



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101863579 A

(43) 申请公布日 2010.10.20

(21) 申请号 201010204667.5

(22) 申请日 2010.06.18

(71) 申请人 安徽华星化工股份有限公司

地址 238251 安徽省和县乌江镇安徽华星化工股份有限公司

(72) 发明人 谢平 刘元声 谢永清 张明
申毅 项正宇 林友军

(51) Int. Cl.

C02F 9/10 (2006.01)

C01D 3/04 (2006.01)

C07C 229/16 (2006.01)

C07C 227/02 (2006.01)

C02F 1/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

亚氨基二乙酸含盐废水处理技术

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种亚氨基二乙酸废水的处理技术,是将亚氨基二乙酸溶液进行分离,分离出固体亚氨基二乙酸用于缩合工序生产双甘膦。同时对亚氨基二乙酸母液进行多效蒸发,使氯化钠含量达到过饱和状态,经过结晶和分离,得到氯化钠,离心母液返回酸化工序;蒸发装置产生的冷凝水可用作离子膜烧碱生产化盐工序的工艺水。既大幅度降低废水排放量,又使草甘膦产品收率明显提高,提升了草甘膦的清洁生产水平。

1. 一种亚氨基二乙酸含盐废水的处理方法,其特征在于,对 PH 值为 1-4 的亚氨基二乙酸母液进行多效蒸发,结晶分离,提取出高纯度的氯化钠。
2. 根据权利要求 1 所述方法,其特征在于,对亚氨基二乙酸母液进行多效蒸发时,一效蒸发温度 130℃ -160℃,二效蒸发温度为 80-120℃,母液结晶的温度为 50-80℃。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述方法,其特征在于,在二效蒸发时,向二效蒸发的分离室添加一定量的酸,使蒸发液的 PH 值为 0.1-0.4。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述方法,其特征在于,蒸发过程中选用大流量的轴流泵,母液的蒸发过程中强制循环次数为每小时 100-200 次。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述方法,其特征在于,蒸发装置的加热室、轴流泵、管道等的材质选用钛钼镍合金、钛钡合金。
6. 根据权利要求 4 所述方法,其特征在于,向二效蒸发分离室添加的酸为盐酸。

亚氨基二乙酸含盐废水处理技术

技术领域

[0001] 本发明涉及农药废水处理工艺,尤其涉及一种 IDA(亚氨基二乙酸)法生产草甘膦中间体亚氨基二乙酸的含盐废水处理技术。

背景技术

[0002] 草甘膦 [Glyphosate, N-(膦酰基甲基)-甘氨酸] 是一种高效广谱灭生性除草剂,因其具有良好的内吸传导性能,对多种深根恶性杂草均有非常好的防治效果,是通过溶解杂草的叶枝茎表面蜡质层,药效迅速进入植物传导系统产生作用,使杂草枯竭死亡。近年来其销售量增长速度喜人,而且随着耐草甘膦酸转基因作物的逐渐推广,它的应用范围进一步扩大,现已成为世界上销量最大和增长速度最快的除草剂品种之一。草甘膦的生产方法有很多种,主要有甘氨酸法和 IDA 法,国内厂家普遍采用以二乙醇胺为起始原料的 IDA 法生产草甘膦。

[0003] IDA 法草甘膦生产企业,其关键中间体双甘膦生产工艺大多采用传统生产技术,亚氨基二乙酸生产过程中产生的大量氯化钠,直接带到缩合工序,降低了缩合工序产品收率;大量的盐和有用物质没有得到有效的回收和利用,并导致双甘膦废水处理成本较高。目前大家都在研究双甘膦废水处理技术,申请专利也较多,如公开号为 CN1422275A、CN1837105A 专利申请文件中描述了将废水中的氯化钠回收利用,但没对废水的双甘膦回收,浪费很大。而 CN101041527A 专利申请文件描述了回收了废水中的双甘膦,但未对废水进行处理。CN10138266A 专利申请文件虽对双甘膦和氯化钠均回收利用了,但其废水成份复杂,处理工艺难,达不到废水处理预期效果,且双甘膦的收率低。现有文献报道的 IDA 法草甘膦废水处理技术都是对双甘膦的废水进行处理,没有涉及对亚氨基二乙酸生产工序中的废水进行处理,而导致下一步双甘膦的合成反应中杂质较多,影响双甘膦的收率,且将过多的杂质带到下一工序中,造成双甘膦的废水更难处理。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种亚氨基二乙酸废水的处理技术,将亚氨基二乙酸溶液进行分离,分离出固体亚氨基二乙酸用于缩合工序生产双甘膦。同时对亚氨基二乙酸母液进行多效蒸发,使氯化钠含量达到过饱和状态,经过结晶和分离,得到氯化钠,离心母液返回酸化工序;蒸发装置产生的冷凝水可用作离子膜烧碱生产化盐工序的工艺水。既大幅度降低废水排放量,又使草甘膦产品收率明显提高,提升了草甘膦的清洁生产水平。

[0005] 本发明是通过以下技术方案来实现的:

[0006] (1) 二乙醇胺经过脱氢、酸化得到在亚氨基二乙酸,在酸化工序通过控制亚氨基二乙酸溶液的 PH 值,使 PH 值在 1-4 范围之内,然后冷却、结晶、分离,得到纯度较高的亚氨基二乙酸。

[0007] (2) 对 (1) 分离后的亚氨基二乙酸母液采用多效蒸发工艺(多效蒸发就本领域公知的蒸发工艺),其中一效蒸发温度 130℃ -160℃,并使液相温度达到 110℃ -130℃;

[0008] 在二效蒸发时,为防止亚氨基二乙酸的析出,向二效蒸发的分离室添加一定量的酸,将蒸发液的PH值控制在0.1-0.4之间;

[0009] 二效蒸发温度为80-120℃,并使液相温度达到60-90℃。

[0010] 蒸发过程中选用大流量的轴流泵,使母液在蒸发过程中强制循环次数为每小时100-200次,以防止氯化钠在加热室、分离室以及管道内壁结垢。

[0011] 一效、二效蒸发的加热室、轴流泵、管道等的材质选用钛钼镍合金、钛钼合金及其复合材料中的一种。

[0012] (3) 亚氨基二乙酸母液经二效蒸发后,亚氨基二乙酸含量提高,并使氯化钠达到饱和状态,在50-80℃时将母液结晶、分离,得到氯化钠。氯化钠经预处理技术和膜过滤装置以及一系列的精制技术,除去盐水中的有机物等杂质,使过滤后的盐水符合离子膜烧碱生产要求。

[0013] (4) 亚氨基二乙酸母液经二效蒸发分离出氯化钠后的母液再返回到(1)的酸化工序中。

具体实施方式

[0014] 下面用实施例的形式详细阐述了本发明的技术方案和效果,但本发明并不限于以下实施例。

[0015] 例1、将1000KG的二乙醇胺脱氢、酸化得到亚氨基二乙酸,经过冷却结晶,分离出1254KG亚氨基二乙酸。将分离出高纯度的亚氨基二乙酸与甲醛、亚磷酸等进行缩合反应,结晶分离得双甘膦。双甘膦产品收率从87.9%,提高到95.1%。分离双甘膦后的母液重回到缩合反应工序中来,循环套用次数达十次。

[0016] 分离后的亚氨基二乙酸母液中含有26%氯化钠,亚氨基二乙酸含量为6%,采用二效蒸发工艺,其中一效蒸发温度144℃;在二效蒸发时,为防止亚氨基二乙酸析出,需向二效蒸发的分离室添加一定量的盐酸,将蒸发液的PH值控制在0.3左右,二效蒸发温度为98℃。母液经二效蒸发后,其中亚氨基二乙酸含量达到30%,已有部分氯化钠析出。母液在60-70℃结晶、分离后,得到962KG纯度为96%的氯化钠。

[0017] 例2、根据例1的步骤,分离出亚氨基二乙酸后的母液量约为4108kg,其中亚氨基二乙酸量约为5%,氯化钠含量约为27%,进行二效蒸发,分离出981kg纯度为97%的氯化钠。

[0018] 例3、本发明与现有技术工艺数据对比

[0019]

指标	本发明工艺	现有技术工艺
二乙醇胺(t/t,以双甘膦计)	0.560	0.596

指标	本发明工艺	现有技术工艺
氯化钠的回收量 (t/t, 以双甘磷计)	0.679	0
废水排放量 (t/t, 以双甘磷计)	0.91	6.4
双甘磷产品收率	95.1%	87.9%