

# 萃取法脱除废硫酸中三氯乙醛的研究

金人海 朱敏 武振国 杜宏元

(郑州工学院化工系) (郑州轻工业学院化工系)

## 摘 要

本文用氯苯作萃取剂脱除废硫酸中的三氯乙醛和三氯乙酸,脱除率为96%以上,得到了较满意的结果。

**关键词:** 萃取, 硫酸净化, 脱除三氯乙醛。

## 一、前 言

三氯乙醛是农药工业上生产敌百虫、敌敌畏等多种农药的中间体。我国农药厂目前都采用由乙醇氯化生产三氯乙醛的工艺路线,用浓硫酸作脱水剂,脱除在乙醇氯化反应过程中生成的水,当蒸出三氯乙醛后,排出的废硫酸浓度为65~70%左右,其中含有三氯乙醛和三氯乙酸(下简称三氯乙醛(酸))约10000~20000毫克/升。我国一些磷肥厂曾用这种废硫酸直接用来制造磷肥—普通过磷酸钙,因此种磷肥中含有三氯乙醛(酸)对农作物有毒害作用,能引起植物细胞分裂的紊乱,破坏细胞的极性结构和分化作用,形成病态组织,阻碍正常发育,严重者则死亡。所以当使用这种磷肥,会造成庄稼大面积减产和绝收。据人民日报1982年6月23日报导:“近几年来,山东、河南、辽宁、安徽等省发生多起严重污染农田,危害农作物事件,仅河南、山东两省,在今年就有30多个县十几万亩小麦绝收,给农民的生产、生活造成了严重困难,致使有的社员生活无着。”直接影响我国的四化建设和农民的生产、生活问题。党中央和国务院有关领导同志对此问题相当关注,并指示化工部早日解决这个问题。为了脱除废硫酸中含有的三氯乙醛(酸)等毒物,使全国年副产6万吨的这种废硫酸适于制造磷肥,支援农业增产目的,我们主动承担了化工部的这项攻关科研项目,开展了这方面的综合研究,已探索出几种脱除废硫酸中三氯乙醛(酸)的净化方法<sup>[1、2、3]</sup>,均得到了较好的结果。

本文意图用氯苯作萃取剂,脱除废硫酸中的三氯乙醛(酸)的研究,得到了较满意的结果。

## 二、实验与结果

### (一). 仪器与药品

- |      |          |         |
|------|----------|---------|
| 1、仪器 | 72型分光光度计 | 上海分析仪器厂 |
| 2、药品 | 水含三氯乙醛   | 分析纯     |
|      | 吡啶       | 分析纯     |

## 氢氧化钠

## 分析纯

## (二) 实验方法与结果

## 1、萃取剂用量实验

取郑州农药厂的废硫酸样品, 密度 $d = 1.40$ 克/毫升, 含三氯乙醛(酸)量为6025微克/毫升, 用一定量氯苯萃取, 结果见表1:

表1. 氯苯萃取剂用量与脱醛量关系

萃 取 次 数	废 酸 样 品 1		废 酸 样 品 2	
	1	2	1'	2'
废硫酸用量 (ml)	50	50	50	50
氯 苯 用 量 (ml)	50	50	25	25
摇 动 时 间 (min)	10	10	10	10
分层后酸层含量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	1800	$\sim 0^*$	2350	250
醛 量 降 低 值 (%)	70	$\sim 100^*$	61	96

\*此按一碱比色分析法测定三氯乙醛(酸)最低检出量为 $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

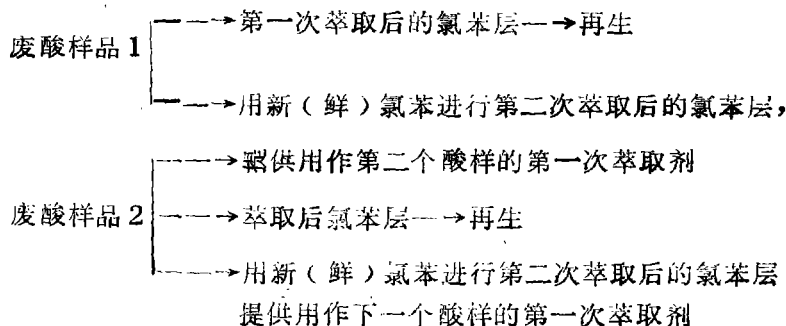
由表1可见, 当废酸样: 氯苯 = 1:1时(体积比), 经二次萃取后, 三氯乙醛(酸)总量几乎可全部脱除; 当萃取剂用量减半时, 仍能得到较好的脱醛效果。

## 2. 氯苯二次使用实验

从表1数据可知, 用氯苯萃取废硫酸中三氯乙醛(酸), 经过二次萃取, 即可达到较满意结果。但从氯苯萃取能力看出, 氯苯第一次萃取已使废酸中三氯乙醛(酸)含量降低60~70%, 则第二次萃取所用的氯苯, 并未饱和, 因此还有能力可继续使用。为此, 我们进行了氯苯二次使用实验, 结果见表2。

废酸样品为天津化工厂提供, 密度 $d = 1.67$ 克/毫升, 含三氯乙醛(酸)量为10375微克/毫升。

## (1) 萃取剂氯苯二次使用示意图



## (2) 实验数据见于表2中(表2见下页)。

由表2数据表明, 经样品1第2次萃取后的氯苯, 可连续再使用一次(作为样品2的第1'次萃取剂), 仍能达到较好的结果。

表 2. 萃取剂氯苯二次使用的脱醛效果

萃 取 次 数	废 酸 样 品 1		废 酸 样 品 2	
	1	2	1'	1'
废硫酸用量 (ml)	10	10	10	10
氯苯用量 (ml)	10	10	10	10
摇动时间 (min)	10	10	10	10
分层后酸层含醛量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	1875	75	2505	375
醛量降低值 (%)	82	76	76	96

这样, 废酸: 氯苯 = 1 : 0.75 (体积比), 有利于减少氯苯用量, 以降低处理成本。下列有关实验条件都采用这种比例和方法。

### 3. 氯苯的再生实验

氯苯萃取废硫酸中三氯乙醛 (酸) 达到饱和后, 需再生循环使用, 鉴于三氯乙醛 (酸) 在水中溶解度较大, 我们用水作反萃取使氯苯再生。实验使用已被三氯乙醛 (酸) 饱和后的氯苯, 用水反萃取三次, 实验数据见表 3:

表 3. 含饱和三氯乙醛 (酸) 的氯苯层用水反萃取效果

反 萃 取 次 数	第一次	第 二 次	第 三 次
氯苯样品量 (ml)	170	170 (来自第一次反萃取后的氯苯)	170 (来自第二次反萃取后的氯苯)
水 量 (ml)	170	170	170
摇动时间 (min)	20	20	20
水层含醛量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	3175	~0	~0
水层PH值	1	~6	~6

由实验数据可知, 被三氯乙醛 (酸) 饱和的氯苯, 用水反萃取两次即可达到再生循环使用。

### 4. 用再生氯苯萃取废硫酸中三氯乙醛 (酸) 实验

用水反萃取后的再生氯苯, 对天津化工厂的废酸样品进行萃取实验, 实验数据见表 4。

本实验所用废硫酸样品仍用天津化工厂提供, 即含三氯乙醛 (酸) 量为 10375 微克/毫升。实验进行方法均与上述步骤 2 相同。即用样品 1 第二次萃取后的氯苯, 作为样品 2 第 1' 次的萃取剂。由表 4 中用再生氯苯作萃取剂和表 2 中用试剂氯苯作萃取剂, 两者效果相同。这就

表4. 再生氯苯对酸样的萃取效果

萃取次数	废酸样品1		废酸样品2	
	1	2	1'	2'
废硫酸用量 (ml)	20	18	15	15
再生苯用量 (ml)	20	18	15	15
摇动时间 (min)	10	10	10	10
分层后酸层含醛量 ( $\mu\text{g/ml}$ )	1650	375	2075	325
醛量降低值 (%)	84	96	80	97

不必将用过的氯苯进行蒸馏再生, 而只要用水反萃取两次后的再生氯苯, 反复用作萃取剂, 这样既节省了能源的消耗, 也简化了氯苯的再生工艺。

## 参 考 文 献

- 〔1〕朱敏、武振国、金人海、杜宏元, “活性炭吸附法脱除废硫酸中三氯乙醛的研究”, 待发表。  
 〔2〕朱敏、金人海、武振国、杜宏元, “含三氯乙醛硫酸净化新技术”化工部部级鉴定资料(1984年6月)。  
 〔3〕朱敏、金人海、武振国、杜宏元, 黑稀硫酸的浓缩氧化回收利用研究”, 待发表。

## A STUDY ON THE PURIFICATION OF CHLORAL BY USING CHLOROBENZEN AS EXTRACTANT FROM WASTE SULPHURIC ACID

Jin Renhai Zhu Min Wu Zhenguo

(Department of Chemical Engineering)

Du Hongyuan

(Department of Chemical Engineering ZhengZhou

Institute of Light Industry)

## Abstract

By use of chlorobenzene as extractant, to purify chloral and trichloroacetic acid from waste sulphuric acid. The efficiency of separation comes up to no lower than 96%. The result obtained is satisfactory.

**Key words:** Extraction, Purification of Sulphuric acid, De-chloral.