $Y$ 的影响

本文采用不同初始酚含量的 10% (wt) NaOH 水溶液在油水相比为 1:1 情况下, 分别对负载  $0.0319 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  的 3% TBP (煤油)、5% TBP (煤油)、10% TBP (煤油)、20% TBP (煤油)、30% TBP (煤油) 等有机溶剂进行反萃取相平衡实验, 结果见图 1. 不同的有机溶剂对苯酚具有不同的萃取分配系数<sup>[3]</sup> (见表 1).

表 1 不同有机溶剂对苯酚的萃取分配系数 (20℃)

Table 1 Distribution ratios for extraction of phenol into different solvent (20℃)

萃取剂	3% TBP (煤油)	5% TBP (煤油)	10% TBP (煤油)	20% TBP (煤油)	30% TBP (煤油)
分配系数 $D'$	10.2	21.6	48.8	103.5	171.9

由此可见,随萃取分配系数  $D'$  增加,单级接触反萃率  $Y$  随之降低,尤其当反萃碱液中酚含量升高时, $Y$  随  $D'$  降低的幅度更大.萃取分配系数  $D'$  增加时,TBP 与苯酚的络合作用加强,因此,由有机相转移至水相的反萃过程则愈困难.当反萃液中自由碱含量较高时,反萃过程很容易进行, $D'$  对反萃率影响并不大.但是,随着反萃液中初始酚含量增加,自由碱含量降低, $D'$  的增加使反萃率有较大程度的降低.

### 2.3 油水相比 $R$ 对反萃率的影响

图 2 绘出了采用 10% (wt) NaOH 溶液反萃 10% TBP (煤油) 负载不同含量苯酚的反萃率  $Y$  与油水相比  $R$  的关系曲线.可见,反萃率  $Y$  随油水相比的增大而降低.当有机相负载苯酚的含量升高时, $Y$  随  $R$  增大而降低的幅度增大.例如,有机相苯酚含量为  $0.0319\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , $R$  由 5:1 增大到 10:1 时, $Y$  由 98.73% 减小到 97.81%;当有机相酚含量为  $0.213\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  时, $Y$  则由 98.10% 降低到 94.08%.这是由于有机相苯酚含量升高,油水比的增大,使得反萃液平衡时,自由 NaOH 浓度减少,平衡 pH 值降低,反萃率也就随之减小.因此,考虑增大油水比,提高反萃液中酚浓度的同时,必须保证反萃液中具有一定的自由碱含量.

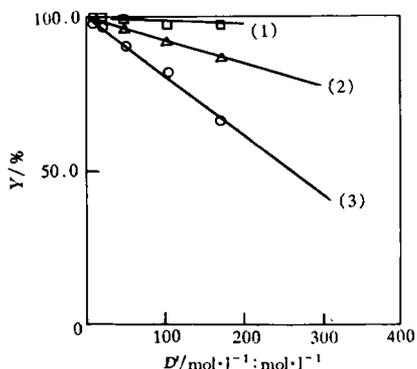


图 1 萃取分配系数对反萃率的影响

- (1)  $A=0.0319\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $B=0.106\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$   
 (2)  $A=0.0319\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $B=0.532\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$   
 (3)  $A=0.0319\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $B=1.06\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Fig. 1 Effect of extraction distribution ratio on stripping efficiency

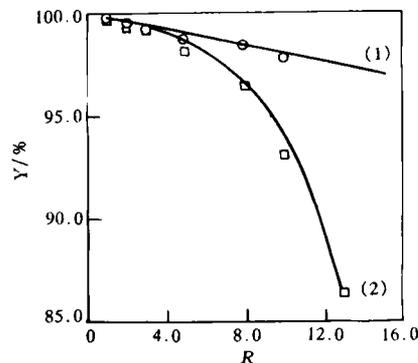


图 2 反萃油水相比对反萃率的影响

- (1)  $A=0.0319\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $B=0$ ,  $D'=48.8$   
 (2)  $A=0.213\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $B=0$ ,  $D'=48.8$   
 (5:1→10:1)

Fig. 2 Effect of phase ratio on stripping efficiency

### 2.4 反萃液中苯酚的初始浓度对反萃率 $Y$ 的影响

由式 (1) 可知,反萃液中苯酚的初始浓度  $B$  是影响反萃率的重要因素.它不仅直接反映在  $B$  对  $Y$  的影响上,而且影响反萃后的平衡 pH 值,即自由碱含量. $B$  增大,pH 减小,则  $Y$  下降.图 3 中的点表示了含有不同浓度苯酚的 15% (wt) NaOH 溶液,在油水相比为 1:1 情况下,对负载  $0.0319\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  苯酚的 10% TBP (煤油) 的反萃率  $Y$  的实验值.很明显,随着反萃液中初始含酚量的升高,反萃率随之大幅度降低.因此,工业上反萃工艺反萃液循环次数过多,将直接影响反萃率.

### 2.5 有机相中负载苯酚含量对反萃率 $Y$ 的影响

图4是含有 $0.532\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 苯酚的10% (wt) NaOH溶液,在相比为1:1情况下,对负载不同浓度苯酚的10%TBP(煤油)的反萃率实验值和计算值.随着溶剂中负载苯酚的初始浓度 $A$ 的降低,反萃率 $Y$ 有所减少.为了保证溶剂的再生及循环使用,希望反萃后的溶剂中的酚含量尽量减少.但是,在低浓区反萃率随着 $A$ 的减小而大幅度下降.当 $A$ 值降低到某一值时,反萃率会出现负值.也就是说,在这种情况下反萃液中的苯酚被萃入了有机相.这类情况的出现在工程实施中是需要认真考虑的.

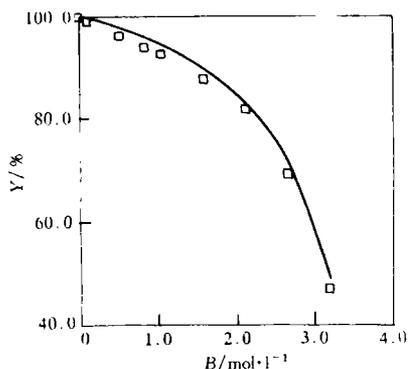


图3 反萃液中初始酚含量对反萃率的影响

$$A = 0.0319\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}, R = 1, \\ D' = 48.8, 15\% \text{ (wt) NaOH}$$

Fig. 3 Effect of initial phenol concentration in NaOH aqueous solution on stripping efficiency

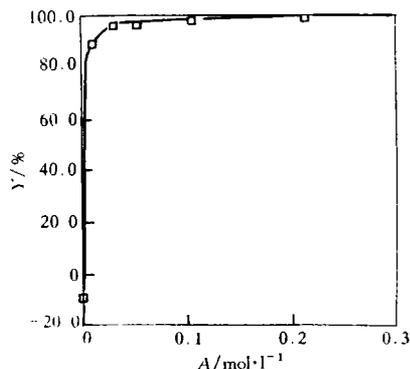


图4 有机相中负载苯酚含量对反萃率的影响

$$B = 0.532\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}, R = 1, \\ D' = 48.8, 10\% \text{ (wt) NaOH}$$

Fig. 4 Effect of phenol concentration loaded by solvent on stripping efficiency

## 2.6 反萃液中初始 NaOH 浓度对反萃率的影响

图5给出了不同浓度的 NaOH 溶液在油水相比为 3:1 时对负载  $0.0532\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的 10%TBP(煤油)的反萃率 $Y$ .很明显,新鲜反萃液( $B=0$ )中 NaOH 浓度的增加,反萃率略有上升.由式(1)可见,NaOH 浓度的变化主要体现在有 pH 值的改变,NaOH 浓度增加,pH 值增大.具有一定浓度的 NaOH 溶液,pH 值已很高,式中  $10^{\text{pH}-\text{p}K}$  项很大,反萃率高.继续增加 NaOH 浓度,pH 值并不能发生较大变化,因此, $Y$  值也就变化不大.

总之,上述实验结果和模型计算结果表明,反萃取数学模型的建立和过程影响因素的讨论,对于单级反萃过程或逐级错流反萃过程的设计及操作参数的确定有指导意义.采用循环碱反萃工艺,只有严格控制反萃液中酚钠的含量,同时保证一定的自由 NaOH 浓度,才能保

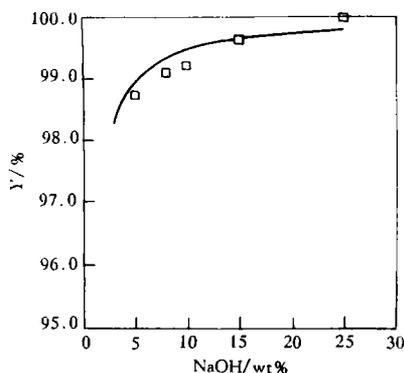


图5 初始 NaOH 浓度对反萃率的影响

$$A = 0.0532\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}, B = 0, D' = 48.8, R = 3$$

Fig. 5 Effect of initial NaOH concentration on stripping efficiency

证反萃后的溶剂中酚含量降低到满意的程度, 溶剂循环使用时具有较高的萃取能力. 另外, 在允许的工艺条件下, 通过同时调整萃取和反萃取的油水比, 可以提高反萃液中酚钠的浓度, 以保证后续苯酚回收工段的效率.

### 3 结论

(1) 结合苯酚的反萃平衡和解离平衡, 本文建立了有机相负载苯酚的 NaOH 溶液反萃取的数学模型. 结果表明, 反萃率是反萃液中初始酚含量、有机相负载酚浓度、萃取分配系数、酚的解离常数、反萃平衡后的水相 pH 值等的函数.

(2) 在有机相负载酚的反萃过程中,  $B$  愈高,  $Y$  愈小;  $R$  愈大,  $Y$  愈小;  $A$  愈高,  $Y$  愈大; 初始 NaOH 浓度愈高,  $Y$  愈大. 反萃取数学模型的建立和过程影响因素的讨论, 对于单级反萃过程或逐级错流反萃过程的设计及操作参数的确定有指导意义.

(3) 在工业上萃取脱酚的反萃工艺中, 严格控制循环碱中酚钠的含量同保证循环碱中自由 NaOH 含量一样重要. 在保证一定自由 NaOH 浓度情况下, 可以通过同时调整萃取和反萃取过程的相比, 来浓缩反萃液中酚钠浓度, 同时达到很好的反萃效果.

#### 参 考 文 献

- [1] 张芳西等, 含酚废水处理与利用. 1983. 化学工业出版社, 北京
- [2] 戴猷元等, 络合萃取法处理工业含酚废水技术. 化工进展, 1991, (6) : 40
- [3] 杨义燕等, 磷酸三丁酯 (TBP) 对苯酚的络合萃取. 环境化学. 1995, 14 (5) : 410

1996年12月17日收到.

## STRIPPING OF SOLVENT LOADED WITH PHENOL BY NaOH AQUEOUS SOLUTION

Yang Yiyun Han Fujun Zhang Wangde Dai Youyuan

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

#### ABSTRACT

In this paper, a series of equilibrium experiments have been carried out for stripping of solvent by NaOH aqueous solution containing different concentration of phenol. On the base of stripping equilibrium and dissociation equilibrium of phenol, a model of stripping efficiency has been proposed. The calculated results of stripping efficiency have been showed that the model precision was satisfied. The effects of NaOH concentration, ratio of organic phase to aqueous phase  $R$ , extraction distribution ratio  $D'$ , phenol concentration loaded by solvent ( $A$ ) and initial phenol concentration in NaOH aqueous solution ( $B$ ) on stripping efficiency  $Y$  have been investigated.

**Keyword:** phenol, TBP, stripping.