

# 离子液体[Bmim]PF<sub>6</sub> 萃取处理硝基酚废水

付宏权, 刘培元, 陈盈, 林金清

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 以 1-甲基咪唑、氯代正丁烷和六氟磷酸钾为原料,采用两步法制备了疏水性离子液体 [Bmim]PF<sub>6</sub>,并用红外光谱及核磁共振对其进行了表征.对[Bmim]PF<sub>6</sub> 萃取废水中的硝基酚,以及离子液体的回收进行了初步研究.实验结果表明:邻硝基酚和对硝基酚在离子液体和废水两相的分配系数分别可达 16 和 30 以上,并随 pH 值的减小和离子液体用量的增大而增大;当 pH<2 时,两种硝基酚的萃取率都可达 93%以上,可用调整 pH 值进行反萃的方法回收离子液体;当 pH=12 时,经 5 次反萃,离子液体相中的硝基酚即可基本被全部反萃,离子液体可重复使用;用回收的离子液体重复萃取硝基酚,萃取效果基本不变.

**关键词:** 离子液体; [Bmim]PF<sub>6</sub>; 硝基酚; 萃取; 回收

**中图分类号:** O 645.16

**文献标志码:** A

硝基酚是一类重要且常用的化工原料,作为原材料或中间体被广泛应用于炸药、医药、杀虫剂、染料、木材防腐剂和橡胶等生产中<sup>[1]</sup>.但硝基酚废水是一种危害十分严重的工业废水之一,其来源广、数量大、危害大<sup>[2]</sup>.由于酚类化合物毒性大,国家严格限制含酚废水的排放,并制定了小于 0.5 mg·L<sup>-1</sup>的排放标准<sup>[3]</sup>.所以,含酚废水的处理是有机废水治理中的重要课题.含硝基酚废水的处理方法有生化法<sup>[4]</sup>、吸附法<sup>[5-6]</sup>和溶剂萃取<sup>[7]</sup>等.因此,低毒溶剂的开发与利用是溶剂萃取法得以广泛应用的关键,离子液体的特性正好弥补了这些不足.离子液体具有很多独特的物理化学性质<sup>[8-9]</sup>,已被用作多种反应的溶剂、催化剂,以及分离过程的萃取剂<sup>[10-13]</sup>.离子液体的种类繁多,在离子液体的应用研究领域,咪唑类离子液体的应用研究较为广泛<sup>[14]</sup>,其亲水性较强.李闲等<sup>[15]</sup>用[Bmim]PF<sub>6</sub> 液体为萃取剂处理含苯酚、苯基酚、苯二酚等废水,结果表明萃取效果良好.本文以 1-甲基咪唑、氯代正丁烷和六氟磷酸钾为原料制备了离子液体 [Bmim]PF<sub>6</sub>,并用 [Bmim]PF<sub>6</sub> 萃取处理硝基酚废水.

## 1 材料和方法

### 1.1 试剂和仪器

1) 试剂.1-甲基咪唑(分析纯,北京国药集团化学试剂有限公司),纯度大于 90%;乙腈,硝酸银(分析纯,北京国药集团化学试剂有限公司);无水氯化钙(分析纯,广东汕头西陇化工厂);氯代正丁烷(化学纯,北京国药集团化学试剂有限公司);六氟磷酸钾(化学纯,上海三爱思试剂有限公司);高纯氮气.

2) 仪器.EN1001 型旋转蒸发仪(Tokyo Rikakikai Co Ltd);C-MAG HS7 型数控恒温磁力搅拌器(IKA);KDM 型控温电热套(郾城华鲁电器仪器有限公司);SHB-III 型循环水式多用真空泵(河南郑州长城科工贸有限公司);Nicolet Impact 410 Spectrometer 型红外光谱分析仪;Bruker AV400 型核磁共振仪;TU-1800 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司).

### 1.2 离子液体[Bmim]PF<sub>6</sub> 的合成

1.2.1 [Bmim]Cl 的合成 [Bmim]Cl 合成方程式,如图 1 所示.将减压蒸馏后的 1-甲基咪唑存放于干燥器中,量取 9 mL 新蒸馏的 1-甲基咪唑、14.1 mL 氯代正丁烷、5 mL 的已腈加入到 100 mL 的三口

收稿日期: 2012-12-15

通信作者: 林金清(1963-),男,教授,主要从事离子液体热力学及其应用的研究. E-mail:linlab@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20776057,21246008);福建省自然科学基金资助项目(2011J01048)

烧瓶中. 打开氮气瓶, 控制油浴温度为 75~80 ℃ (油浴温度不要超过 85 ℃), 加热回流反应 72 h, 关闭氮气瓶开关. 趁热抽滤所得的产物, 除去其中的不溶物. 用旋转蒸发仪, 减压蒸发, 除去产物中残留的有机物, 得到略显黄色的粘稠液体. 在 120 ℃ 下, 将所得粘稠液体, 多次抽真空干燥直到恒重, 冷却至室温. 再将得到的粘稠液体转移至烧杯中, 加入晶种, 密封保存, 使离子液体慢慢结晶. 将结晶后的晶体捣碎放在干燥器中保存.

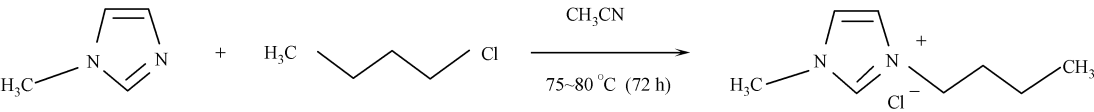


图 1 [Bmim]Cl 的合成方程式

Fig. 1 Synthetic equation of [Bmim]Cl

1. 2. 2 [Bmim]PF<sub>6</sub> 的合成 [Bmim]PF<sub>6</sub> 合成方程式, 如图 2 所示. 在 250 mL 平底烧瓶中加入 17.4 g (0.1 mol) 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑、18.4 g (0.1 mol) 六氟磷酸钾、50 mL 去离子水, 在室温下搅拌 1 d. 用砂芯漏斗过滤除去混合物中的固体产物及未反应物, 得到混浊混合液体. 将其静置 30 min, 分液, 得到下层油状液体. 取少量油状液体加入浓度为 6.00 mmol · L<sup>-1</sup> 的硝酸银溶液, 看有无白色沉淀产生. 若有白色沉淀, 则加入少量去离子水, 充分振荡, 直到没有白色沉淀为止. 滤液于 80 ℃ 下, 减压 6 h, 除去水分后, 于 120 ℃ 下真空干燥箱中干燥 24 h, 得到 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐. 将其装在磨口瓶中, 然后于干燥器中保存.

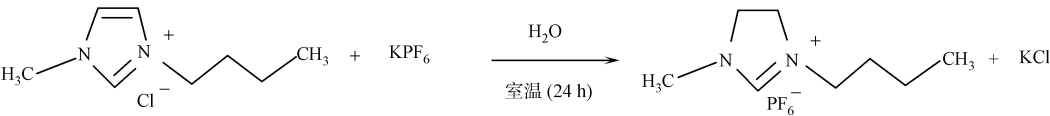


图 2 [Bmim]PF<sub>6</sub> 的合成方程式

Fig. 2 Synthetic equation of [Bmim]PF<sub>6</sub>

1. 3 废水中硝基酚的萃取和浓度的测定

对硝基酚 *p*-NP 和邻硝基酚 *o*-NP 水溶液浓度均为 30 mg · L<sup>-1</sup>. 在 30 ℃ 下, 用饱和的 NaOH 或稀 HCl 水溶液调节硝基酚溶液的 pH 值, 离子液体与硝基酚水溶液体积比为 1 : 2, 萃取时间为 30 min, 静置时间大于 3 h. 当萃取达到平衡时, 采用紫外分光光度法检测水相中 *p*-NP、*o*-NP 的浓度.

分配系数 *K* 为硝基酚在离子液体相中的浓度和水相中的浓度之比; 萃取率  $\eta$  为硝基酚在离子液体相中的量与总量之比, 计算公式分别为

$$K = \frac{c_{\text{A}}^{\text{IL}}}{c_{\text{A}}^{\text{H}_2\text{O}}}, \tag{1}$$

$$\eta = \frac{c_0 - c'}{c_0}. \tag{2}$$

其中:  $c_{\text{A}}^{\text{IL}}$  和  $c_{\text{A}}^{\text{H}_2\text{O}}$  分别表示离子液体相和水相中硝基酚的浓度;  $c_0$  和  $c'$  分别表示萃取前后水相中硝基酚的浓度.

1. 4 回收和循环利用的方法

用 pH=12 的蒸馏水对含有硝基酚的离子液体进行反萃, 蒸馏水与离子液体的体积比为 2 : 1, 萃取温度为 30 ℃, 萃取时间为 30 min, 静置时间大于 3 h. 用紫外分光光度法测定水相中硝基酚的浓度, 再用反萃回收的离子液体进行萃取实验, 考察萃取效果.

2 离子液体的表征

2. 1 [Bmim]PF<sub>6</sub> 的红外光谱分析

采用 KBr 压片法制备试样, 测定波数( $\nu$ )范围为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>, [Bmim]PF<sub>6</sub> 离子液体红外图谱如图 3 所示. 从图 3 可以看出: 752 cm<sup>-1</sup> 处是丁基的 C—H 吸收峰; 839 cm<sup>-1</sup> 处是 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的吸收峰; 1 390 cm<sup>-1</sup> 处是甲基的变形振动吸收峰; 1 470 cm<sup>-1</sup> 处和 1 580 cm<sup>-1</sup> 处是咪唑环骨架振动吸收峰; 2 880 cm<sup>-1</sup> 处和 2 970 cm<sup>-1</sup> 处是甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰; 3 120 cm<sup>-1</sup> 处和 3 170 cm<sup>-1</sup> 处是咪唑环上 C—H

伸缩振动吸收峰;这与文献[16]报道的相一致.

$\sigma_{\text{O-H}}$ 一般在  $3\,670\sim3\,200\text{ cm}^{-1}$  区域. 游离羟基吸收出现在  $3\,640\sim3\,610\text{ cm}^{-1}$  处, 峰形尖锐, 无干扰, 极易识别(溶剂中微量游离水吸收位于  $3\,710\text{ cm}^{-1}$  处). OH 是个强极性基团, 因此羟基化合物的缔合现象非常显著, 羟基形成氢键的缔合峰一般出现在  $3\,550\sim3\,200\text{ cm}^{-1}$  处. 在  $4\,000\sim3\,200\text{ cm}^{-1}$  处, 无 O-H 的特征吸收谱带, 所以离子液体中不存在 -OH 根, 也就是离子液体中的水已经被除去. 红外谱图在  $3\,100\sim3\,000\text{ cm}^{-1}$  波数范围内没有氢键吸收谱带, 说明  $\text{PF}_6^-$  不能与其他离子形成强的氢键. 这就意味着, 阴阳离子间的库仑力将决定整个结构, 这也是 [Bmim]PF<sub>6</sub> 具有憎水特性的原因.

### 2.2 [Bmim]PF<sub>6</sub> 的核磁共振分析

[Bmim]PF<sub>6</sub> 的  $^{13}\text{C}$  NMR(400 MHz, DMSO)的测试结果为  $\delta=13.338, 19.099, 31.668, 35.880, 49.045, 122.449, 123.803, 136.770$ ; 而其  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, DMSO)的测试结果为  $\delta=0.905(3\text{H}), 1.271(2\text{H}), 1.775(2\text{H}), 3.847(3\text{H}), 4.158(2\text{H}), 7.663(1\text{H}), 7.718(1\text{H}), 9.052(\text{H})$ , 与理论结果完全一致.

## 3 [Bmim]PF<sub>6</sub> 萃取硝基酚

### 3.1 pH 值对分配系数与萃取率的影响

pH 值是影响萃取效果的一个重要因素. 在不同 pH 值下, [Bmim]PF<sub>6</sub> 对浓度为  $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 *p*-NP 和 *o*-NP 水溶液萃取结果, 如图 4, 5 所示. 从图 4, 5 可以看出: 分配系数随 pH 值的变化而显著变化; 在  $\text{pH}<2$  时, 分配系数最大分别可达到 15 和 36, 萃取率可达到 93% 以上, 这是因为 pH 值较小时, 硝基酚主要以分子状态存在, 能更好地溶解于离子液体相中; 随着 pH 值的增大, 萃取率降低, 这对萃取不利, 但为反萃的进行提供了有利的依据.

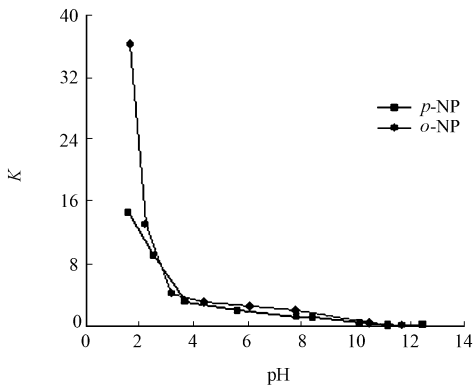


图 4 pH 值对分配系数的影响

Fig. 4 Effect of the pH on distribution coefficient

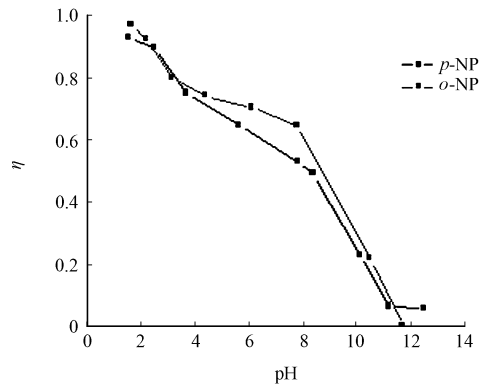


图 5 pH 值对萃取率的影响

Fig. 5 Effect of the pH on extraction efficiency

### 3.2 硝基酚初始浓度对分配系数与萃取率的影响

实验结果如图 6, 7 所示. 从图 6, 7 可以看出: 随着 *o*-NP 浓度的增大, 硝基酚在 [Bmim]PF<sub>6</sub>/水两相间的分配系数逐渐增大; 但是 *p*-NP 先增大后略有降低. 由于邻硝基酚在有机溶剂中的溶解度小于对硝基酚, 增大邻硝基酚的浓度到一定值以后, 离子液体对邻硝基酚的溶解度已经达到了饱和, 也就是离子液体的萃取能力达到了饱和, 这时再增大硝基酚的浓度, 分配系数反而会降低.

### 3.3 离子液体用量对分配系数与萃取率的影响

实验结果如图 8, 9 所示. 从图 8, 9 可以看出: 分配系数随 [Bmim]PF<sub>6</sub>/硝基酚溶液的增大而增大; 萃取率也是随 [Bmim]PF<sub>6</sub>/硝基酚溶液的增大而增大. 当 [Bmim]PF<sub>6</sub> 用量增大, 分配系数增大, 硝基酚的

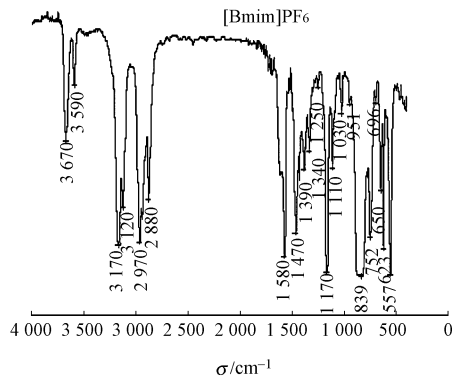


图 3 [Bmim]PF<sub>6</sub> 红外谱图

Fig. 3 FT-IR of [Bmim]BF<sub>6</sub>

去除率自然就高,但是由于工业上一般都采用两次以上萃取,因此,选择离子液体与硝基酚水溶液体积比为 1 : 2.

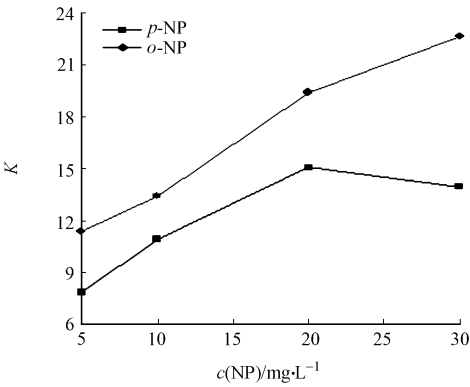


图 6 NP 浓度对分配系数的影响  
Fig. 6 Effect of the concentration of NP on distribution coefficient

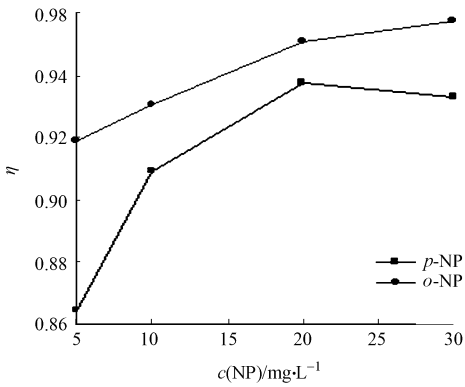


图 7 NP 浓度对萃取率的影响  
Fig. 7 Effect of the concentration of NP on extraction efficiency

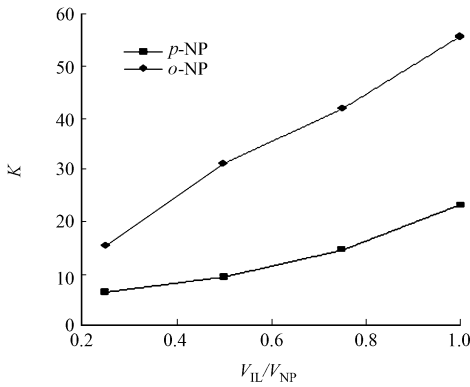


图 8 离子液体用量对分配系数的影响  
Fig. 8 Effect of the amount of ionic liquid on distribution coefficient

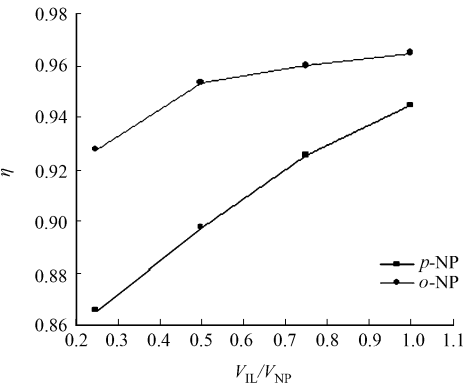


图 9 离子液体用量对萃取率的影响  
Fig. 9 Effect of the amount of ionic liquid on extraction efficiency

4 [Bmim]PF<sub>6</sub> 的回收和循环利用

上述实验结果表明,越高的 pH 值对反萃越有利.因此,用 pH 值为 12 的纯水对萃取后的离子液体相中的硝基酚进行反萃.反萃后的离子液体可回收重复使用,实验结果如图 10 所示.从图 10 可以看出: *p*-NP, *o*-NP 在水/[Bmim]PF<sub>6</sub> 两相间的总反萃率随反萃次数增加而升高,反萃 5 次后,离子液体中的硝基酚已基本被反萃完全,可重复使用.

用回收后的离子液体萃取硝基酚,并重复 2 次实验, *p*-NP 和 *o*-NP 萃取率分别达到 92.7%, 93.0%, 以及 94.0%, 93.1%. 经反萃回收的离子液体对 *p*-NP, *o*-NP 的萃取效果基本不变,说明该离子液体可以循环利用,是真正意义上的绿色溶剂.

5 结论

- 1) 离子液体[Bmim]PF<sub>6</sub> 可用于萃取废水中的对硝基酚和邻硝基酚,萃取率都可达到 93% 以上.
- 2) 随着 pH 值的减小,硝基酚在离子液体和废水两相之间的分配系数逐渐加大,当 pH < 2 时,两种硝基酚

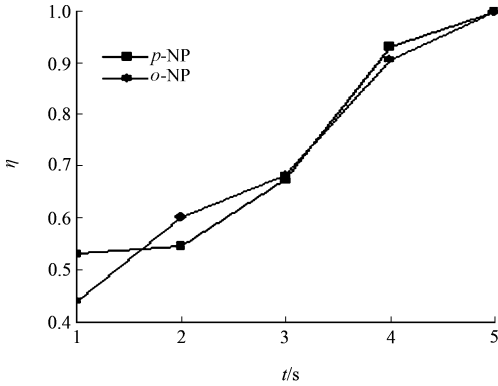


图 10 萃取次数对总反萃率的影响  
Fig. 10 Effect of the extraction number on back extraction efficiency

的分配系数分别可达到15和36以上,且随离子液体用量的增大而增大。

3) 采用反萃的办法可回收离子液体,在pH=12时,经过5次反萃,即可回收重复使用,回收的离子液体对硝基酚的萃取效果基本不变。

## 参考文献:

- [1] 韩长白,宋小平.精细有机中间体制造技术[M].北京:科学技术文献出版社,2004:298-300,370,372.
- [2] 王韬,李鑫钢,杜启云.含酚废水治理技术研究进展[J].化工进展,2008,27(2):231-235.
- [3] 国家环境保护局,国家技术监督局.GB 8978—1996 污水综合排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,1996:4-5.
- [4] 周作明,荆国华.微生物降解对硝基苯酚的特性分析[J].华侨大学学报:自然科学版,2006,27(4):418-421.
- [5] 高超,王启山.吸附法处理含酚废水的研究进展[J].水处理技术,2011,37(1):1-4.
- [6] AHMARUZZAMAN M D. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science,2008,143(1/2):48-67.
- [7] 戴猷元,张瑾.有机废水萃取处理技术[M].北京:化学工业出版社,2003:88-105.
- [8] 张锁江,吕兴梅.离子液体-从基础研究到工业应用[M].北京:科学出版社,2006:1-10.
- [9] KESKIN S,KAYRAK-TALAY D,KMAN U,et al. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications [J]. Supercritical Fluids,2007,43(1):150-180.
- [10] MOJTABA B,SAEIDEH G E. Efficient recyclable catalytic system for deoxygenation of sulfoxides: catalysis of ionic liquid-molybdenum complexes in ionic liquid solution[J]. New J Chem,2012,36(4):971-976.
- [11] ZHANG Q H,ZHANG S G,DENG Y Q. Recent advances in ionic liquid catalysis[J]. Green Chem,2011,13(10):2619-2637.
- [12] 胡义,王光辉,曾丹林,等.离子液体在回收模拟粗苯中噻吩的研究[J].化学工程,2011,39(8):65-68.
- [13] 王瑞杰.离子液体用于苯和环己烷萃取分离的液液平衡研究[D].北京:北京化工大学,2008:11-15.
- [14] SHANNON M S,BARA J E. Reactive and reversible ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture and acid gas removal[J]. Separation Science and Technology,2012,47(2):178-188.
- [15] 李闲,张锁江,张建敏,等.疏水性离子液体用于萃取酚类物质[J].过程工程学报,2005,5(2):148-151.
- [16] 卢泽湘,袁霞,吴剑,等.咪唑类离子液体的合成和光谱表征[J].化学世界,2005,46(3):148-150.

## Extraction of Nitrophenol from Wastewater with [Bmim]PF<sub>6</sub> Ionic Liquid

FU Hong-quan, LIU Pei-yuan, CHEN Ying, LIN Jin-qing

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The hydrophobic ionic liquid [Bmim]PF<sub>6</sub> was prepared by two steps with the main raw materials of 1-methylimidazole, chloro-N-butane and potassium hexafluorophosphate and characterized by IR and NMR. Extraction of nitrophenol (NP) from wastewater with [Bmim]PF<sub>6</sub> and recycling of the ionic liquid have been investigated. The results indicated that distribution coefficients of *p*-nitrophenol (*p*-NP) and *o*-Nitrophenol (*o*-NP) between ionic liquid and wastewater were up to 16 and 30 respectively, and increased with the decreasing of pH and the increasing in the amount of ionic liquid. When pH<2, extraction efficiencies of the two NPs were all above 93%. The ionic liquids can be recycled using back extraction when adjusting the pH values. And under the condition of pH=12, NPs in the ionic liquid can be back extracted completely through 5 times, and the rest of ionic liquid can be reused. Repeating the extraction experiment by using the recovery of ionic liquids, extraction efficiency remained basically unchanged.

**Keywords:** ionic liquid; [Bmim]PF<sub>6</sub>; nitrophenol; extraction; recovery

(责任编辑:陈志贤 英文审校:熊兴泉)