

对叔丁基杯[4]芳烃乙酸萃取模拟制革废水中的 Cr^{3+}

费德君 罗建洪 党亚固* 李 丽 顾 恒 熊忠灿

(四川大学化工学院 成都 610065)

摘 要 通过对一系列杯芳烃及其衍生物载体对萃取分配比的影响的考察, 选出萃取 Cr^{3+} 的最佳萃取剂对叔丁基杯[4]芳烃乙酸; 通过考察杯芳烃及其衍生物分子结构, 研究了对叔丁基杯[4]芳烃乙酸(简称杯[4]水解)从模拟制革废水体系中萃取 Cr^{3+} 的反应机理, 通过考察溶液 pH 值对萃取平衡分配比的影响, 确认了杯[4]水解萃取 Cr^{3+} 符合阳离子交换机理为 $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_n\text{L}_{(O)} \rightarrow (\text{CrH}_{n-1}\text{L}_{(O)})^{2+} + \text{H}^+$; 得到了萃取反应的表现平衡常数为 1.815×10^3 ; 通过考察反应温度对分配比的影响, 求得萃取热焓为 69.89 kJ/mol 由热焓和表现平衡常数计算了自由能为 -18.601 kJ/mol , 熵变为 $294.97 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。杯[4]水解萃取 Cr^{3+} 的反应为吸热反应; 分别考察了水相溶液初始 Cr^{3+} 浓度、萃取剂初始浓度、搅拌速度等影响因素对萃取分配比效果的影响。结果表明, 经过一级萃取, Cr^{3+} 的萃取率可达 85% 以上。

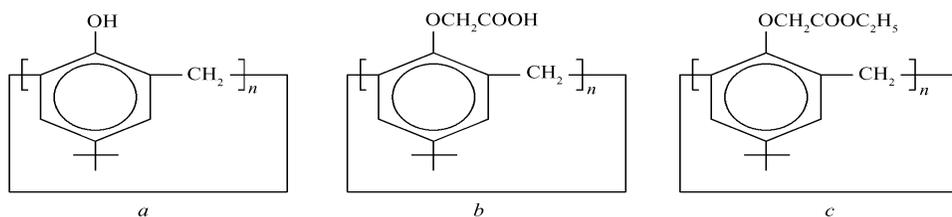
关键词 对叔丁基杯[4]芳烃乙酸, 萃取, 反应机理, 萃取热力学函数, 影响因素

中图分类号: O614.6 TQ013.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)02-0157-05

近年来, 新一代大环化合物杯芳烃的研究日益引起人们的兴趣。杯芳烃独特的分子结构可作为分子受体和模拟酶研究的对象^[1], 杯芳烃及其衍生物分子结构^[2] (如 scheme 所示) 具有许多特点: (1) 它是一类低聚化合物, 其空穴结构的大小可以较自由地进行调节; (2) 它具有易于导入官能团和可用于芳香族置换反应进行化学修饰的苯环, 可获得众多的衍生物; (3) 它与离子、中性分子均能形成客体配合物, 发挥出离子载体功能和分子识别功能, 兼冠醚和环糊精二者之长。它的分子内有强的分子内氢键, 因而可溶性较差, 通过衍生化之后, 特别是引入亲水基团——羧基, 可以获得溶解性较好的衍生物, 以利进一步应用^[3]。



Scheme 1 Molecular structure of the extractants

a. p-tert-butylcalix[4]arene; b. p-tert-butylcalix[4]arene acetate; c. p-tert-butylcalix[4]arene ethyl acetate

因为杯芳烃在其分子结构中心空腔有规律地排列 4 个(或多个)羟基。这些羟基能与金属离子形成络合物, 也能与环糊精等形成包结化合物。杯芳烃可与 UO_2^{2+} , 过渡金属离子^[4-6], Cu^{2+} ^[7] 络合, 杯芳烃可选择性络合 Na^+ ^[8,9] 杯芳烃还可优先与 K^+ 络合^[8]; 阴离子与杯芳烃络合也有报道^[10], 已证明杯芳烃能与 H_2PO_4^- 络合^[8]。而如何有效处理低质量浓度含铬(小于 100 mg/L 大于 5 mg/L) 废水, 以达到国家排放标准, 是目前制革废水处理的一关键性问题。本文采用溶剂萃取法, 研究了模拟制革废水中对 Cr^{3+} 的萃取, 与其它处理 Cr^{3+} 方法相比具有工艺流程简单、收率高、萃取剂可回收等优点。

用叔丁基杯[4]芳烃乙酸萃取 Cr^{3+} 的机理及热力学函数的研究在国内尚未见报道。本文将研究杯

2007-02-06 收稿, 2007-06-11 修回

国家自然科学基金资助项目(20306018)

通讯联系人: 党亚固, 男, 副教授; E-mail: derkdang@163.com 研究方向: 液膜分离技术

[4]水解萃取 C^{3+} 的机理;研究了温度对杯[4]水解萃取 C^{3+} 分配比的影响,从而得到了 C^{3+} 萃取反应的焓变、自由能和熵变等热力学函数;还研究了水相溶液初始 C^{3+} 浓度、萃取剂初始浓度、搅拌速度等因素对萃取分配比效果的影响。研究结果对含 C^{3+} 废水的实际处理过程及过程控制均具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

萃取剂:杯[4]芳烃、杯[6]芳烃、杯[8]芳烃、杯[4]芳烃乙酸乙酯、杯[6]芳烃乙酸乙酯、杯[8]芳烃乙酸乙酯(简称杯芳烃醚化)、杯[4]芳烃乙酸、杯[8]芳烃乙酸(简称杯芳烃水解)8种不同的杯芳烃及其衍生物,均为自制,纯度均超过95%。实验用 $CHCl_3$ 、 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 甘氨酸、浓硝酸均为分析纯试剂,醋酸钠、冰醋酸均为化学纯试剂,实验采用二次蒸馏水。

721型分光光度计(上海第三分析仪器厂);PHS2C型酸度计(成都方舟科技公司)。

1.2 分析方法

依照 GB7466-87《水质总铬的测定》国家标准,用高锰酸钾-二苯碳酰二肼分光光度计法测定实验中水相的 C^{3+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

在以 $CHCl_3$ 为溶剂, $\alpha(C^{3+})=20 \text{ mg/L}$ (HAC-NaAc, $\text{pH}=4$), $V(H_2O):V(\text{solvent})=1:1$, $t=30^\circ\text{C}$, 300 r/min 反应时间 2 h的条件下,对反应后水相的 C^{3+} 浓度进行了分析,结果见表 1。表中可见,在相同萃取条件下,杯[4]水解、杯[8]水解明显较其它载体萃取效果好,但由于在使用杯[8]水解作载体时,反应后水相中出现大量絮状沉淀,故该种载体不够理想,不可取。相比之下,杯[4]水解为提取 C^{3+} 的最佳萃取剂。

表 1 萃取剂的影响
Table 1 Influence of extractants

Extractant	Distribution ratio D	Extractant	Distribution ratio D
p-tert-butylcalix[4]arene	6.07	p-tert-butylcalix[6]arene ethyl acetate	5.93
p-tert-butylcalix[6]arene	6.37	p-tert-butylcalix[8]arene ethyl acetate	7.07
p-tert-butylcalix[8]arene	7.40	p-tert-butylcalix[4]arene acetate	0.539
p-tert-butylcalix[4]arene ethyl acetate	5.41	p-tert-butylcalix[8]arene acetate	*

*: Owing to existing precipitate the distribution ratio D could not be determined.

The distribution ratios were obtained by taking the two phases with equal volume shaking for 2 h at 30°C , $D = \frac{[C^{3+}]_w}{[C^{3+}]_o}$.

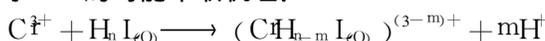
2.2 水相 pH值对分配比 D的影响

实验结果如图 1 所示。根据文献资料^[11],杯芳烃萃取金属离子的机理大致有 2 种:一是杯芳烃与金属离子形成类似 $M(H_2L)^+P_i$ 型离子缔合物;二是杯芳烃的羟基中的 H 可以离解,使金属离子或其配离子能交换 H_nL 中的 H 而被萃取,其萃取机理为阳离子交换萃取。

本文通过对杯[4]芳烃进行功能化修饰,加入亲水基团羧基后,其对金属离子的萃取性能将大大的提高。杯[4]芳烃羧酸衍生物从 Scheme 1 及图 1 可知,含有可离解的氢离子,其对金属离子的萃取机理可能表现为阳离子交换机理;反应方程式如下^[2]:



所以杯芳烃羧酸衍生物对 C^{3+} 的可能萃取机理:



表观萃取平衡常数:

$$K = \frac{[C_{H_{n-m}L_{(O)}}]^{(3-m)+} [H^+]^m}{[C^{3+}] [H_nL_{(O)}]} \quad (1)$$

其分配比 D :

$$D = \frac{[C^{3+}]_{\text{water phase}}}{\frac{[C_{H_{n-m}L_{(O)}}]^{(3-m)+}}{K [H_nL_{(O)}]}} = \frac{[H^+]^m}{K [H_nL_{(O)}]} \quad (2)$$

在这里

$$pH = -\lg[H^+] \Rightarrow \lg D = -\lg K [H_nL_{(O)}] - m pH \quad (3)$$

通过用水相溶液初始 pH 值分别为 1.0、2.0、3.5、4.5 和 5.0 考察水相溶液 pH 值对萃取反应的影响。由图 1 可见, pH 与 $\lg D$ 呈线性关系, 线性拟合方程: $Y = -0.25888 - 1.08483X$ (线性相关系数 $R = -0.99481$), $k = -1$, 即 $m = 1$ 。表明配位反应

中有 1 个氢离子被置换, 表明杯芳烃羧酸衍生物对 C^{3+} 的萃取机理符合阳离子交换机理, 其机理为: $C^{3+} + H_nL_{(O)} \rightarrow (C_{H_{n-1}L_{(O)}})^{2+} + H^+$; 可得直线斜距为 -0.25888 得表观萃取平衡常数 $K = 1.815 \times 10^3$; 在实验中发现, 当水相的 pH 值增加到 5.3 左右时就会有白色沉淀生成, 所以水相溶液初始 pH 值一般控制在 $pH < 5$ 为宜。

2.3 温度 T 对分配比 D 的影响

实验结果见图 2。从图中可以看出, 在反应温度为 $20^\circ C$ 时萃取率最低, 随着温度升高萃取率逐渐增加, 表明该萃取反应是吸热反应, 但是温度增加到 $35^\circ C$ 后对萃取率的影响不大, 均在 95% 左右。 $\lg D$ 对 T^{-1} 作图为一曲线, 其斜率为 3.65×10^3 (线性相关系数 $R = 0.965$)。

维持 $H_nL_{(O)}$ 和 H^+ 浓度恒定^[12], 将式 (3) 对温度 T 微分, 可得:

$$\frac{d \lg D}{dT} = -\frac{d \lg K}{dT}$$

又由

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{\Delta H}{2.303RT^2}$$

在温度变化不大时, 恒压反应焓 ΔH 可视为定值。由上二式可得:

$$\lg D = \frac{\Delta H}{2.303RT} + C \quad (4)$$

式中, C 为积分常数。

即得: $\Delta H / 2.303R = 3.65 \times 10^3$, 故 $\Delta H = 69.89 \text{ kJ/mol}$ 。结果可知, 杯[4] 水解萃取 C^{3+} 反应是吸热反应。

根据化学反应恒温式^[13] $\Delta G = -RT \ln K$ 可得自由能 $\Delta G = -18.601 \text{ kJ/mol}$ 。又由热力学函数关系 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 可得熵变 $\Delta S = 294.97 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

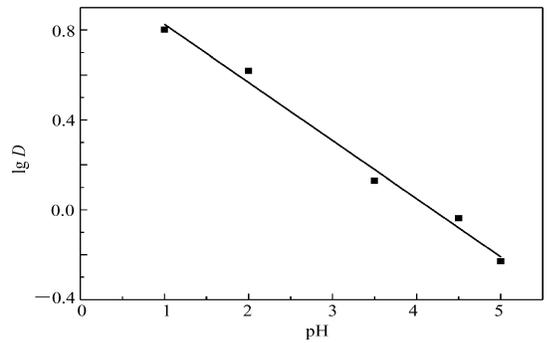


图 1 平衡分配比随 pH 值的变化

Fig 1 The Dependence of the extraction distribution ratio (D) of C^{3+} on the initial pH .
Solvent: $CHCl_3$; $\alpha(C^{3+}) = 20 \text{ mg/L}$,
 $\alpha(H_nL_{(O)}) = 1.0 \text{ mmol/L}$, $V(H_2O) : V(\text{solvent}) = 1 : 1$,
 $T = 30^\circ C$; 300 r/min

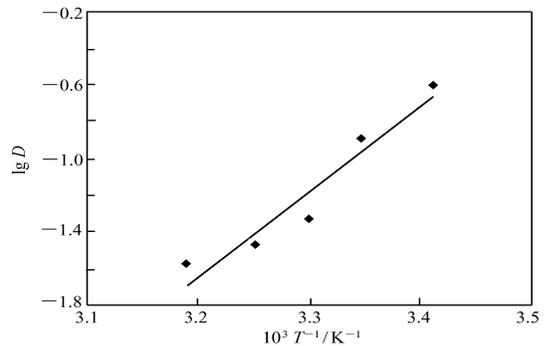


图 2 反应温度对萃取平衡分配比的影响

Fig 2 Effect of temperature on the extraction distribution ratio (D) of C^{3+} .
Solvent: $CHCl_3$; $\alpha(C^{3+}) = 20 \text{ mg/L}$,
 $\alpha(H_nL_{(O)}) = 1.0 \text{ mmol/L}$,
 $V(H_2O) : V(\text{solvent}) = 1 : 1$; 300 r/min .
The initial pH of the HAC-NaAC buffer solution containing C^{3+} is 4.

2.4 水相 Cr^{3+} 溶液的初始浓度影响

实验结果如图 3 所示。从图中可以看出,随着 Cr^{3+} 质量浓度的增加,萃取平衡分配比先降低后增加,在 Cr^{3+} 的质量浓度为 15~20 mg/L 附近得到一个最高点,萃取平衡分配比最低,配位效果最好,由已证实杯[4]水解萃取 Cr^{3+} 的机理可知,杯[4]水解萃取 Cr^{3+} 的化学反应的摩尔比为 1:1,所以对于一定的杯[4]水解萃取 Cr^{3+} 浓度有 1 个极值。

2.5 萃取剂初始浓度影响

实验结果如图 4 所示。图中可见,当水相中的 Cr^{3+} 浓度一定的时候,随着载体浓度的增加,萃取平衡分配比降低,但是达到一定平衡分配比时,载体浓度的增加并不能将平衡分配比降低很多,如载体摩尔浓度从 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 增加到 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 平衡分配比仅降低 1% 左右。综合考虑,各因素载体浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 较适宜。

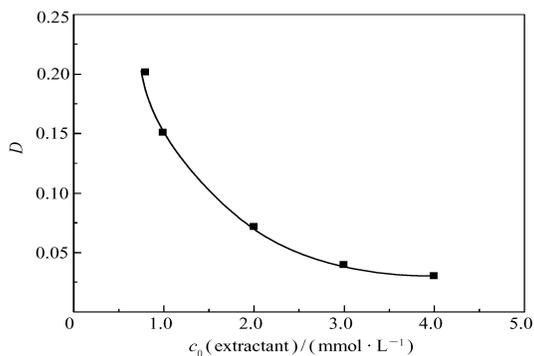


图 4 载体浓度对萃取平衡分配比的影响

Fig 4 Effect of the initial concentration of extractant

on the extraction distribution ratio (D) of Cr^{3+}

Solvent: CHCl_3 ; $c(\text{Cr}^{3+}) = 20 \text{ mg/L}$

$V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{solvent}) = 1 : 1$; $t = 30^\circ\text{C}$; 300 r/min

see Fig 2

2.6 搅拌速度影响

实验结果如图 5 所示。从图中可以看出,随着搅拌速度的增加,萃取平衡分配比降低。这是因为搅拌速率越高,溶液混合越均匀,接触面积越大,反应越充分,萃取效果越好;又由于高速搅拌加剧了油水的混合,使油相分散得过细,出现乳化现象,从而降低了萃取效果,所以搅拌速度一般控制在 200~300 r/min 范围内。

实验结果表明,水相溶液初始 pH 值 < 5 温度 $\leq 30^\circ\text{C}$, 萃取剂浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 原铬液的质量浓度为 15~20 mg/L, 搅拌速度为 200~300 r/min 的条件下对 Cr^{3+} 的萃取效果最好。

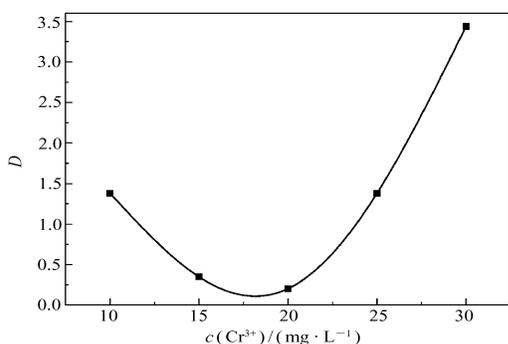


图 3 铬溶液初始质量浓度对萃取分配比的影响

Fig 3 Effect of the initial concentration of Cr^{3+} on

the extraction distribution ratio (D) of Cr^{3+}

Solvent: CHCl_3 ; $c(\text{H}_2\text{L}(\text{O})) = 1.0 \text{ mmol/L}$

$V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{solvent}) = 1 : 1$; $t = 30^\circ\text{C}$; 300 r/min

see Fig 2

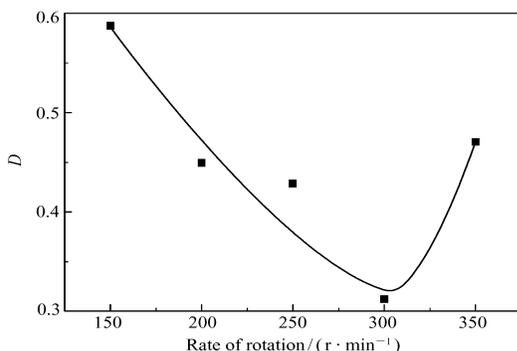


图 5 搅拌速度对萃取平衡分配比的影响

Fig 5 Effect of agitation rate on the extraction

distribution ratio (D) of Cr^{3+}

Solvent: CHCl_3 ; $c(\text{Cr}^{3+}) = 20 \text{ mg/L}$

$c(\text{H}_2\text{L}(\text{O})) = 1.0 \text{ mmol/L}$

$V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{solvent}) = 1 : 1$; $t = 30^\circ\text{C}$

参 考 文 献

- 1 Takeshita M, Shinkai S. Bull Chem Soc Jpn, 1995, 68, 1078
- 2 LU Guo-Di(陆国第), GU Jin-Yin(顾金英), GENG Zheng-Song(耿政松), SHI Xian-Fa(施宪法). J Tongji University(同济大学学报)[J], 2000, 28(5): 588

- 3 DU HuiFang(杜慧芳), LN MoYing(杜默颖), ZHANG AnYou(张安有). Nuclear Techniques(核技术)[J], 1999 22(1): 33
- 4 YANG FaFu(杨发福), CHEN XiLei(陈希磊), GUO HongYu(郭红玉), LN Shen(林深), CHEN YuanYin(陈远荫). Chinese J Org Chem(有机化学)[J], 2005 25(1): 88
- 5 ZHANG HuaJun(张华俊), LEI QunFang(雷群芳), ZONG HanXing(宗汉兴). J Zhejiang Univ(Science)(浙江大学学报(理学版))[J], 2001 28(1): 66
- 6 AN Lin(安琳), YAN ChaoGuo(颜朝国). Chem Res(化学研究)[J], 2006 17(13): 88
- 7 YANG FaFu(杨发福), ZHENG LinLu(郑林禄), JI YanQing(季衍卿), LN JianRong(林建荣), PENG Qi(彭奇). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2006 23(6): 693
- 8 Gutsche CD, Dawn B, Leonis M, Stewart D. Org Synth J, 1990 51(5): 742
- 9 AN Lin(安琳), CAI YaHua(蔡亚华), YAN ChaoGuo(颜朝国). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2005 22(9): 983
- 10 Beer P D, Chen Z, Beer P D, Chen Z, Ogden M. J. J Chem Soc Chem Commun J, 1994 1: 834
- 11 Cao X K, Liu Y S, Lu G D, Zheng X L, Shi X F, Chen Y D. Uranium Mining and Metallurgy J, 1997 16(4): 265
- 12 LI ShengChong(李声崇). Acta Sci Nat Univ Pekinensi(北京大学学报(自然科学版))[J], 1986 6: 43
- 13 FU XianCai(傅献彩)编. Physical Chemistry(物理化学)[M], Version 4(第 4 版). Beijing(北京): Higher Education Publisher(高等教育出版社), 2005: 131

Extraction of Cr^{3+} with p-tertButylcalix[4] arene Acetate from Artificial Tannery Wastewater

FEI DeJun, WU JianHong, DANG YaGu*, LI Li, GU Heng, XIONG ZhongCan
(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The extraction of Cr^{3+} by a series of calixarenes and their derivatives was studied and it was found that the extraction selectivity for Cr^{3+} of p-tert-butylcalix[4] arene acetate ($\text{H}_n\text{L}_{(0)}$) was outstanding. Based on the molecular structure of the cup aromatic hydrocarbon and its derivative, the mechanism of extraction of Cr^{3+} from the tannery wastewater for p-tert-butylcalix[4] arene acetate (hydrolysis of cup[4]) was studied. The dependence of the participation ratio D on pH was studied and it was confirmed that the extraction of Cr^{3+} performed via the hydrolysis of cup[4] obeyed the positive ion exchange mechanism, i.e., $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_n\text{L}_{(0)} \rightarrow (\text{CH}_{n-1}\text{L}_{(0)})^{2+} + \text{H}^+$, and the apparent equilibrium constant of the extraction was 1.815×10^3 . The influence of temperature on D was also studied and the enthalpy for the extraction was 69.89 kJ/mol and the free energy -18.601 kJ/mol and the entropy $294.97 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. In addition K was calculated. The extraction was exothermic. The influences of major factors such as the initial concentration of Cr^{3+} , the initial concentration of extractant and the agitation rate on the participation ratio of Cr^{3+} were also investigated. The experimental results show that 85% of Cr^{3+} can be removed from tannery waste water with $\text{H}_n\text{L}_{(0)}$ as extractant.

Keywords hydrolysis of cup[4], extraction mechanism, thermodynamic property, influence factor