# 湿法磷酸净化萃取剂磷酸三丁酯的再生研究

黄　恒[1]，辜其隆[2]，罗　攀[2]，黄　强[1]，张　萍[1]，任威威[1]，韩　宇[1]，黄慧颖[3]

（1. 川恒生态科技有限公司，四川 德阳　618400；2. 贵州川恒化工股份有限公司，贵州 福泉　550500；
3. 广西鹏越生态科技有限公司，广西 崇左　532100）

［摘　要］磷酸三丁酯（TBP）广泛应用于湿法磷酸净化技术，然而TBP经过多次循环使用后，会降解产生磷酸二丁酯（DBP）、磷酸一丁酯（MBP）或老化中毒，影响萃取剂的相对密度、黏度等物性参数，导致产品品质和产量下降。为更好地维持净化湿法磷酸产品品质和产量的稳定，降低生产成本，研究碱液、草酸-碳酸钠-盐酸、草酸-碳酸氢钠-盐酸、碱液-氟化氢铵-硫酸4种体系对TBP的再生效果及再生机制。结果表明：碱液对有机萃取剂的再生有效果，能将溶剂中的DBP、MBP和Fe洗涤下来，将旧溶剂500 mL与2 mol/L NaOH溶液100 mL在70 ℃下搅拌10 min后，可以将旧溶剂中的$w$(Fe）从0.57 mg/kg降至0.26 mg/kg，减少54.39%，$w$(TBP）由处理前的45.98%提升至58.10%，提高26.36%；草酸-碳酸钠-盐酸、草酸-碳酸氢钠-盐酸以及氟化氢铵-硫酸体系对旧溶剂中的再生效果不佳；碱液与有机萃取剂中的DBP、MBP通过酸碱中和反应进行再生去除，并将有机萃取剂中络合物（DBP·Fe）、胡敏素与二硫化亚铁的复合体（$C_{10}H_{12}N_2O_2·FeS_2$）的Fe转换成$Fe(OH)_3$进行再生去除。

［关键词］磷酸三丁酯；降解；再生；除铁

［中图分类号］TQ031.5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）02-0027-06

## Study on the regeneration of TBP as extractant for wet-process phosphoric acid purification

HUANG Heng[1], GU Qilong[2], LUO Pan[2], HUANG Qiang[1], ZHANG Ping[1],
REN Weiwei[1], HAN Yu[1], HUANG Huiying[3]

(1. *Chuanheng Ecological Technology Co., Ltd., Deyang* 618400, *China*; 2. *Guizhou Chuanheng Chemical Co., Ltd., Fuquan* 550500, *China*; 3. *Guangxi Pengyue Ecological Technology Co., Ltd., Chongzuo* 532100, *China*)

**Abstract**: TBP is widely used as an organic extractant in wet-process phosphoric acid purification technology. However, after multiple cycles of use, TBP can degrade into dibutyl phosphate (DBP) and monobutyl phosphate (MBP) or become toxic, affecting the physical properties of the extractant such as specific gravity and viscosity, resulting in a decrease in product quality and yield. In order to better maintain the stability of product quality and output, and reduce production costs, the regeneration effect and mechanism of TBP in four systems (NaOH, $H_2C_2O_4$-$Na_2CO_3$-HCl, $H_2C_2O_4$-$NaHCO_3$-HCl, and NaOH-$NH_4HF_2$-$H_2SO_4$) are studied. The results show that NaOH has an effect on the regeneration of organic extractants, washing DBP, MBP, and Fe from the solvent. After stirring 500 mL of old solvent with 100 mL of 2 mol/L NaOH solution at 70 ℃ for 10 minutes, the Fe content in the old solvent can be reduced from 0.57 mg/kg to 0.26 mg/kg, which is reduced by 54.39%. The TBP content is increased from 45.98% to 58.10%, which is increased by 26.36%. However, the $H_2C_2O_4$-$Na_2CO_3$-HCl, $H_2C_2O_4$-$NaHCO_3$-HCl, and $NH_4HF_2$-$H_2SO_4$ has poor regeneration effects on old solvents; DBP and MBP in the alkaline solution and organic extractant are regenerated and removed through acid-base neutralization reaction. The alkaline solution converts the Fe in the complex (DBP · Fe) and the complex of humin and ferrous disulfide($C_{10}H_{12}N_2O_2·FeS_2$)in the organic extractant into $Fe(OH)_3$ for regeneration and removal.

**Key words**: tributyl phosphate (TBP); degradation; regeneration; iron removal

## 0　引言

磷酸三丁酯（TBP）具有闪点高、不溶于水、选择性好等优点，作为萃取剂被广泛应用于湿法磷酸净化过程[1-8]。近年来，受能源危机、矿石与电费价格上涨的影响，热法磷酸的竞争能力逐渐下降，从而推动了对湿法磷酸净化技术的研究，而作为净化湿法磷酸主要手段之一的TBP净化法，在国

［收稿日期］2024-09-03

［作者简介］黄　恒（1984-），男，四川成都人，工程师，主要从事磷酸及磷酸盐产品的研究与开发。

［通信作者］辜其隆（1993-），男，四川眉山人，硕士，工程师，主要从事湿法磷酸净化研究。

内外得到了广泛的研究，并已进行工业化应用[9-11]。

然而TBP在多次循环使用后，会在pH、温度等条件的作用下发生降解，降解产生磷酸二丁酯（DBP）、磷酸一丁酯（MBP）和丁醇等物质，不仅会影响萃取剂的相对密度、黏度等物性参数，造成分相效果不好，影响产品品质，而且会降低萃取剂中TBP的含量，降低磷收率，影响净化磷酸产品产量；此外，磷酸中的Si、Fe会进入萃取剂中，Si会导致萃取剂乳化和分相困难，Fe会与萃取剂形成稳定配合物而不能被反萃，造成萃取剂老化或中毒，从而降低萃取剂的萃取能力[12-16]。

因此，笔者选择不同的再生试剂对TBP萃取剂进行再生，分析再生过程中萃取剂分子化学结构变化，探究萃取剂再生机制，以便在实际生产过程中更好地指导TBP萃取剂的再生，维持运行工况和净化磷酸产品品质稳定，降低生产成本。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

本实验中所使用的材料见表1。

**表1 实验材料**

**Table 1 Experimental materials**

| 材料 | 规格 | 生产厂家 |
|---|---|---|
| 湿法磷酸 | $w(P_2O_5)$ 38%～40% | 川恒生态科技有限公司 |
| 旧溶剂 | 已使用或老化的TBP与磺化煤油的混合物 | 川恒生态科技有限公司 |
| TBP | 分析纯 | 天津奥普升化工有限公司 |
| 磺化煤油 | 分析纯 | 茂名市源茂石化有限公司 |
| 氢氧化钠 | 分析纯 | 成都市科隆化学品有限公司 |
| 碳酸钠 | 分析纯 | 西陇科学股份有限公司 |
| 碳酸氢钠 | 分析纯 | 西陇科学股份有限公司 |
| 氟化氢铵 | 分析纯 | 天津金汇太亚化学试剂有限公司 |
| 草酸 | 分析纯 | 天津奥普升化工有限公司 |
| 浓盐酸 | 分析纯 | 成都市科隆化学品有限公司 |
| 浓硫酸 | 分析纯 | 西陇科学股份有限公司 |

### 1.2 实验仪器

梨形分液漏斗，永安市太古贸易有限公司；LC-OES- 60SH型悬臂式电动搅拌器，上海力辰邦西仪器科技有限公司；ZNHW型电加热套，上海一凯仪器设备有限公司；7890B-5977A型气相色谱质谱联用仪，安捷伦科技有限公司；ICAP PRO X Duo型电感耦合等离子发射光谱仪，赛默飞世尔科技公司。

### 1.3 TBP再生原理

根据相关文献报道，萃取剂在循环使用过程中会与Fe等金属离子形成稳定配合物而不能被反萃，金属离子在萃取剂中逐渐富集，从而降低了萃取剂的萃取能力，使萃取剂老化或中毒，因此萃取剂再生主要是除去萃取剂中杂质离子，可利用使萃取剂中毒金属离子与某些化学试剂结合能力大于与有机萃取剂结合能力的特点，将这部分金属离子从有机萃取相反萃到水相中，达到有机萃取剂再生的目的。另一方面TBP在酸性及碱性条件会发生水解，也可能是萃取剂降解老化的原因。

### 1.4 碱液处理初次使用后的溶剂再生实验方法

采用新配制的溶剂（TBP与磺化煤油按体积比7∶3混合）与湿法磷酸进行萃取、洗涤、反萃，然后采用碱液处理该反萃后的溶剂进行再生处理。

#### 1.4.1 萃取

取分析纯TBP与分析纯磺化煤油按体积比7∶3混合均匀，在50 ℃下连续搅拌10 min，配制约100 mL的TBP-磺化煤油混合溶剂（新配制的溶剂）。

取新配制的溶剂400 mL、半水磷酸约100 mL（体积比4∶1），在常温混合10 min后，在分液漏斗中静置30 min，收集上层溶剂得到有机负载相A溶剂。

#### 1.4.2 洗涤

采用去离子水对A溶剂进行洗涤，洗涤体积比为1∶25，在70 ℃下混合10 min后，在分液漏斗中静置30 min，收集上层溶剂得到有机负载相B溶剂。

#### 1.4.3 反萃

采用去离子水对B溶剂进行反萃，反萃体积比为1∶8，在70 ℃下混合10 min后，在分液漏斗中静置30 min，收集上层溶剂得到初次使用后的溶剂。

#### 1.4.4 再生

采用碱液（$w$(NaOH) 5%）对初次使用后的溶剂进行再生，再生体积比为1∶6，在70 ℃下搅拌10 min后，在分液漏斗中静置30 min，收集上层溶剂得到碱液再生后的溶剂，水相为碱处理再生废水。

采用气相色谱质谱联用仪（GC-MS）分析新配制的溶剂、碱液再生后的溶剂的有机质成分；采用电感耦合等离子体光谱仪（ICP）检测碱液、碱处理再生废水的Fe含量。

### 1.5 草酸-碳酸钠-盐酸体系再生实验方法

#### 1.5.1 草酸处理

取旧溶剂（老化或已使用的TBP-磺化煤油混合溶剂）500 mL于烧杯中，加入质量分数为1%的草酸溶液50 mL，在70 ℃下搅拌10 min后转移至1 000 mL分液漏斗澄清分层，得到的上层溶剂为草

酸处理后溶剂，收集后备用。

**1.5.2**　草酸–碳酸钠处理

取1.5.1节中所得的草酸处理后溶剂300 mL于烧杯中，加入质量分数1%的碳酸钠溶液（相比5∶1），在70 ℃下搅拌10 min后转移至1 000 mL分液漏斗澄清分层，得到的上层溶剂为草酸–碳酸钠处理后溶剂，收集后备用。

**1.5.3**　草酸–碳酸钠–盐酸处理

取1.5.2节中所得的草酸–碳酸钠处理后溶剂于烧杯中，加入3 mol/L HCl（相比8∶1），搅拌10 min后转移至1 000 mL分液漏斗澄清分层，得到的上层溶剂为草酸–碳酸钠–盐酸处理后溶剂，收集后备用。

分别采用GC–MS、ICP检测旧溶剂、草酸处理后溶剂、草酸–碳酸钠处理后溶剂、草酸–碳酸钠–盐酸处理后溶剂中的有机质成分和Fe含量。

**1.6**　*草酸–碳酸氢钠–盐酸体系再生实验方法*

**1.6.1**　草酸处理

取旧溶剂500 mL于烧杯中，加入质量分数为1%的草酸50 mL，在70 ℃下搅拌10 min后转移至1 000 mL分液漏斗澄清分层，得到的上层溶剂为草酸处理后溶剂，收集后备用。

**1.6.2**　草酸–碳酸氢钠处理

取1.6.1节中所得草酸处理后溶剂300 mL于烧杯中，加入质量分数为1%的碳酸氢钠溶液（相比5∶1），在70 ℃下搅拌10 min后转移至1 000 mL分液漏斗澄清分层，得到的上层溶剂为草酸–碳酸氢钠处理后溶剂，收集后备用。

**1.6.3**　草酸–碳酸氢钠–盐酸处理

取1.6.2节中所得的草酸–碳酸钠处理后溶剂于烧杯中，加入3 mol/L HCl（相比8∶1），在70 ℃下搅拌10 min后转移至1 000 mL分液漏斗澄清分层，得到的上层溶剂为草酸–碳酸氢钠–盐酸处理后溶剂，收集后备用。

分别采用GC–MS、ICP检测旧溶剂、草酸处理后溶剂、草酸–碳酸氢钠处理后溶剂、草酸–碳酸氢钠–盐酸处理后溶剂中的有机质成分和Fe含量。

**1.7**　*碱液–氟化氢铵–硫酸再生实验方法*

**1.7.1**　碱液处理

取旧溶剂500 mL于烧杯中，加入2 mol/L NaOH溶液100 mL，在70 ℃下搅拌10 min后转移至1 000 mL分液漏斗澄清分层，得到的上层溶剂为碱液处理后溶剂，收集后备用。

**1.7.2**　碱液–氟化氢铵处理

取1.7.1节中所得的碱液处理后溶剂于烧杯中，加入质量分数3%的氟化氢铵溶液（相比5∶2），在70 ℃下搅拌10 min后转移至1 000 mL分液漏斗澄清分层，得到的上层溶剂为碱液–氟化氢铵处理后溶剂，收集后备用。

**1.7.3**　碱液–氟化氢铵–硫酸处理

取1.7.2节中所得的碱液–氟化氢铵处理后溶剂于烧杯中，加入2 mol/L硫酸约50 mL（相比5∶1），在70 ℃下搅拌10 min后转移至1 000 mL分液漏斗澄清分层，得到的上层溶剂为碱液–氟化氢铵–硫酸处理后溶剂，收集后备用。

分别采用GC–MS、ICP检测旧溶剂、碱液处理后溶剂、碱液–氟化氢铵处理后溶剂、碱液–氟化氢铵–硫酸处理后溶剂中的有机质成分和Fe含量。

## 2　结果与讨论

**2.1**　*碱液处理初次使用后的溶剂再生实验*

采用新配制的溶剂（TBP与磺化煤油按体积比7∶3混合）与车间半水磷酸进行萃取、洗涤、反萃，然后采用$w$（NaOH）5%的氢氧化钠溶液对反萃溶剂进行再生，检测新配置的溶剂、碱液再生后的溶剂、碱处理再生废水中有机质成分及相对含量，结果分别见表2、表3、表4，碱液和碱处理再生废水中的Fe含量见图1。

**表2　新配制的溶剂中有机质成分及含量**

**Table 2　Organic matter composition and content in newly configured solvents**

| 序号 | 化合物 | 分子式 | $w$/% |
|---|---|---|---|
| 1 | 磷酸三丁酯 | $C_{12}H_{27}O_4P$ | 62.30 |
| 2 | C10～C16饱和烃 | | 19.20 |
| 3 | C8～C23不饱和烃 | | 6.10 |
| 4 | 2–十二烯–1–基(–)琥珀酸酐 | $C_{16}H_{26}O_3$ | 3.13 |
| 5 | 环氧乙烷,十六烷基 | $C_{18}H_{36}O$ | 2.89 |
| 6 | 植醇 | $C_{20}H_{40}O$ | 1.97 |
| 7 | 11–十四碳烯–1–醇 单氟乙酸酯 | $C_{14}H_{25}FO_2$ | 1.66 |
| 8 | 3–(1–甲基乙基)氧杂环丁烷 | $C_5H_8O_2$ | 0.72 |
| 9 | 萘,十氢–2,6–二甲基 | $C_{12}H_{22}$ | 0.63 |
| 10 | 反式二甲基萘 | $C_{11}H_{20}$ | 0.44 |
| 11 | 1–十二烷磺酰氯 | $C_{12}H_{25}ClO_2S$ | 0.24 |
| 12 | 三氟乙酸正十三烷基酯 | $C_{15}F_3O_2H_{26}$ | 0.23 |
| 13 | 碳酸,二十烷基乙烯基酯 | $C_{21}H_{44}$ | 0.22 |
| 14 | 1–癸醇,2–甲基 | $C_{11}H_{24}O$ | 0.16 |
| 15 | 反式–2–甲基–4–正戊基硫烷,S,S–二氧化物 | $C_{11}H_{22}O_2S$ | 0.09 |
| 16 | L–缬氨酸,N–(2–呋喃基)–十一烷基酯 | $C_{19}H_{38}$ | 0.08 |
| 17 | 亚硫酸,环己基甲基十四酯 | $C_{21}H_{42}O_3S$ | 0.06 |

由表2和表3可知，对比新配制溶剂和碱液再

表3 碱液再生后的溶剂中有机质成分及含量

Table 3 Organic matter composition and content in the solvent after alkali regeneration

| 序号 | 化合物 | 分子式 | w/% |
|---|---|---|---|
| 1 | 磷酸三丁酯 | $C_{12}H_{27}O_4P$ | 63.71 |
| 2 | C10～C16饱和烃 | | 17.60 |
| 3 | C8～C23不饱和烃 | | 4.70 |
| 4 | 2-十二烯-1-基(-)琥珀酸酐 | $C_{16}H_{26}O_3$ | 3.30 |
| 5 | 3-(1-甲基乙基)氧杂环丁烷 | $C_5H_8O_2$ | 2.89 |
| 6 | 环氧乙烷,十六烷基- | $C_{18}H_{36}O$ | 2.24 |
| 7 | 植醇 | $C_{20}H_{40}O$ | 2.01 |
| 8 | 萘,十氢-2,6-二甲基- | $C_{12}H_{22}$ | 1.70 |
| 9 | 反式二甲基萘- | $C_{11}H_{20}$ | 0.79 |
| 10 | dl-薄荷醇 | $C_{10}H_{20}O$ | 0.51 |
| 11 | 11-十四碳烯-1-醇 单氟乙酸酯 | $C_{14}H_{25}FO_2$ | 0.90 |
| 12 | 1-癸醇,2-甲基 | $C_{11}H_{24}O$ | 0.21 |
| 13 | 三氟乙酸正十三烷基酯 | $C_{15}F_3O_2H_{26}$ | 0.09 |
| 14 | L-缬氨酸,N-(2-呋喃基)-十一烷基酯 | $C_{19}H_{38}$ | 0.09 |
| 15 | 1-十二烷磺酰氯 | $C_{12}H_{25}ClO_2S$ | 0.06 |

表4 碱处理再生废水中有机质成分及含量

Table 4 Organic matter composition and content in alkali treated regenerated wastewater

| 序号 | 化合物 | 分子式 | w/% |
|---|---|---|---|
| 1 | 丙酸乙酯 | $C_5H_{10}O_2$ | 21.65 |
| 2 | 1-丁醇 | $C_4H_{10}O$ | 17.01 |
| 3 | C8～C23不饱和烃 | | 12.30 |
| 4 | 对二甲苯 | $C_8H_{10}$ | 10.54 |
| 5 | 磷酸三丁酯 | $C_{12}H_{27}O_4P$ | 8.83 |
| 6 | 2-十二烯-1-基(-)琥珀酸酐 | $C_{16}H_{26}O_3$ | 6.82 |
| 7 | 植醇 | $C_{20}H_{40}O$ | 6.60 |
| 8 | 反式二甲基萘 | $C_{11}H_{20}$ | 6.70 |
| 9 | 萘,十氢-2,6-二甲基 | $C_{12}H_{22}$ | 5.30 |
| 10 | C10～C16饱和烃 | | 4.20 |

生后溶剂成分：溶剂再生后TBP质量分数从62.30%升至63.71%，原因是其他有机物经碱处理后形成了盐类物质进入了废水，其他有机物质量减少。

由表4可知，在再生废水中检测出w(1-丁醇)为17.01%，说明TBP是有水解现象的，在丁欢、李军等的文献《磷酸三丁酯在碱中的降解研究》中也有提到：TBP在氢氧化钠的作用下主要分解为磷酸二丁酯钠盐、磷酸一丁酯钠盐、磷酸钠和丁醇，可证明此结论[13]。

碱液及再生废水中Fe含量见图1。由图1可知，再生废水中w(Fe)为0.785 mg/kg，而氢氧化钠溶液的w(Fe)只有0.174 mg/kg，说明氢氧化钠溶液对溶剂中的Fe有洗涤效果。由于在萃取过程中，半水磷酸中的二硫化亚铁（分子式为$FeS_2$）与有机质（胡敏素，分子式为$C_{10}H_{12}N_2O_2$）组成的复合物进入溶剂中，采用氢氧化钠溶液可以将复合物中的$FeS_2$转化为$Fe(OH)_2$（见式1），然后与空气接触反应生成$Fe(OH)_3$（见式2），最后进入再生废水中[17]。

$$C_{10}H_{12}N_2O_2\cdot FeS_2 + 2NaOH = C_{10}H_{12}N_2O_2 + 2NaS + Fe(OH)_2; \quad (1)$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \quad (2)$$

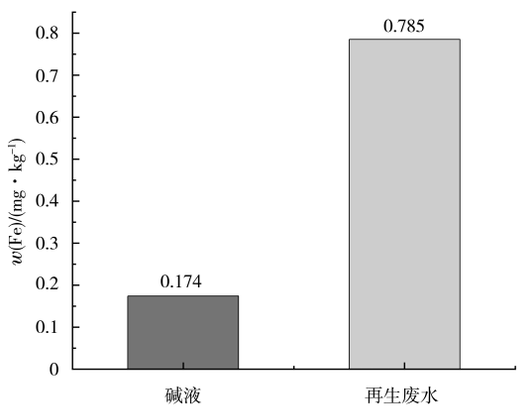


图1 碱液及再生废水中w(Fe)

Fig. 1 Fe content in alkaline solution and regenerated wastewater

## 2.2 草酸-碳酸钠-盐酸体系再生实验

旧溶剂、草酸处理后溶剂、草酸-碳酸钠处理后溶剂、草酸-碳酸钠-盐酸处理后溶剂中的机质成分及相对含量见表5，Fe含量见图2。

表5 处理前后旧溶剂中有机质成分及含量

Table 5 Organic matter composition and content in old solvents before and after treatment

| 实验序号 | 样品名称 | 化合物 | w/% |
|---|---|---|---|
| 1 | 旧溶剂 | 磷酸三丁酯 | 45.98 |
| | | C10～C16饱和烃 | 25.36 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 13.72 |
| | | 其他 | 14.94 |
| 2 | 草酸处理后溶剂 | 磷酸三丁酯 | 44.73 |
| | | C10～C16饱和烃 | 26.36 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 14.72 |
| | | 其他 | 14.19 |
| 3 | 草酸-碳酸钠处理后溶剂 | 磷酸三丁酯 | 45.21 |
| | | C10～C16饱和烃 | 23.36 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 15.72 |
| | | 其他 | 15.71 |
| 4 | 草酸-碳酸钠-盐酸处理后溶剂 | 磷酸三丁酯 | 44.67 |
| | | C10～C16饱和烃 | 25.93 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 13.72 |
| | | 其他 | 15.68 |

由表5可知，经过草酸-碳酸钠-盐酸体系再生后，溶剂中TBP含量无明显变化，说明草酸-碳酸钠-盐酸体系不会造成TBP水解，但是对旧溶剂的

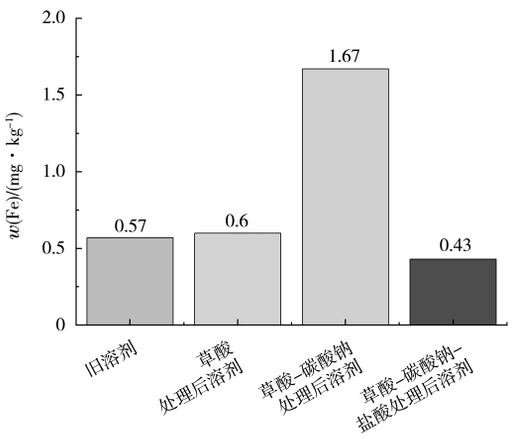


图2　草酸–碳酸钠–盐酸处理前后溶剂中Fe含量

Fig. 2　Fe content in the solvent before and after oxalic acid-sodium carbonate-hydrochloric acid treatment

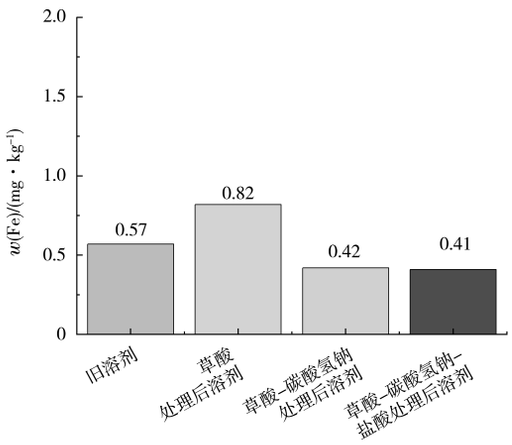


图3　草酸–碳酸氢钠–盐酸处理前后溶剂中Fe含量

Fig. 3　Fe content in the solvent before and after oxalic acid-sodium bicarbonate-hydrochloric acid treatment

再生效果不佳，主要是因为草酸会进入到旧溶剂中提高旧溶剂的酸度，影响碳酸钠对DBP、MBP的去除效果。

由图2可知，经草酸–碳酸钠–盐酸体系再生后，溶剂中的Fe含量无明显变化，碳酸钠处理后溶剂Fe含量升高的原因是碳酸钠（$w$(Fe）为5 mg/kg）带入。草酸对复合体中的二硫化亚铁（$FeS_2$）的络合能力低于胡敏素[17]。

### 2.3　草酸–碳酸氢钠–盐酸体系再生实验

旧溶剂、草酸处理后溶剂、草酸–碳酸氢钠处理后溶剂、草酸–碳酸氢钠–盐酸处理后溶剂中的有机质成分及相对含量见表6，Fe含量见图3。

**表6　处理前后旧溶剂中有机质成分及含量**

**Table 6　Organic matter composition and content in old solvents before and after treatment**

| 实验序号 | 样品名称 | 化合物 | $w$/% |
|---|---|---|---|
| 1 | 旧溶剂 | 磷酸三丁酯 | 45.98 |
| | | C10～C16饱和烃 | 25.36 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 13.72 |
| | | 其他 | 14.94 |
| 2 | 草酸处理后溶剂 | 磷酸三丁酯 | 46.03 |
| | | C10～C16饱和烃 | 24.63 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 12.51 |
| | | 其他 | 16.83 |
| 3 | 草酸–碳酸氢钠处理后溶剂 | 磷酸三丁酯 | 43.21 |
| | | C10～C16饱和烃 | 24.44 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 16.14 |
| | | 其他 | 16.21 |
| 4 | 草酸–碳酸钠–盐酸处理后溶剂 | 磷酸三丁酯 | 45.01 |
| | | C10～C16饱和烃 | 25.54 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 16.39 |
| | | 其他 | 13.06 |

由表6可知，经过草酸–碳酸氢钠–盐酸体系再生后，溶剂中TBP含量无明显变化，说明草酸–碳酸氢钠–盐酸体系不会造成TBP水解，但是对旧溶剂的再生效果不佳，主要是因为草酸会进入到旧溶剂中提高旧溶剂的酸度，影响碳酸氢钠对DBP、MBP的去除效果。

由图3可知，经草酸–碳酸氢钠–盐酸体系再生后，溶剂中的Fe含量无明显变化。

### 2.4　碱液–氟化氢铵–硫酸再生实验

旧溶剂、碱液处理后溶剂、碱液–氟化氢铵处理后溶剂、碱液–氟化氢铵–硫酸处理后溶剂中的机质成分及相对含量见表7，Fe含量见图4。

**表7　处理前后旧溶剂中有机质成分及含量**

**Table 7　Organic matter composition and content in old solvents before and after treatment**

| 实验序号 | 样品名称 | 化合物 | $w$/% |
|---|---|---|---|
| 1 | 旧溶剂 | 磷酸三丁酯 | 45.98 |
| | | C10～C16饱和烃 | 25.36 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 13.72 |
| | | 其他 | 14.94 |
| 2 | 氢氧化钠处理后溶剂 | 磷酸三丁酯 | 58.10 |
| | | C10～C16饱和烃 | 22.16 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 10.22 |
| | | 其他 | 9.52 |
| 3 | 氢氧化钠–氟化氢铵处理后溶剂 | 磷酸三丁酯 | 56.23 |
| | | C10～C16饱和烃 | 21.95 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 9.07 |
| | | 其他 | 12.75 |
| 4 | 氢氧化钠–氟化氢铵–硫酸处理后溶剂 | 磷酸三丁酯 | 57.30 |
| | | C10～C16饱和烃 | 22.15 |
| | | C8～C23不饱和烃 | 8.89 |
| | | 其他 | 11.66 |

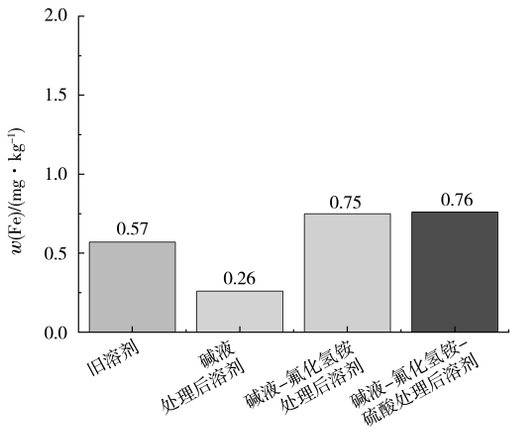


图4　碱液–氟化氢铵–硫酸处理前后溶剂中Fe含量

Fig. 4　Fe content in solvents before and after alkaline-ammonium fluoride-sulfuric acid treatment

由表7可以看出，旧溶剂经过碱液处理后，溶剂中$w$(TBP)发生了较大变化，由处理前的45.98%提升至58.10%，原因是TBP在多次循环使用或长期接触酸性物质后，会降解产生DBP和MBP，这两种物质均属于酸酯，会与氢氧化钠溶液进行中和反应，进入废水中，从而使TBP的含量提升[15]。而氟化氢铵和硫酸处理后TBP含量无明显变化。

由图4可以看出，经碱液–氟化氢铵–硫酸体系对旧溶剂再生后，只有碱液处理后溶剂中的Fe含量有所下降，$w$(Fe)从0.57 mg/kg下降到0.26 mg/kg，经氟化氢铵和硫酸处理后溶剂中的Fe含量无明显变化。由于旧溶剂中的DBP会与半水磷酸中的Fe形成络合物DBP·Fe（分子式为$(C_8H_{18}O_4P)_2\cdot Fe$）进入溶剂中，采用氢氧化钠溶液可以将DBP·Fe中的Fe转化为$Fe(OH)_2$（见式5），然后与空气接触反应生成$Fe(OH)_3$（见式6），最后进入再生废水中[15, 18]。

$$C_8H_{19}O_4P + NaOH = C_8H_{18}O_4PNa + H_2O; \quad (3)$$

$$C_4H_{11}O_4P + NaOH = C_4H_{10}O_4PNa + H_2O; \quad (4)$$

$$(C_8H_{18}O_4P)_2\cdot Fe + 2NaOH = 2C_8H_{18}O_4PNa + Fe(OH)_2; \quad (5)$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3。 \quad (6)$$

## 3　结论

分别采用碱液、草酸–碳酸钠–盐酸、草酸–碳酸氢钠–盐酸、碱液–氟化氢铵–硫酸体系对有机萃取剂磷酸三丁酯进行再生处理，得到以下结论：

（1）将旧溶剂500 mL与2 mol/L NaOH溶液100 mL在70 ℃下搅拌10 min后，可以将旧溶剂中的$w$(Fe)从0.57 mg/kg降至0.26 mg/kg，减少54.39%；$w$(TBP)量由处理前的45.98%提升至58.10%，提高26.36%。

（2）碱液对有机萃取剂的再生有效果，能将溶剂中的DBP、MBP和Fe洗涤下来。

（3）草酸–碳酸钠–盐酸、草酸–碳酸氢钠–盐酸以及氟化氢铵–硫酸体系对旧溶剂的再生效果不佳，再生后溶剂中Fe含量变化不大。

（4）探究了有机萃取剂的再生机制：碱液与有机萃取剂中的DBP、MBP通过酸碱中和反应进行再生；旧溶剂中存在络合物（DBP·Fe）、复合体（$C_{10}H_{12}N_2O_2\cdot FeS_2$），可以通过碱液将这两种物质中的Fe转换成$Fe(OH)_3$进行再生去除。

［参考文献］


［1］ 黄美英,李军,钟本和,等.TBP+MIBK混合溶剂协同萃取磷酸研究[J].化工矿物与加工,2009,38(11):10–13.
HUANG M Y, LI J, ZHONG B H, et al. Extraction of phosphoric acid with tributyl phosphate+methyl isobutyl ketone[J]. Industrial Minerals & Processing, 2009,38(11):10–13.

［2］ 刘呈琦.磷酸–无机酸/盐–水–磷酸三丁酯四元体系液液相平衡的研究[D].银川:宁夏大学,2016.
LIU C Q. Research on liquid-liquid phase equilibrium of quaternary system phosphoric acid–inorganic acid/salt–water–tributyl phosphate[D]. Yinchuan:Ningxia University,2016.

［3］ 张团慧,向鹏,李国斌,等.湿法磷酸净化技术的研究进展[J].材料导报,2015,29(15):113–117.
ZHANG T H, XIANG P, LI G B, et al. Research of purification technology for wet–process phosphoric acid[J]. Material Reports, 2015,29(15):113–117.

［4］ 郭昌明,黎铉海,钱军平,等.利用磷酸三丁酯在硫酸–磷酸体系中萃取净化低浓度湿法磷酸工艺的研究[J].磷肥与复肥,2009,24(5):11–13.
GUO C M, LI X H, QIAN J P, et al. Study on purification of low concentration WPA by TBP in the sulfuric acid-phosphoric acid system[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2009,24(5):11–13.

［5］ 张志强,刘海洋,邢英,等.磷酸三丁酯和二异丙醚溶剂萃取体系净化湿法磷酸的研究[J].无机盐工业,2012,44(9):42–44.
ZHANG Z Q, LIU H Y, XING Y, et al. Purification of wet-process phosphoric acid by solvent extraction with tri–n–butyl phosphate and diisopropyl ether[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(9):42–44.

［6］ HU Z J, ZHANG T, LV L, et al. Extraction performance and mechanism of TBP in the separation of $Fe^{3+}$ from wet–processing phosphoric acid [J]. Separation and Purification Technology, 2021,272(1):118822–118832.

［7］ ZUO Y H, CHEN Q L, LI C Q, et al. Removal of fluorine from wet–process phosphoric acid using a solvent extraction technique with tributyl phosphate and silicon oil[J]. ACS Omega, 2019, 4(7):11593–11601.

［8］ HANNACHI A, HABAILI D, CHTARA C, et al. Purification of wet–process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and


（下转第94页）