



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102795734 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201210293650. 0

C02F 1/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 08. 17

C02F 1/74 (2006. 01)

(71) 申请人 四川省乐山市福华通达农药科技有
限公司

地址 614800 四川省乐山市五通桥桥沟镇

(72) 发明人 张平俊 杨国华 姜永红 袁树林
阮冬冬 唐建军

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 赵丽

(51) Int. Cl.

C02F 9/10 (2006. 01)

B01D 53/14 (2006. 01)

B01D 53/04 (2006. 01)

C02F 1/44 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种草甘膦母液催化空气氧化法处理工艺,本发明的目的是为了解决氧化法处理草甘膦母液对含磷有机物的降解不完全的问题,提供了一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺。工艺步骤包括先用结换热器加热草甘膦母液到 110 ~ 120℃,进入反应器,反应器内设置有催化触媒及加热电炉,反应温度为 200 ~ 300℃,反应压力为 5 ~ 9Mpa,母液与空气的液空比为 1 : 120 ~ 200 (g/l),反应时间为 5 ~ 15min,然后结晶分离,得到磷酸盐和盐的回收利用。该工艺处理成本低,氧化剂清洁、低廉、易得、有机物降解更完全。

1. 一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,其特征在于:先加热草甘膦母液到110~120℃,进入反应器,反应器内设置有催化触媒及电加热,反应温度为200~300℃,反应压力为5~9Mpa,母液与空气的液空比为1:120~200,反应时间为5~15min,然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物。

2. 根据权利要求1所述的一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,其特征在于:所述的结晶分离,是指经反应器流出的汽液混合物进入第一冷凝器,冷凝液温度为100~105℃,经旋液分离,转入结晶釜,冷却至25℃,结晶1~12小时,过滤;气相进入第二冷凝器,冷凝温度为45~50℃,尾气处理排放。

3. 根据权利要求2所述的一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,其特征在于:所述的尾气处理是指,尾气依次经3~5%稀盐酸吸收、3~5%氢氧化钠吸收及活性炭吸附后排放。

4. 根据权利要求1或2所述的一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,其特征在于:所述的结晶分离步骤后还包括化学除磷处理,合并两次冷凝后的液体,加入次氯酸钙溶液,搅拌反应10~30min,冷却至20℃,静置10~24小时,过滤,向滤液中再加入硫酸亚铁,搅拌3~10min,静置1~12小时,过滤。

5. 根据权利要求1或2所述的一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,其特征在于:所述的结晶分离步骤后还包括膜分离除氯,所述的膜为纳滤膜和反渗透膜的组合,通过反渗透膜的透过液的盐含量高,且TP、TN低于1PPM,满足氯碱生产对磷、氮的控制要求。

6. 根据权利要求1所述的一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,其特征在于:所述的催化触媒以重量份数计组分包括1份钨和2~4份一种或多种稀土金属氧化物。

7. 根据权利要求6所述的一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,其特征在于:所述的催化触媒组分为1份钨、2份氧化锆及1份氧化钇。

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种草甘膦母液的处理工艺,具体涉及一种草甘膦母液催化空气氧化法处理工艺。

背景技术

[0002] 草甘膦是对环境友好的广谱灭生性除草剂,能有效地除去世界上危害最严重的 78 种杂草中的 76 种。随着我国已加入 WTO 和人们对生活环境要求的提高,草甘膦以其高效、低毒、广谱、无残留而符合世界农药产业发展的方向。它是 20 世纪全球范围内业绩最为辉煌的化学农药。随着 21 世纪全球抗草甘膦转基因作物的迅速推广,其市场前景必将更加广阔。

[0003] 由于草甘膦在水中具有一定的溶解度,因此不可避免地会产生一定量的草甘膦母液。每吨甘氨酸法草甘膦约产生 5.2 吨的稀母液,含 1.0% 左右的草甘膦、10% 左右的氯化钠以及其它杂质,因此草甘膦母液的处理和利用技术研究一直是草甘膦技术研究中的重要组成部分。

[0004] 化学氧化法是目前除去草甘膦母液中微量草甘膦的主要方法之一。专利 CN200810164137.5 (名称为“氧化法除去草甘膦母液中微量草甘膦的方法”)、专利 CN200810164136.0 (名称为“一种氧化法处理草甘膦母液的方法”)和专利申请 CN200910096726.9 (名称为“一种氧化法处理草甘膦母液的方法”),均提供了一种氧化法处理草甘膦母液的方法,该方法将草甘膦母液先调节 PH 值到 0.1~14,缓慢滴加强氧化剂,升温,通入强氧化性气体,反应温度为 0~100℃,常压或加压条件下氧化反应,将含磷杂质氧化为磷酸根离子,将含氮有机杂质氧化为氨根离子,然后浓缩分离出,得到磷酸盐和氨盐无机化合物回收利用。

[0005] 但是,目前的氧化法中使用的氧化剂,如二氧化氯、双氧水和生石灰,虽然有较好的处理效果,但成本较高,生产企业在产品利润率较低的现状下难以承受,且对有机物的降解不完全,特别是对草甘膦的降解不完全,不能达到无害化处理的目标。

[0006] 催化空气氧化法是一种高效处理有机废水的先进技术,是对传统化学氧化法的改进和强化。它利用氧化剂的催化作用,加快氧化反应速度,提高氧化反应效率,处理效果好,并引起了国内外环保工作者的广泛重视。近几年来对这方面的研究十分活跃,但应用于草甘膦母液的处理至今还未见有报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了解决氧化法处理草甘膦母液对草甘膦的降解不完全的问题,提供了一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺。该方法具有处理成本低,氧化剂清洁、低廉、易得、有机物降解更完全的优点。

[0008] 为解决以上技术问题,本发明所提供的技术方案如下:

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,其特征在于:先加热草甘膦母液到

110 ~ 120℃, 进入反应器, 反应器内设置有催化触媒及加热电炉, 反应温度为 200 ~ 300℃, 反应压力为 5 ~ 9Mpa, 母液与空气的液空比为 1 : 120 ~ 200(g/l), 反应时间为 5 ~ 15min, 然后结晶分离, 得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0009] 所述的结晶分离, 是指经反应器流出的汽液混合物进入第一冷凝器, 冷凝液温度为 100 ~ 105℃, 经旋液分离, 液相冷却至 25℃, 结晶 1 ~ 12 小时, 过滤得到磷酸盐、焦磷酸盐等的混合物; 气相进入第二冷凝器, 冷凝温度为 45 ~ 50℃, 冷凝液主要为水, 尾气处理排放。

[0010] 所述的尾气处理, 尾气依次经 3 ~ 5% 稀盐酸吸收、3 ~ 5% 氢氧化钠吸收及活性炭吸附后排放。尾气的主要成份为氮气、氧气等不凝成份, 无氨气等有毒气体。液体主要含氯化钠、磷酸铵、磷酸钠等无机物的溶液。

[0011] 所述的结晶分离步骤后还包括化学除磷处理, 根据专利申请 CN201010284887.3 公布的一种含磷废水的除磷方法, 达到进一步除去有机磷的目的。合并两次冷凝后的液体, 加入次氯酸钙溶液, 搅拌反应 10 ~ 30min, 冷却至 20℃, 静置 1 ~ 24 小时, 过滤, 向滤液中再加入硫酸亚铁, 搅拌 3 ~ 10 min, 静置 1 ~ 12 小时, 过滤。

[0012] 所述的结晶分离步骤后还包括膜分离除氯, 所述的膜为纳滤膜和反渗透膜的组合, 两种膜组合在一起, 使通过膜的透过液的盐含量有较大提高, 且杂质(N、P)含量显著降低, TP、TN 低于 1PPM, 满足氯碱生产对磷、氮的控制要求, 可进入氯碱生产, 未通过纳滤膜的截流液经生化处理达标排放。

[0013] 所述的催化触媒以重量份数计组分包括 1 份钡和 2 ~ 4 份一种或多种稀土金属氧化物。

[0014] 优选地, 所述的催化触媒组分为 1 份钡、2 份氧化锆及 1 份氧化钇。该氧化剂组分对草甘膦的降解效果好。

[0015] 经膜分离处理后的截流液含有机杂质, 盐含量低于 0.1%, COD 低于 1200, 符合生化处理系统进水要求, 进入生化处理系统, 处理后, 达标排放。

[0016] 上述工艺分离得到的固体物为磷酸盐、焦磷酸盐等物质, 是磷肥生产的优质原料。

[0017] 本发明的有益效果表现在:

(1) 由于本发明采用了催化空气氧化法处理草甘膦母液, 并针对草甘膦母液的特点, 得出一套适用于草甘膦母液的优化的工艺条件, 与现有的氧化法相比, 有机物降解更完全, 且原料清洁、易得, 处理成本低廉, 适宜工业化应用。

[0018] (2) 由于本发明采用了二次冷凝的结晶分离技术, 使催化空气氧化后产生的大量水蒸汽进入第二冷凝器被冷凝, 而大部份含磷成份则在第一冷凝器被冷凝, 提高了磷酸盐的浓度, 实现结晶分离出磷酸盐等, 避免了大部分水的汽化—冷凝—汽化—冷凝的工艺迂回, 造成能耗高的问题。

[0019] (3) 由于本发明采用 1 份钡、2 份氧化锆及 1 份氧化钇作为催化触媒组分, 针对草甘膦母液的氧化效果最理想, 有机物降解更完全。

[0020] (4) 由于本发明采用催化空气氧化和化学除磷相结合的方法, 使磷酸盐得到充分利用, 资源化方案更加可行。

[0021] (5) 由于本发明采用催化空气氧化和膜分离除氯结合的方法, 对母液中的氯化钠进行资源化回收利用, 解决了现有技术中因氯化钠而产生的大量固体废物的处理造成生产

成本提高及污染环境的问题。

[0022] (6) 由于本发明采用纳滤膜和返渗透膜的组合方法除氯,两种膜组合在一起,通过膜的透过液的盐含量有较大提高,且杂质(N、P)含量显著降低,TP、TN 低于 1PPM,满足氯碱生产对磷、氮的控制要求,可进入氯碱生产,未通过纳滤膜的截流液经生化处理达标排放。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施方式对本发明的实质性内容作进一步详细的描述。

[0024] 实施例 1

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,工艺步骤为:

草甘膦母液 500Kg,用泵运输,结换热器加热到 114℃,平均速度 65ml/min 进入反应器,反应器内设置有催化触媒及加热电炉,反应器内温度控制在 290 ~ 300℃。同时,压缩空气通入反应器中,母液与空气的液空比为 1:200(g/L),反应压力为 5Mpa,母液进入反应器后,平均反应时间 6.5 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应,生成 N₂、NH₃、CO₂、H₃PO₅ 等。然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0025] 上述的结晶分离采用常规技术。

[0026] 实施例 2

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,工艺步骤为:

草甘膦母液 500K,用泵运输,结换热器加热到 110℃,平均速度 55ml/min 进入反应器,反应器内设置带有 1 份钨、2 份氧化锆及 1 份氧化钨的催化触媒及加热电炉,反应器内温度控制在 260 ~ 270℃。同时,压缩空气通入反应器中,母液与空气的液空比为 1:120(g/L),反应压力为 6Mpa,母液进入反应器后,平均反应时间 5 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应,生成 N₂、NH₃、CO₂、H₃PO₅ 等。然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0027] 上述的结晶分离采用常规技术。

[0028] 实施例 3

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,工艺步骤为:

草甘膦母液 500K,用泵运输,结换热器加热到 120℃,平均速度 55ml/min 进入反应器,反应器内设置带有 1 份钨、2 份氧化锆及 1 份氧化钨的催化触媒及加热电炉,反应器内温度控制在 250 ~ 260℃。同时,压缩空气通入反应器中,母液与空气的液空比为 1:150(g/L),反应压力为 7Mpa,母液进入反应器后,平均反应时间 15 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应,生成 N₂、NH₃、CO₂、H₃PO₅ 等。然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0029] 结晶分离工序为:从氧化反应器中流出的汽液混合物进入第一冷凝器,冷凝液温度为 100 ~ 101℃,经旋液分离,液相冷却至 25℃,冷凝液 165 Kg,转入结晶釜,结晶 12 小时,得结晶 14.5Kg,离心分离为过滤磷酸盐、焦磷酸盐等的混合物。气相进入第二冷凝器,冷凝温度为 45 ~ 47℃,得冷凝液 334.6 Kg,尾气处理后排放。

[0030] 实施例 4

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,工艺步骤为:

草甘膦母液 500K,用泵运输,结换热器加热到 112℃,平均速度 60ml/min 进入反应

器,反应器内设置带有 1 份钨和 2 份氧化钨的催化触媒及加热电炉,反应器内温度控制在 200 ~ 210℃。同时,压缩空气通入反应器中,母液与空气的液空比为 1 :160 (g/L),反应压力为 8Mpa,母液进入反应器后,平均反应时间 10 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应,生成 N_2 、 NH_3 、 CO_2 、 H_3PO_5 等。然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0031] 结晶分离工序为:从氧化反应器中流出的汽液混合物进入第一冷凝器,冷凝液温度为 101 ~ 102℃,经旋液分离,液相冷却至 25℃,冷凝液 168 Kg,转入结晶釜,结晶 1 小时,得结晶 14.1Kg,离心分离为过滤磷酸盐、焦磷酸盐等的混合物。气相进入第二冷凝器,冷凝温度为 48 ~ 50℃,得冷凝液 331.6 Kg,尾气处理后排放。

[0032] 所述的尾气处理,尾气依次经 3 ~ 5% 稀盐酸吸收、3 ~ 5% 氢氧化钠吸收及活性炭吸附后排放。

[0033] 实施例 5

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,工艺步骤为:

草甘膦母液 500K,用泵运输,结换热器加热到 115℃,平均速度 58ml/min 进入反应器,反应器内设置带有 1 份钨和 2 份氧化钨的催化触媒及加热电炉,反应器内温度控制在 220 ~ 230℃。同时,压缩空气通入反应器中,母液与空气的液空比为 1 :180 (g/L),反应压力为 9Mpa,母液进入反应器后,平均反应时间 8 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应,生成 N_2 、 NH_3 、 CO_2 、 H_3PO_5 等。然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0034] 结晶分离工序为:从氧化反应器中流出的汽液混合物进入第一冷凝器,冷凝液温度为 102 ~ 103℃,经旋液分离,液相冷却至 25℃,冷凝液 166 Kg,转入结晶釜,结晶 12 小时,得结晶 14.2Kg,离心分离为过滤磷酸盐、焦磷酸盐等的混合物。气相进入第二冷凝器,冷凝温度为 47 ~ 48℃,得冷凝液 334.6Kg,尾气处理后排放。

[0035] 所述的尾气处理,尾气依次经 3 ~ 5% 稀盐酸吸收、3 ~ 5% 氢氧化钠吸收及活性炭吸附后排放。

[0036] 化学除磷处理工序为:结晶分离的第二冷凝液 334.6 Kg 与分离结晶后的液体 166Kg 合并,加入含有效氯 8.3% 的漂液,用量以氯比磷的摩尔比为 1 :1,搅拌反应 15 分钟,冷却至 20℃,静置 10 小时,过滤得滤饼 2.5Kg,其主要成份为磷酸钙。滤液加入硫酸亚铁,硫酸亚铁的用量为除去过量氯,搅拌 5 分钟,静置 5 小时,过滤,得滤饼 0.3Kg,其主要成份为磷酸铁。

[0037] 实施例 6

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,工艺步骤为:

草甘膦母液 500K,用泵运输,结换热器加热到 120℃,平均速度 56ml/min 进入反应器,反应器内设置带有 1 份钨和 1 份氧化钨的催化触媒及加热电炉,反应器内温度控制在 240 ~ 250℃。同时,反应压力为 5Mpa,母液进入反应器后,母液与空气的液空比为 1 :200 (g/L),母液进入反应器后,平均反应时间 12 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应,生成 N_2 、 NH_3 、 CO_2 、 H_3PO_5 等。然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0038] 结晶分离工序为:从氧化反应器中流出的汽液混合物进入第一冷凝器,冷凝液温

度为 103 ~ 104°C, 经旋液分离, 液相冷却至 25°C, 冷凝液 168 Kg, 转入结晶釜, 结晶 10 小时, 得结晶 15.2Kg, 离心分离为过滤磷酸盐、焦磷酸盐等的混合物。气相进入第二冷凝器, 冷凝温度为 48 ~ 49°C, 得冷凝液 335.2Kg, 尾气处理后排放。

[0039] 所述的尾气处理, 尾气依次经 3 ~ 5% 稀盐酸吸收、3 ~ 5% 氢氧化钠吸收及活性炭吸附后排放。

[0040] 化学除磷处理工序为: 结晶分离的第二冷凝液 335.2 Kg 与分离结晶后的液体 168Kg 合并, 加入含有效氯 8.3% 的漂液, 用量以氯比磷的摩尔比为 3.5:1, 搅拌反应 10 分钟, 冷却至 20°C, 静置 12 小时, 过滤得滤饼 2.5Kg, 其主要成份为磷酸钙。滤液加入硫酸亚铁, 硫酸亚铁的用量为除去过量氯, 搅拌 6 分钟, 静置 5 小时, 过滤, 得滤饼 1.1Kg, 其主要成份为磷酸铁。

[0041] 膜分离除氯工序为: 所用膜为纳滤膜和反渗透膜的组合, 经反渗透膜过滤所得截流液 305 Kg 的氯化钠溶液, 含量为 17.5%, 杂质磷、氮含量均在 1 个 PPM 以下, 满足氯碱生产对磷、氮的控制要求, 进入氯碱生产; 反渗透膜处理得到的透过液 196.2 Kg, 盐含量 0.26%, COD 为 590, 符合生化处理系统进水要求, 进入生化处理系统, 处理后, 达标排放。送入生化处理。

[0042] 实施例 7

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺, 工艺步骤为:

草甘膦母液 500K, 用泵运输, 结换热器加热到 118°C, 平均速度 62ml/min 进入反应器, 反应器内设置带有 1 份钨、1 份氧化锆和 2 份氧化钨的催化触媒及加热电炉, 反应器内温度控制在 250 ~ 260°C。同时, 反应压力为 6Mpa, 母液进入反应器后, 母液与空气的液空比为 1:180 (g/L), 母液进入反应器后, 平均反应时间 6 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应, 生成 N₂、NH₃、CO₂、H₃PO₅ 等。然后结晶分离, 得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0043] 结晶分离工序为: 从氧化反应器中流出的汽液混合物进入第一冷凝器, 冷凝液温度为 104 ~ 105°C, 经旋液分离, 液相冷却至 25°C, 冷凝液 158.6 Kg, 转入结晶釜, 结晶 8 小时, 得结晶 14.8Kg, 离心分离为过滤磷酸盐、焦磷酸盐等的混合物。气相进入第二冷凝器, 冷凝温度为 49 ~ 50°C, 得冷凝液 336.2Kg, 尾气处理后排放。

[0044] 所述的尾气处理, 尾气依次经 3 ~ 5% 稀盐酸吸收、3 ~ 5% 氢氧化钠吸收及活性炭吸附后排放。

[0045] 化学除磷处理工序为: 结晶分离的第二冷凝液 336.2 Kg 与分离结晶后的液体 158.6Kg 合并, 加入含有效氯 8.3% 的漂液, 用量以氯比磷的摩尔比为 2:1, 搅拌反应 8 分钟, 冷却至 20°C, 静置 24 小时, 过滤得滤饼 2.5Kg, 其主要成份为磷酸钙。滤液加入硫酸亚铁, 硫酸亚铁的用量为除去过量氯, 搅拌 10 分钟, 静置 5 小时, 过滤, 得滤饼 0.6Kg, 其主要成份为磷酸铁。

[0046] 膜分离除氯工序为: 所用膜为纳滤膜和反渗透膜的组合, 经反渗透膜过滤所得截流液 303Kg 的氯化钠溶液, 含量为 17.5%, 杂质磷、氮含量均在 1 个 PPM 以下, 满足氯碱生产对磷、氮的控制要求, 进入氯碱生产; 反渗透膜处理得到的透过液 198.2 Kg, 盐含量 0.25%, COD 为 580, 符合生化处理系统进水要求, 进入生化处理系统, 处理后, 达标排放。送入生化处理。

[0047] 实施例 8

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,工艺步骤为:

草甘膦母液 500K,用泵运输,结换热器加热到 116℃,平均速度 66ml/min 进入反应器,反应器内设置带有 1 份钨、2 份氧化锆和 1 份氧化钨的催化触媒及加热电炉,反应器内温度控制在 260 ~ 270℃。同时,压缩空气通入反应器中,母液与空气的液空比为 1 :150(g/L),反应压力为 7Mpa,母液进入反应器后,平均反应时间 7 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应,生成 N₂、NH₃、CO₂、H₃PO₅ 等。然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0048] 结晶分离工序为:从氧化反应器中流出的汽液混合物进入第一冷凝器,冷凝液温度为 104 ~ 105℃,经旋液分离,液相冷却至 25℃,冷凝液 152.6 Kg,转入结晶釜,结晶 6 小时,得结晶 14.8Kg,离心分离为过滤磷酸盐、焦磷酸盐等的混合物。气相进入第二冷凝器,冷凝温度为 49 ~ 50℃,得冷凝液 338.5Kg,尾气处理后排放。

[0049] 所述的尾气处理,尾气依次经 3 ~ 5% 稀盐酸吸收、3 ~ 5% 氢氧化钠吸收及活性炭吸附后排放。

[0050] 化学除磷处理工序为:结晶分离的第二冷凝液 338.5Kg 与分离结晶后的液体 152.6Kg 合并,加入含有效氯 8.3% 的漂液,用量以氯比磷的摩尔比为 3 :1,搅拌反应 12 分钟,冷却至 20℃,静置 15 小时,过滤得滤饼 2.5Kg,其主要成份为磷酸钙。滤液加入硫酸亚铁,硫酸亚铁的用量为除去过量氯,搅拌 3 分钟,静置 10 小时,过滤,得滤饼 0.9Kg,其主要成份为磷酸铁。

[0051] 膜分离除氯工序为:所用膜为纳滤膜和返渗透膜的组合,经反渗透膜过滤所得截流液 305Kg 的氯化钠溶液,含量为 18.1%,杂质磷、氮含量均在 1 个 PPM 以下,满足氯碱生产对磷、氮的控制要求,进入氯碱生产;反渗透膜处理得到的透过液 196.1 Kg,盐含量 0.28%,COD 为 670,符合生化处理系统进水要求,进入生化处理系统,处理后,达标排放。送入生化处理。

[0052] 实施例 9

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,工艺步骤为:

草甘膦母液 500K,用泵运输,结换热器加热到 115℃,平均速度 58ml/min 进入反应器,反应器内设置带有 1 份钨、2 份氧化锆和 1 份氧化钨的催化触媒及加热电炉,反应器内温度控制在 270 ~ 280℃。同时,压缩空气通入反应器中,母液与空气的液空比为 1 :160(g/L),反应压力为 8Mpa,母液进入反应器后,平均反应时间 9 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应,生成 N₂、NH₃、CO₂、H₃PO₅ 等。然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0053] 结晶分离工序为:从氧化反应器中流出的汽液混合物进入第一冷凝器,冷凝液温度为 103 ~ 104℃,经旋液分离,液相冷却至 25℃,冷凝液 152.6 Kg,转入结晶釜,结晶 4 小时,得结晶 14.8Kg,离心分离为过滤磷酸盐、焦磷酸盐等的混合物。气相进入第二冷凝器,冷凝温度为 49 ~ 50℃,得冷凝液 338.5Kg,尾气处理后排放。

[0054] 所述的尾气处理,尾气依次经 3 ~ 5% 稀盐酸吸收、3 ~ 5% 氢氧化钠吸收及活性炭吸附后排放。

[0055] 化学除磷处理工序为:结晶分离的第二冷凝液 338.5Kg 与分离结晶后的液体

152.6Kg 合并,加入含有效氯 8.3% 的漂液,用量以氯比磷的摩尔比为 3:1,搅拌反应 12 分钟,冷却至 20℃,静置 15 小时,过滤得滤饼 2.5Kg,其主要成份为磷酸钙。滤液加入硫酸亚铁,硫酸亚铁的用量为除去过量氯,搅拌 3 分钟,静置 10 小时,过滤,得滤饼 0.9Kg,其主要成份为磷酸铁。

[0056] 膜分离除氯工序为:所用膜为纳滤膜和返渗透膜的组合,经反渗透膜过滤所得截流液 305Kg 的氯化钠溶液,含量为 17.8%,杂质磷、氮含量均在 1 个 PPM 以下,满足氯碱生产对磷、氮的控制要求,进入氯碱生产;反渗透膜处理得到的透过液 194.2 Kg,盐含量 0.28%,COD 为 620,符合生化处理系统进水要求,进入生化处理系统,处理后,达标排放。送入生化处理。

[0057] 实施例 10

一种催化空气氧化法处理草甘膦母液的工艺,工艺步骤为:

草甘膦母液 500K,用泵运输,结换热器加热到 115℃,平均速度 58ml/min 进入反应器,反应器内设置带有 1 份钨、2 份氧化锆和 1 份氧化钨的催化触媒及加热电炉,反应器内温度控制在 270 ~ 280℃。同时,压缩空气通入反应器中,母液与空气的液空比为 1:160(g/L),反应压力为 9Mpa,母液进入反应器后,平均反应时间 9 分钟。在氧化剂作用下进行较为复杂的裂解与氧化反应,生成 N₂、NH₃、CO₂、H₃PO₅ 等。然后结晶分离,得到磷酸盐和氨盐无机化合物可回收利用。

[0058] 结晶分离工序为:从氧化反应器中流出的汽液混合物进入第一冷凝器,冷凝液温度为 103 ~ 104℃,经旋液分离,液相冷却至 25℃,冷凝液 152.6 Kg,转入结晶釜,结晶 12 小时,得结晶 14.8Kg,离心分离为过滤磷酸盐、焦磷酸盐等的混合物。气相进入第二冷凝器,冷凝温度为 49 ~ 50℃,得冷凝液 338.5Kg,尾气处理后排放。

[0059] 所述的尾气处理,尾气依次经 3 ~ 5% 稀盐酸吸收、3 ~ 5% 氢氧化钠吸收及活性炭吸附后排放。

[0060] 膜分离除氯工序为:所用膜为纳滤膜和返渗透膜的组合,经反渗透膜过滤所得截流液 325Kg 的氯化钠溶液,含量为 18.9%,杂质磷、氮含量均在 1 个 PPM 以下,满足氯碱生产对磷、氮的控制要求,进入氯碱生产;反渗透膜处理得到的透过液 194.2Kg,盐含量 0.28%,COD 为 620,符合生化处理系统进水要求,进入生化处理系统,处理后,达标排放。送入生化处理。